mit kochendem Wasser von harnsaurem Ammoniak befreite Probe, mit kaustischer Kalilauge angerieben, Ammoniak entwickelt; von der Gegenwart des Cystin, wenn die mit kaustischem Ammoniak digerirte Probe an dieses einen Stoff abgiebt, der beim Verdampfen des Ammoniaks in sechsseitigen Tafeln krystallisirt: von der Gegenwart des Cholesterin (im Gallenblasenstein des Menschen), des Gallenbraun (im Gallenblasenstein des Rindes), der Haare, der vegetabilischen Faser, überzeugt man sich bei einiger Uebung durch die innere Structur und Färbung der Concretion.

Auf die angegebene Weise kann man die Qualität des Steines bald und mit wenigen Hülfsmitteln erfahren. Kennt man überdiess den Ursprung der Concretion, so wird dadurch die Untersuchung in gewissen Beziehungen erleichtert. Man weiss, dass die Harnsäure und ihre Verbindungen nur in Nieren-, Blasen- und Gichtconcretionen vorkommen, dass die Erdphosphate in Darm- und Blasenconcretionen, dieselben und der kohlensaure Kalk sehr häufige und gewöhnliche Bestandtheile der Concretionen des Gehirns, der Nase, der Speicheldrüsen sind, das dagegen oxalsaure Kalkerde fast aussschliesslich in Blasensteinen, und Cholesterin, Gallenpigment und Gallenharz nur in Gallensteinen gefunden werden.

V. Forensische Analyse,

sharehowing a real Physic horsely, here Wicklished geometry Distriked

oder

Gerichtlich - chemische Ausmittelung der chemischen Gifte.

§ 108. Die chemische Ausmittelung der Gifte bildet einen der wichtigsten Zweige der gerichtlichen Chemie und erfordert in der Ausführung von Seiten des chemischen Inquirenten neben der grössten Gewisshaftigkeit auch die grösste Genauigkeit und Umsicht, indem das Resultat der chemischen Untersuchung, besonders in affirmativen Fällen, den wichtigsten Einfluss auf die richterliche Entscheidung ausübt. Das Untersuchungsverfahren selbst unterscheidet sich von dem im 2ten Abschnitte beschriebenen darin, dass vorzugsweise eine besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt auf die Ermittelung solcher Stoffe und Verbindungen verwandt wird, welche als directe Gifte anerkannt sind, während die übrigen nur insofern näher berücksichtigt werden, als sich im Verlaufe der Untersuchung ihre Gegenwart auf eine besonders auffallende Weise kund giebt. Zuweilen sind auch besondere Indicationen vorhanden, welche auf den einzuschlagenden Gang der Untersuchung influiren, obgleich die Gesetzgebung verbietet, in Criminalfallen darauf Rücksicht zu nehmen.

Die chemischen Gebilde, welche wegen ihrer intensiven Wirkung auf den lebenden Organismus vorzugsweise zu den Giften gerechnet werden, und demnächst Gegenstände gerichtlich-chemischer Erforschut g werden können, sind folgende:

Metalloide.

§ 109. Unter den Metalloiden (Th. I. S. 18) ist es der Phosphor allein, welcher hier in Betracht kommen kann, und zwar 1) im Zustande der Reinheit, 2) in Auslösung, endlich 3) im Zustande der

mechanischen Vermengung mit organischen Materien.

Reiner Phosphor. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, gewöhnlich in cylindrischen Stücken von der Dicke eines Gänsekiels oder darüber, farblos oder schwach gelblich und durchscheinend, oder oberflächlich undurchsichtig und weiss oder roth, je nachdem er kürzere oder längere Zeit unter Wasser bei Ausschluss oder bei Zutritt des Lichts aufbewahrt gewesen ist. Er besitzt einen ausgezeichnet knoblauchartigen Geruch, schmilzt, unter Wasser erhitzt, bei einer Temperatur von 43° zu einer durchsichtigen ölähnlichen Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur ausserhalb des Wassers dem Zutritte der Lust blosgestellt, umgiebt er sich mit einem weissen Rauch, welcher im Dunkel mit grünlichem Lichte leuchtet, und verwandelt sich endlich in einen dicken sauren Syrup, welcher ein Gemeng von phosphoriger und Phosphorsäure ist. Wird eine grössere Quantität Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur an die Luft hingestellt, so tritt sehr leicht Selbstentzundung ein und der Phosphor verbrennt dann rasch mit glänzendem Lichte und Ausstossung eines dicken weissen Rauches zu Phosphorsäure, stets bleibt aber dabei eine gewisse Quanfitat einer rothen Substanz zurück, welche Phosphoroxyd ist. - Es wird nicht schwer sein, den Phosphor an dem oben mitgetheilten Verhalten zu erkennen, wenn er in Substanz zur Untersuchung vorliegt.

Aufgelöster Phosphor. Der Phosphor ist in Wasser unlöslich; doch enthält das Wasser, worin Phosphor längere Zeit aufbewahrt worden, immer Spuren von phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff, von welchem letzterer der eigenthümliche phosphorige Geruch, welchen solches Wasser darbietet, herrührt; ebenso wird auch die salpetersaure Silberlösung dadurch allmälig geschwärzt. - Weingeist, besonders sehr wasserarmer, ebenso Aether und Essigsäure, lösen geringe Quantitäten von Phosphor auf, welcher beim Zusatz von Wasser in Gestalt eines weissen Pulvers daraus wider abgeschieden wir. Diese Lösungen besitzen in ausgezeichnetem Grad den Geruch nach Phosphor, leuchten im Finstern, und fällen die salpetersaure Silberoxydlösung Anfangs gelblich-weiss, dann braunroth und endlich schwarz. - Fette, fette und ätherische Oele lösen den Phosphor noch reichlicher als Weingeist und Aether, riechen dann nach Phosphor, hauchen an der Luft weisse Dämpfe aus und zersetzen die salpetersaure Silberoxydlösung in ähnlicher Weise wie im Vorhergehenden angegeben.

Phosphor in organischen Gemengen. Häufig wird eine Mischung von in Wasser geschmolzenem Phosphor mit Mehl als Rattengist benutzt, und es sind bereits Beispiele von absiehtlicher Ver-

giftung mittelst solchen Phosphorteiges vorgekommen. Solche phosphorhaltige Gemische riechen gewöhnlich nach Phosphor, und hauchen, an die Lust gebracht, weisse Dämpse aus, welche im Finstern leuchten. Sie nehmen, mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd abgerieben. allmälig eine rothe, dann braune und endlich schwarze Farbe an. Mit destillirtem Wasser abgerieben und in einem spitzigen, conischen Glase absetzen gelassen, lagert sich gewöhnlich grobes Phosphorpulver am Boden des Gefässes ab, welches leicht an den leuchtenden Puncten erkannt wird, wenn man etwas von dem untersten Bodensatze im Finstern auf ein heisses Blech ausbreitet. Diese Erscheinung lässt sich dann noch deutlich beobachten, wenn der Phosphor dem Gewichte nach nur 1000 vom Ganzen beträgt. Wird der Bodensatz mit Schwefelalkohol geschüttelt, so löst dieser den Phosphor auf. Giesst man die Lösung in eine Schaale, worin sich etwas Wasser befindet, bedeckt das Ganze mit einer tubulirten Glocke, deren Tubus geöffnet bleibt, und lässt ruhig stehen; so verdampft das Lösungsmittel und der Phosphor scheidet sich in kleinen Krystallen ab, welche in dem Wasser untersinken. Endlich besitzen solche Gemische gewöhnlich auch eine starke saure Reaction, in Folge der bereits vorgeschrittenen Oxydation.

Haloide.

Zu den Haloiden (Th. I. S. 356), welche in chemisch-gerichtlicher Beziehung in Betracht kommen, gehören das Chlor, Brom und Jod, und zwar ersteres in reiner, aufgelöster und gemengter Form und im Zustande der Verbindung mit alkalischen Basen, die beiden letzten in reiner, aufgelöster und gemengter Form und im Zustande der Verbindung mit Metallen.

Chlor.

§ 110. Reines Chlor Das reine Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur luftförmig, von grünlich-gelber Farbe, unangenehmem Geschmack, und ganz eigenthümlichem höchst verletzendem Geruche. Vegetabilische Farben, wie z. B. Lackmus, Indigo, werden dadurch gebleicht. Ein mit Stärkekleister bestrichener Papierstreifen, wird dadurch weder gelb noch blau gefärbt. Ein Papierstreifen, welcher mit einem Gemenge von Stärkekleister und etwas wenigem Jodkalium überstrichen ist, wird dadurch blau.

Gelöstes Chlor. Das Wasser nimmt dem Gewichte nach ungefähr 1/3 Proc. oder sein doppeltes Volum Chlor auf, erhält dadurch Farbe, Geschmack und Geruch des Gases, und wirkt dann ebenfalls bleichend auf vegetabilische Farben. Vom Sonnenlichte wird das Chlorwasser entfärbt, der Geruch nach Chlor verschwindet, und die Flüssigkeit enthält nun eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff, daher Lackmuspapier dadurch nicht mehr gebleicht, sondern dauernd geröthet wird. Silberlösung wird von Chlorwasser sowohl vor als nach der Einwirkung des Lichtes in dicken weissen Flocken gefällt, welche in Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak aber sehr leicht löslich sind. Ein blankes Silberblech wird beim Eintauchen in Chlorwasser geschwärzt, in Folge eines entstehenden dünnen Ueberzuges von Silber-

chlorür, welcher durch Aetzammoniak leicht wieder hinweggenommen werden kann. Gegen Stärkepapier und gegen jodkaliumhaltiges Stärkepapier verhält es sich ganz wie im Vorhergehenden angegeben. — Verdünntes Chlorwasser zeigt ganz dasselbe Verhalten, wie gesättigtes, nur treten die Reactionen natürlicher Weise minder intensiv hervor.

Chlor in organischen Gemengen. Bei der schnellen und kräftigen zerstörenden Einwirkung welche das Chlor auf alle organischen Stoffe ausübt, und wedurch es selbst in Chlorwasserstoff umgewandelt wird, können Gemenge von organischen Substanzen, z. B. Speisebrei zu dem Chlor zugemischt worden ist, bei der Untersuchung keine der oben beschriebenen, das freie Chlor characterisirenden Reactionen mehr darbieten, es sei denn dass die Menge desselben sehr überwiegend gewesen wäre. Jedenfalls wird aber ein solches Gemenge sauer reagiren und man wird auf geeignetem Wege die Anwesenheit von freier Salzsäure darin nachweisen können.

Chloralkalien. Die sogenanten Chloralkalien (Th. I. S. 431) müssen in zweifacher Beziehung zu den reizenden Giften gerechnet werden, nämlich bezüglich des Alkali's, welches darin niemals vollkommen neutralisirt ist, und bezüglich des Chlors, welches auch die

schwächsten Säuren daraus entbinden.

Die Chloralkalien kommen vor entweder in krümelig-pulveriger Form, oder in wässeriger Lösung, besitzen einen eigenthümlichen schweissähnlichen Geruch und alkalisch-scharfen Geschmack, sie bräunen Curcumepapier, stellen die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers wieder her und bleichen es dann; mit jodkaliumhaltigen Stärkekleister überstrichenes Papier wird dadurch gebläuet; zugesetzte Säuren entwickeln Chlor, welches sich leicht durch den Geruch erkennen lässt; eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird dadurch Anfangs weiss, dann gelb und endlich braun gefällt (vgl. § 127).

Brom.

§ 111. Reines Brom. Das reine Brom stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr dünne, schwere Flüssigkeit dar, von braunrother, fast schwarzer Farbe bei auffallendem, und von hyacynthrother Farbe bei durchfallendem Lichte, ist äusserst leicht verdampfbar und erfüllt den leeren Theil des Gefässes, worin es sich befindet, mit einem gelbrothen Dampfe. Der Geschmack ist sehr scharf, brennend, zusammenschrumpfend und widrig, der Geruch äusserst verletzend, dem des Chlors ähnlich. Auf die Haut gebracht, veranlasst es eine gelbe, dann braune Färbung, welche nur langsam verschwindet, gleichzeitig bewirkt es heftiges Jucken und Entzündung. Mit Stärkekleister bestrichenes Papier wird, in Bromdampf gehalten, gelb; die blaue Lackmusfarbe wird gebleicht.

Aufgelöstes Brom. Das Wasser löst 1/34 seines Gewichtes Brom auf; die Lösung ist gelbroth, riecht wie Brom, schmeckt sehr herb, nicht sauer, bleicht Lackmuspapier, färbt Stärkepapier gelb, fällt die salpetersaure Silberoxydlösung schwach gelblich-weiss; der Niederschlag ist in sehr vielem Aetzammoniak löslich. Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, wird die wässerige Bromlösung entfärbt, indem

das Brom sich in dem Schwefelkohlenstoff löst, welcher nun als eine mehr oder weniger dunkelrothe Flüssigkeit sich am Boden sammelt.

Brom in organischen Gemengen. Das Brom wirkt auf organische Stoffe auf ähnliche Weise wie Chlor zersetzend ein, nur minder schnell, daher es auch in Gemengen von organischen Substanzen auch nach längerer Zeit durch den Geruch und an der Farbe erkennbar ist. Wo aber dieses nicht mehr möglich ist, man aber nichts desto weniger das Vorhandengewesensein desselben zu argwöhnen Ursache hat, so muss man Behufs der Aufsuchung folgendermaassen verfahren.

Man verdünnt das Gemenge, wenn es consistent ist, mit rectificirtem Weingeist, seiht es dann durch Leinwand und laugt den Rückstand auf dem Seihetuche noch 1 - 2mal mit einer angemessenen Menge Weingeist aus. Die gesammte geistige Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, der Weingeist verdunstet oder abdestillirt, das Uebrigbleibende endlich mit Aetzkalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf vollends eingetrocknet und in einem eisernen Tiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt. Der Glührückstand wird nun Bromkalium enthalten, wenn in dem also behandelten Gemenge ursprünglich Brom vorhanden gewesen war. Es wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockene verdunstet, die trockene Masse mit gleichviel fein gepulvertem Manganhyperoxyd gemengt, das Gemeng in einem kleinen Destillirapparat mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, erhitzt und das Gasentwickelungsrohr unter wenigem Wasser geleitet. - Bei Anwesenheit von Brom wird ein orangegelbes Gas entwickelt, welches sich in dem vorgeschlagenen Wasser zu einer rothgelben Flüssigkeit löst, welche die oben bemerkten Reactionen darbietet.

Brommetalle. Die Brommetalle, sogenannten bromwasserstoffsauren Salze, sind meistens in Wasser löslich; die Lösung wird durch Bleioxydlösung und Quecksilberoxydullösung weiss, durch Silberoxydlösung schwachgelblich-weiss gefällt, der Silberniederschlag ist in vie lem Aetzammoniak löslich. Wird etwas von einem Brommetalle mit Manganhyperoxyd gemengt und das Gemenge in einer Probîrröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so wird Brom in orangeroth gefärbten Dämpfen entwickelt. - Als einen Körper, welcher Gegenstand chemisch-gerichtlicher Forschung werden kann, ist von Orfila das Bromkalium aufgenommen. Es ist weiss, in stark glanzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln krystallisirt, verknistert und schmilzt in der Hitze ohne sich zu zersetzen, ist in Wasser leicht löslich, die Lösung schmeckt stechend bitter, bringt in Quecksilberoxydullösung und Bleioxydlösung weisse Niederschläge, welche in vielem Wasser unlöslich sind, hervor, in Silberoxydlösung einen schwachgelblich-weissen Niederschlag, welcher durch viel Aetzammoniakslüssigkeit gelöst wird. Durch Chlorwasser wird sie gelb gefärbt; solche Mischung färbt dann Stärkepapier gelb. Wird ein wenig Bromkalium mit Manganhyperoxyd gemengt und das Gemenge in einer Glasröhre mit cencentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so entwickeln sich orangeroth gefärbte Bromdämpfe.

Soll Bromkalium in einem Gemenge von organischen Sub-

stanzen aufgesucht werden, so wird das Gemenge mit rectificirtem Weingeist ausgezogen, der durchgeseihte weingeistige Auszug verdunstet, der Rückstand mit Aetzkali bis zur starkalkalischen Reaktion versetzt, die Mischuug eingetrocknet und geglüht; der Glührückstand wird mit Weingeist ausgezogen, die Lösung abermals verdunstet, der nunmehrige Rückstand mit feingepulvertem Manganhyperoxyd gemengt und in einem kleinen Destillirapparat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Bei Vorhandensein von Bromkalium werden orangerothe Dämpfe entwickelt, welche sich in dem vorgeschlagenem Wasser mit gelber Farbe lösen. Aether mit solchem Wasser geschüttelt, nimmt das Brom daraus auf und schwimmt nun als eine gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasser.

Jod

§ 112. Reines Jod. Das reine Jod erscheint gewöhnlich als schwarzgraue, metallisch-glänzende, dem Graphit ähnliche Blättchen, welche nur durch ganz dünne Theile das Licht mit rother Farbe hindurch lassen, färbt die Haut, Papier, Kork u. s. w. vorübergehend braun; die Flecken werden durch Stärkelösung blau, durch Alkali gebleicht. Das Jod riecht eigenthümlich, dem Chlor ähnlich, schmeckt sehr herb und scharf; schmilzt beim Erhitzen und verwande't sich in prächtig violblaue Dämpfe, welche an kalte Körper sich wieder zu starrem Jod condensiren. Stärkepapier wird vom Joddampf lebhaft

gebläuet, Lackmuspapier nicht entfärbt.

Gelöstes Jod. Das Jod ist in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich, eben so auch in Lösungen von Jodkalium und Jodwasserstoff. Die einfache wässerige Lösung, welche nur 17000 Jod enthält, ist bräunlich gelb, die übrigen, je nach dem Jodgehalt, mehr oder weniger dunkelbraun, und werden bei grosser Concentration durch Wasser getrübt. Schwefelkohlenstoff nimmt aus den Jodlösungen das Jod auf und färbt sich mehr oder weniger intensiv amethystroth. Stärkekleister wird durch Jodlösung blau gefärbt. Durch ätzende Alkalien wird die Jodlösung entfärbt. Die Flüssigkeit bringt nun in Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd einen gelben, von Quecksilberoxydul einen dunkelgrünen, von Quecksilberoxyd einen rothen, und von Silberoxyd einen gelblich-weissen Niederschlag hervor. Der Silberniederschlag wird durch vieles Aetzammoniak nur sehr unbedeutend gelöst. Wird der Bleiniederschlag mit feingepulvertem Manganhyperoxyd gemengt, das Gemenge dann in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so werden violette Joddämpfe entwickelt, und ein im obern Theile der Probirröhre gehaltener Streifen mit Stärkekleister überstrichenen Papiers wird blau.

Jod in organischen Gemengen. Jod wird durch organische Substanzen nur sehr langsam in Jodwasserstoff verwandelt, so dass auch nach sehr langer Zeit die Gegenwart von freiem Jod in solchem Gemenge, zu den solches zugesetzt worden war, nachgewiesen werden kann, wofern das Gemenge nicht etwa längere Zeit unverschlossen gewesen ist, in welchem Falle das freie Jod sich leicht verflüchtigt

haben könnte, jedoch immer mit Hinterlassung einer bemerklichen Menge von Jodwasserstoff. Wenn freies Jod vorhanden ist, so wird es meistens schon durch den Geruch und an der eigenthümlichen braunen Färbung des Gemenges erkannt werden können; Weingeist damit digerirt, wird sich braun, und Schwefelkohlenstoff violett färben; beide Flüssigkeiten werden, mit Stärkekleister geschüttelt, diesen mehr

oder weniger blau farben.

Lässt sich auf diesem Wege nichts von Jod entdecken, sei es nun, dass dessen Menge zu gering, oder nichts mehr davon in frejem Zustande vorhanden sei, so wird, Behufs genauerer Nachforschung, das fragliche Gemenge zu wiederholten Malen mit Weingeist ausgezogen. (Wenn das Gemeng durch sehr viel Wasser verdünnt ist, so muss es vorher durch Verdunstung in einer tubulirten Retorte mit Vorlage concentrirt werden, das hierbei gewonnene Destillat aber für sich geprüft, indem man es mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt, bis zur Trockne verdunstet, dann mit Manganhyperoxyd mengt, in einem Probircylinder mit Schwefelsäure übergiesst, und erhitzt). Die filtrirten weingeistigen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand in einem kleinen Destillirapparat mit feingepülvertem Manganhyperoxyd dann weiter erhitzt - wenn Jodwasserstoff, in Folge früher vorhanden gewesenen freien Jods, zugegen ist, so entstehen violett gefärbte Dämpfe und ein im obern Theile des Apparats gehaltener Streifen gestärkten Papiers färbt sich blau. Auf diese Weise entgeht man jeder Täuschung durch etwa vorhandenes Jodkalium,

Wenn das Material, worin man Jod aufsucht, ein Organismus ist, z. B. eine Seepflanze oder ein Seethier, oder ein unmittelbares organisches Erzeugniss, z. B. Leberthran, so muss es in Vermengung mit einem Uebermaass von Aetzkali eingeäschert werden. Der Rückstand wird hierauf mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und mit dem Rückstand die obige Prüfung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure vorgenommen. Oder man löst den Rückstand nach dem Verdunsten des Weingeistes in wenigem Wasser auf, setzt etw.s Stärkekleister zu und dann tropfenweise gutes Chlorwasser. Bei Gegenwart von Jod entsteht zu irgend einem Zeitpunct eine blaue Färbung, welche durch weitern Zusatz von Chlor wieder verschwindet, daher man von vorn herein ein Uebermaass des letztern sorgfaltig

vermeiden muss.

Jodmetalle. Unter den Jodmetallen ist besonders das Jodkalium, als ein in der Arzneikunde und in der Technick angewandtes Präparat, welches zu Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung werden kann. Das reine Jodkalium ist farblos, in weissen, bald durchsichtigen, bald trüben Würfeln, verlängerten Würfeln, Trichtern und Oktaedern krystallisirt, schmilzt in Rothglühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen, perlartig glänzenden Masse. Es zersliesst in feuchter Luft, löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Erkältung. Die Auslösung ist farb- und geruchlos, schmeckt bitter, wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure braun, ebenso durch Chlorwasser, letztere Färbung verschwindet aber durch weitern Zusatz des Reagens. Ist die Lösung vorher mit Stärkekleister ver-

Duflos Apothekerbuch, II.

mischt worden, so wird sie beim Zusatz des einen oder des andern der genannten Körper blau. Die Jodkaliumlösung wird ferner noch durch salpetersaures Bleioxyd gelb, durch Quecksilberoxydul gelblich grün, durch Quecksilberoxyd roth, durch Platinchlorid amaranthroth, durch Silberoxyd gelblich weiss gefällt; der Silberniederschlag wird durch sehr viel Ammoniak nur unbedeutend gelöst. Wird eine sehr geringe Menge Jodkalium mit Manganhyperoxyd gemengt, das Gemenge in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so werden violette Dämpfe entwickelt, und ein im obern Theil des Cylinders gehaltener, mit Stärke überstrichener Papierstreifen wird blau. Dieser letztere Versuch giebt auch mit jedem andern Jodmetall, gleichviel ob dasselbe in Wasser löslich ist oder nicht, ein gleiches Resultat, und kann auch mit der kleinsten Menge desselben so angestellt werden, dass man die Probe mit feingepulvertem Manganhyperoxyd und geschmolzenem saurem schwefelsauren Kali mengt und das Gemenge nun trocken in einem möglichst engen Probirröhrchen erhitzt.

Wenn die Anwesenheit des Jodkaliums in organischen Gemengen, z. B. in Arzneimischungen, in Speisebrei, Urin, Blut, aufgesucht werden soll, so geschieht diess am besten auf die Art, dass man den fraglichen Körper mit einer angemessenen Menge Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, das Gemisch eintrocknet, den Rückstand glüht, dann mit Weingeist auszieht, die weingeistige Lösung von Neuem verdunstet und nun mit diesem Rückstande die obigen Proben entweder auf nassem oder auf trockenem Wege anstellt. Wenn die Masse des zu prüfenden Körpers sehr gross ist und darin auch sehr kleine Mengen von Jodkalium ermittelt werden sollen, so kann man, um das beschwerliche Einäschern solcher grossen Masse zu umgehen, diese vorher mit Weingeist wiederholt ausziehen, den weingeistigen Auszug abdestilliren und den Rückstand nun mit Aetzkali alkalisch machen, eintrocknen, einäschern, u. s. w.

Sauren.

S 113. Von den Körpern, welche man in der Chemie mit dem Namen Säuren bezeichnet, üben mehrere in Folge ihrer intensiven chemischen Wirksamkeit eine sehr nahe übereinstimmende zerstörende Wirkung auf den lebenden Körper aus, wenn sie demselben entweder in concentrirter Form oder auch verdünnt in irgend einer erheblichen Quantität beigebracht werden, und gehören in dieser Beziehung zu den scharfen Giften, deren Ermittelung nicht selten zum Gegenstand gerichtlich-chemischer Forschung wird. Diese sind: Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronsäure, Essigsäure. Die vier erstern von diesen Säuren werden auch Mineralsäuren, in Bezug auf ihren Ursprung, die vier letztern aber in gleicher Beziehung Pflanzensäuren genannt.

Die Mineralsäuren erscheinen gewöhnlich flüssig, verflüchtigen sich beim Erhitzen im Platintiegel vollständig unter Verbreitung dicker saurer Dämpfe, ertheilen einer grossen Menge Wassers die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, und bewirken beim Zusammenbringen mit Alkalien starkes Aufbrausen. Die Pflanzensäuren sind, mit Ausnahme der gewöhnlich flüssigen Essigsäure, krystallisirt, farb- und geruchlos, werden beim Erhitzen im Platintiegel zerstört mit Hinterlassung einer porösen Kohle, mit Ausnahme jedoch der Kleesäure, welche ohne Rückstand verbrennt, unter Entwickelung eines brennbaren Gases; sie sind in Weingeist und Wasser leicht löslich, die Auflösung röthet stark Lackmus und braust mit kohlensauren Alkalien auf.

Schwefelsäure.

§ 114. Die concentrirte oder unverdünnte Schwefelsäure stellt eine schwere Flüssigkeit von öliger Consistenz dar, ist farblos oder durch hineingefallene organische Theile mehr oder weniger bräunlich gefärbt, geruchlos oder von mehr oder weniger stechendem Geruche, bewirkt starke Erwärmung beim Eingiessen in Wasser und verleiht einer grossen Menge des letztern einen sauern Geschmack und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, dagegen wird die blaue Farbe der Indigsolution dadurch nicht verändert. Organische Körper, besonders Zucker, werden davon geschwärzt, mit Weingeist zu gleichen Theilen erhitzt, veranlasst sie die Entwickelung eines angenehmen Aethergeruches. Mit Kupferfeile erhitzt, wird ein farbloses Gas (schwefelige Säure) von eigenthümlich stechendem Geruche entwickelt, und ein im obern Theile der Proberöhre gehaltener Streifen Papiers, welcher mit einem Gemisch aus Stärkekleister und Jodsäure überstrichen

ist, färbt sich blau.

Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure lässt Indigsolution ebenfalls unverändert, entwickelt aber beim Kochen mit metallischem Kupfer keine schwefelige Säure; wird aber das Kochen eine Zeitlang fortgesetzt, so geht das Wasser fort und es tritt endlich die Gasentwickelung ebenfalls ein; Zucker damit in Berührung gebracht, wird nicht geschwärzt; bringt man aber etwas davon auf eine weisse Untertasse, legt ein Körnchen Zucker hinein und bedeckt nun mit der Tasse ein Gefäss, worin Wasser in fortdauerndem Sieden erhalten wird, so trocknet endlich die Flüssigkeit ein und der Zucker schwärzt sich. Ein aufgelöstes Barytsalz verursacht auch in der verdünntesten Schwefelsäure einen weissen Niederschlag; dieser ist schwefelsaurer Baryt und wird weder durch Wasser noch durch Salpetersäure gelöst. Wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen, so lässt sich aus seinem Gewicht die Menge der vorhandengewesenen Schwefelsäure leicht berechnen. Man dividirt zu diesen Behufe das Gewicht entweder durch 2,909 oder 2,38: der Quotient drückt im ersten Falle die Gewichtsmenge der vorhanden gewesenen reinen, und im zweiten Falle die Gewichtsmenge der vorhanden gewesenen Menge concentrirter Schwefelsäure aus. Wird der trockene Niederschlag mit seinem gleichen Gewichte verwitterter reiner Borsäure (Borsäurehydrat) gemengt, und das Gemeng in einer 5 - 6 Zoll langen. engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhre geglüht, während des in der obern Oeffnung der Röhre ein Streifen mit jodsäurehaltigem Stärkekleister überzogenen Papiers gehalten wird, so färbt sich letzterer violett.

Schwefelsäure in organischen Gemengen. Schon eine kleine Menge Schwefelsäure, wenn sie organischen Gemengen beigemischt sich befindet, verleiht diesen eine merkliche saure Reaction, welche sich durch starke Röthung des Lackmuspapiers, Aufbrausen beim Zusammenbringen mit kohlensauren Alkalien und starke Corrosion von damit in Berührung gebrachtem metallischen Eisen kund giebt, weil aber diese Reactionen auch anderen Säuren eigenthümlich sind, so verfährt man, um die Schwefelsäure in specie zu erkennen, fol-

gendermaassen:

Man verdünnt einen aliquoten Theil des Gemenges, wenn es nicht schon an und für sich dünnflüssig ist, in einer Porcellanschaale mit destillirtem Wasser, erhitzt die Mischung über der Weingeistlampe oder im Sandbade bis zum Sieden, und setzt nun unter stetem Umrühren, gebrannte Magnesia in kleinen Portionen zu, bis alle saure Reaction auf Lackmus verschwunden. Man giesse hierauf das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lasse alles Flüssige abfliessen und süsse den Rückstand auf dem Seihetuche noch einige Male mit heissem destillirten Wasser aus. Die vereinigten wässerigen Abkochungen werden nun bis zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand in einer offenen flachen Schaale von Eisenblech allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, und dabei so lange unter Umrühren mit einem eisernen Spatel erhalten, als noch Dämpfe entweichen. Der erkaltete Rückstand wird wiederholt mit destillirtem Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden filtrirt, das Filtrat wird mit reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauern Reaction versetzt, und nun mit Chlorbaryumlösung gefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt; er wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht, gewogen und aus dem Gewichte durch Division mit 2,909 der Schwefelsäuregehalt berechnet. Will man sich überzeugen, ob diese Schwefelsäure ganz oder nur zum Theil als freie Schwefelsäure in dem Gemenge enthalten gewesen, so hat man nur nöthig, den Gehalt der vom Schwerspathniederschlage abfiltrirten sauern Flüssigkeit an Magnesia zu bestimmen, wo sich dann ergeben wird, ob diese der gefundenen Schwefelsäuremenge entspricht. Beträgt der Magnesiagehalt erheblich weniger, so war ein Theil der Schwefelsäure in gebundenem Zustande in dem Gemenge ursprünglich enthalten gewesen. Die Bestimmung des Magnesiagehaltes geschieht aber auf die Weise, dass man die saure Flüssigkeit in einer Silber- oder Platinschaale bis zum Sieden erhitzt, behutsam aufgelöstes kohlensaures Natron bis zur merklichen alkalischen Reaction zufügt, dann filtrirt, den Inhalt des Filters mit kochendem Wasser aussüsst, trocknet, dann sammt dem Filtrum in einem tarirten ofinen Platintiegel glüht und endlich das Gewicht bestimmt. Durch Multiplication dieses letztern mit 1,94 findet man die entsprechende Menge reiner Schwefelsäure. - Damit diese Berechnungen volle Gültigkeit haben, ist es natürlicherweise nothwendig, dass man sich die Ueberzeugung verschaffe, dass das fragliche Gemenge nicht an und für sich schon schwefelsaure Magnesia enthalte. Solche Ueberzeugung wird aber bald erlangt, wenn man nach oder vor, einen aliquoten von dem Gemenge für sich in einem irdenen Tiegel einäschert, den Rückstand dann auskocht und die Flüssigkeit nach vorgängigem Ansäuern mit Salpetersäure, zuerst mittelst salpetersauren Baryts, dann mittelst kohlensauren, und endlich mittels phosphorsauren Ammoniaks prüft.

Zur Ermittelung sehr geringer Quantitäten von Schwefelsäure schreibt Orfila*) vor, den fraglichen Körper mit destillirtem Wasser auszukochen, die filtrirte Abkochung durch Verdunsten zu concentriren, nach dem Erkalten abermals zu filtriren, das Filtrat mit dem 3 - 4fachem Volum Aether zu schütteln und, nach geschehener Absonderung die ätherische Flüssigkeit von der Wässerigkeit zu trennen. Die ätherische Flüssigkeit soll hierauf in freier Luft zum Verdunsten hingestellt werden, wodann die mittelst Baryts und metallischen Kupfers erkennbare Schwefelsäure zurückbleibt. Orfila will auf diese Weise jede Täuschung durch ein etwa vorhandenes saures schwefelsaures Salz beseitigen. Jedenfalls hat aber Orfila hier nur die sauer reagirenden (im chemischen Sinne aber neutralen) schwefelsauren Metalloder Thonerdsalze meinen wollen, denn die doppeltschweselsauren Alkalien, welche schon durch Wasser so leicht in neutrale Salze und freie Säure zersetzt werden, sind aus eben diesem Grunde in Bezug auf ihre Wirkung auf den Organismus, wohl der freien Schwefelsäure gleich zu setzen, daher eine solche Unterscheidung überslüssig. Ueberdiess treten sie auch wirklich freie Säure an den Aether ab. Was aber die sauer reagirenden Metallsalze anlangt, z. B. schwefelsaures Eisen-, Kupfer- und Zinkoxyd, so würde hier die Schwefelsäure als Gift ohne diess in den Hintergrund treten. Jedenfalls ist aber die Behandlung mit Aether sehr zweckmässig, wo es sich um die Ermittelung von freier Schwefelsäure in solchen Substanzen handelt, welche von Natur solche sauer reagirende und durch Magnesia mindestens theilweise zersetzbare schwefelsaure Salze enthalten, wie z. B. viele gefärbte und gebeitzte Stoffe.

Sulpetersiture.

§ 115. Die concentrirte oder wenig wasserhaltige Salpetersäure ist eine farblose oder durch salpeterige Säure mehr oder weniger gelb oder gelblich gefärbte, rauchende oder auch nicht rauchende Flüssigkeit, je nach der grösseren oder geringeren Concentration, von eigenthümlichem Geruche und stark ätzendem Geschmacke. Eine kleine Menge davon ertheilt schon einer grossen Quantität Wasser die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Metallisches Kupfer damit erwärmt, wird rasch aufgelöst, und der leere Theil des Gefässes, worin die Auflösung vor sich geht, erfüllt sich mit einem orangegelben Dunst. Indigosolution damit erwärmt, wird entfärbt. Thierisches Gewebe, z. B. die Oberhaut, die Nägel, Federkielspähne, werden damit in Berührung safrangelb. Eisenoxydullösung wird caffebraun, und wird darauf zu der Mischung concentrirte Schwefelsäure bis zum 5 — 7fachen Volum zugesetzt, so nimmt das Gemenge eine violette oder rosenrothe Farbe an. Alkalische Basen damit neutrali-

^{*)} Traité de Toxicologie (4ème edit.) I S. 114.

sirt, liefern durch Eintrocknen einen salzigen Rückstand, welcher mit einer glühenden Kohle in Berührung ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der letztern veranlasst, und es bleibt nach dem Verbrennen ein alkalischer Rückstand auf der Kohle zurück.

Mit Wasser stark verdünnte Salpetersäure. Auch mit solcher Säure können die meisten der eben bemerkten Reactionen hervorgebracht werden, wenn man sie vorher concentrirt, indem aus einem kleinen Destillirapparat etwa 9/10 oder darüber abdestillirt und nun mit dem Rückstand in dem Retörtchen die Prüfung mit dem metallischen Kupler, dem Federkielspahn und dem Eisenoxydulsalz, welche für die Salpetersäure ausschliesslich charakteristisch sind, anstellt. Auch in dem Destillat wird sich etwas Salpetersäure vorfinden, wenn die Ursache der sauern Reaction der Flüssigkeit Salpetersäure war. Man neutralisirt das Destillat mit kohlensaurem Natron, lässt die neutrale Flüssigkeit vollständig verdunsten und kann nun auch mit diesem Rückstande sämmtliche eben genannten Proben anstellen.

Man mengt etwas davon mit Kupferfeile und saurem schwefelsaurem Kali, schüttet das Gemenge in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre und erhitzt es über der Weingeistlampe — der leere Raum in der Röhre wird sich mit orangegelben Dämpfen füllen. Verbindet man die Proberöhre mit einer zweischenklichen Gasleitungsröhre, deren äusserer Schenkel in einer Eisenoxydullösung ausmündet, so färbt sich diese durch Absorption des Stickoxydgases braun.

Man bringt etwas von dem Salz auf einem Uhrglase mit Eisenoxydullösung zusammen und setzt concentrirte Schwefelsäure zu — bei Vorhandensein von Salpetersäure farbt sich das Gemisch roth oder violett.

Man übergiesst auf einem flachen Porcellangefässe etwas von dem Salze mit Chlorwasserstoffsäure, legt einen Federkielspahn hinein und lässt bei gelinder Wärme eintrocknen — der Spahn wird sich gelb färben.

Salpetersäure in organischen Gemengen. Das sauer reagirende Gemeng wird mit destillirtem Wasser verdünnt, wenn es sehr consistent sein sollte, darauf kohlensaurer Kalk, welchen man mit Wasser zu einer dünnen Milch gerührt hat, unter Umrühren zugesetzt, bis alle saure Reaction verschwunden, worauf man das Gemisch bis zum Sieden erhitzt und durchseiht. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge werden filtrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, abermals filtrirt und nun mit kohlensaurem Kali gefällt. Die vom abgeschiedenen kohlensauren Kalk durch abermalige Filtration getrennte wässerige Flüssigkeit wird endlich langsam verdunsten gelassen. Wenn die Menge der vorhanden gewesenen Salpetersäure nicht sehr klein war, so wird man jetzt schon leicht erkennbare prismatische Salpeterkrystalle wahrnehmen und ausserdem mit dem Salze selbst die oben beschriebenen Prüfungen ausführen können. — Wenn das ursprüngliche Gemenge eine sehr kleisterige Beschaffenheit besitzt, so muss es nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalk unmittelbar mit Weingeist behandelt werden.

Das Verfahren, welches Orfila zur Ermittelung der Salpetersäure in organischen Substanzen einschlägt, ist weit umständlicher als das Vorhergehende, aber darum nicht genauer. Die fraglichen Körper werden mit kaltem destiflirten Wasser wiederholt ausgelaugt, dann bis zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wird mit kaustischem Kali neutralisirt, concentrirt und nun mit salpetersäurefreier Schwefelsäure in einem kleinem Destillations - Apparat destillirt. Das Destillat wird hierauf auf Salpetersäure geprüft. - Wenn dieser Versuch ohne Erfolg geblieben, so sollen die beim Auslaugen mit Wasser zurückgebliebenen Theile mit Wasser, wozu kaustisches Kali zugesetzt worden, ausgekocht werden, die filtrirte Abkochung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, concentrirt und hierauf in vorhergehender Weise mit einem weitern Zusatze von Schwefelsäure destillirt. Wenn bei einer präsumirten Vergiftung durch Salpetersäure und erfolgtem Tode auch dieser Versuch negativ ausgefallen, so sollen die Eingeweide, der Urin u. s. w. mit zweifach kohlensaurem Natron behandelt, das Filtrat dann eine Stunde hindurch der Wirkung eines Stromes Clorgases unterworfen, die Mischung abermals filtrirt, eingetrocknet und der Rückstand endlich mit Schwefelsäure destillirt werden. - Ich glaube nicht, weder dass bei einem Gift wie die Salpetersäure eine solche Behandlungsweise gerechtfertigt ist, noch dass sie eine erhebliche grössere Genauigkeit einschliesst, als das oben Vorgeschlagene mit Anwendung kohlensauren Kalks und Weingeistes. Sie steht dieser letztern vielmehr noch darin nach, dass sie keine Unterscheidung nur gebunden vorhandener Salpetersäure gestattet.

Chlorwasserstoffsilure.

§ 116. Die concentrirte oder wenig verdünnte Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) ist eine farblose oder durch fremde Stoffe, besonders Eisenchlorid, mehr oder weniger gelb oder gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft einen weissen Rauch ausstösst, von eigenthümlichem stechenden Geruch und sehr saurem Geschmack, röthet sehr stark Lackmus und veranlasst, mit kohlensauren Alkalien zusammengebracht, heftiges Aufbrausen. Sie entfärbt nicht die Indigsolution, entwickelt mit metallischem Kupfer zusammengebracht kein gefärbtes Gas, veranlasst beim Zusammenbringen mit braunem und rothem Bleihyperoxyd (Mennige), ebenso mit Manganhyperoxyd die Entwickelung von Chlor, welches sowohl durch den Geruch, als auch durch das Geblautwerden eines darüber gehaltenen, mit einem Gemenge aus Stärkekleister und etwas Jodkalium überstrichenen Papierstreifens erkennbar ist. Wird ein mit reinem Aetzammoniak befeuchteter Glasstab nah über der Oberfläche einer solchen sauren Flüssigkeit gehalten, so bildet sich um den Glasstab herum ein sichtbarer weisser Dunst, taucht man darauf den Stab in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, leicht aber beim Zusatz von Aetzammoniak.

Die mit Wasser stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure raucht nicht an der Luft, ist ohne Geruch, entfärbt nicht die Indigsolution, auch nicht beim Erwärmen damit, und färbt eine Mischung aus Stärkekleister und einem Tropfen Jodkaliumlösung nicht blau. Beides findet aber sogleich statt, wenn man zu der Flüssigkeit etwas braunes Bleihyperoxyd zusetzt und dann nach einer ganz kurzen Weile klar abgiesst. Wenn die Menge der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure äusserst gering ist, z. B. 1-2 Tropfen officineller Säure auf eine Unze Wasser, so wird zwar die Indigsolution sogleich nicht entfärbt, aber die Reaction auf jodkaliumhaltigem Stärkekleister tritt ebenfalls sogleich ein. Weder Chlornatriumlösung allein, noch ein Gemisch von dieser mit Essig zeigte eine ähnliche Erscheinung.

Chlorwasserstoffsäure in organischen Gemengen. Die Ermittelung der freien Chlorwasserstoffsäure in solchen Gemengen geschieht am kürzesten auf die Art, dass man das flüssige oder halbflüssige Gemenge in einer tubulirten Retorte, deren Hals bis tief in die Wölbung einer mit einer erkaltenden Mischung umgebenen Vorlage reicht, im Chlorcalciumbade abdestillirt und das Destillat nun mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd prüft. Bei Gegenwart auch der kleinsten Spur von Chlorwasserstoffsäure in diesem Destillate entsteht beim Zusatze der Silberlösung eine weisse Trübung oder ein weisser käsiger Niederschlag. Ein Zusatz von freier Salpetersäure hellt die Mischung nicht auf, wohl aber Aetzammoniak. Wird zu etwas, von dem Destillate ein wenig braunes Bleihyperoxyd zugesetzt, die Mischung dann absetzen gelässen und hierauf etwas davon zu einem Gemische aus Stärkekleister und wenigem Jodkalium zugefügt, so färbt sich das Gemisch blau.

Bei geringen Mengen von Chlorwasserstoffsäure und verhältnissmässig viel organischem Gewebe kann ungeachtet der stark sauern Reaction des Gemenges die Chlorwasserstoffsäure so hartnäckig zurückgehalten werden, dass es nicht gelingt eine Spur davon in dem Destillate zu entdecken. Löst man jedoch in dem syrupigen Rückstande so viel chlorfreies salpetersaures Natron auf, als derselbe aufnehmen kann, und destillirt von Neuem, so erhält man ein salzsäurehaltiges Destillat. Schwefelsaures Natron konnte nicht mit demselben Erfolge angewandt werden, und schwefelsaure Magnesia, gab auch ein salzsäurehaltiges Destillat, wenn keine freie Salzsäure, wohl aber Chlornatrium yorhanden war.

Phosphorsäure.

§ 117. Die concentrirteste Phosphorsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, farb- und geruchlose glasartige feuchte Masse, oder eine zähe syrupige Flüssigkeit von stark saurem, aber nicht ätzendem Geschmack. Bei vollkommener Reinheit wird sie durch fortgesetztes Erhitzen in einer offenen Retorte vollständig verflüchtigt, mit Kohlenpulver gemengt bis zum Rothglühen erhitzt, liefert sie Phosphor.

Die mit Wasser verdünnte Phosphorsäure ist eine wasserklare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von angenehm saurem Geschmack, Lackmus stark röthend und mit kohlensauren Alkalien stark außtrausend, entfärbt nicht die Indigosolution, entwickelt mit Kupferspähnen gekocht kein Gas, färbt thierisches Gewebe nicht gelb und jodkaliumhaltigen Stärkekleister nicht blau, auch nicht nach dem Zusatze von Bleihyperoxyd. Kalkwasser, in Uebermaass zugesetzt, bringt damit einen weissen, durch Essigsäure auflöslichen Niederschlag hervor, ammoniakalische Silberoxydlösung verursacht einen weissen Niederschlag, welcher sowohl durch freie Salpetersäure, als auch durch Aetzammoniak leicht aufgelöst wird. Essigsaures Bleioxyd wird dadurch weiss gefällt, der Niederschlag vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, schmilzt, wird aber nicht reducirt, sondern erstarrt beim Erschlessen.

kalten zu einem krystallisirten vielflächigen Korne.

Mit organischen Substanzen vermengte freie Phosphorsäure kann diesen durch Ausziehen mit Weingeist entzogen werden. Der filtrirte weingeistige Auszug giebt beim Zusatz einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalk einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk. Um aus diesem die Phosphorsäure in leicht erkennbarer Form abzusondern, lässt man ihn ablagern, süsst ihn durch wiederholtes Auf- und Abgiessen von destillirtem Wasser gut aus und digerirt ihn endlich mit einer kleinen Menge mit wenigem Wasser verdünnter Schwefelsäure. Wird diese Mischung nach einiger Zeit mit Weingeist digerirt, so löst dieser die Phosphorsäure auf und schlägt den schwefelsauren Kalk nieder. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit der 6 - 10fachen Wassermenge und lässt den Weingeist verdunsten. Die wässerige Flüssigkeit wird mit reinem kohlensaurem Natron neutralisirt, abermals filtrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd und einer ammoniakalischen Bittersalzlösung geprüft. Das erstere Reagens giebt einen eigelben, das zweite einen weissen Niederschlag.

Klee- oder Oxalsiture.

§ 118. Die Kleesäure des Handels erscheint in wasserhellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen von stark saurem Geschmack. In einem kleinen Probirkolben erhitzt, schmelzen die Krystalle, verlieren Wasser und ein Theil der Säure verdampft und lagert sich in krystallinischen Nadel im oberen Theile des Gefässes ab, ein anderer Theil wird zersetzt unter Entwickelung eines entzündlichen Gases; es bleibt, wenn die Säure rein war, endlich nichts kohliges zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, wird diese dadurch nicht geschwärzt, aber unter Aufbrausen ein Gemisch aus Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, welches letztere sich entzünden lässt und mit blauer Flamme verbrennt, entwickelt. Vom Wasser, besonders heissem, wird die Kleesäure leicht gelöst, etwas minder leicht vom Weingeist.

Die in Wasser gelöste Kleesäure trübt nicht die Auflösung des salpetersauren Baryts und auch nicht die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, oder entstehen ja Niederschläge, so werden diese durch ein Uebermaass der sauren Flüssigkeit leicht wieder zum Verschwinden gebracht. Kalksalze werden auch in der grössten Verdünnung weiss getrübt, die Trübung aber weder durch einen Ueberschuss

der sauren Flüssigkeit, noch auch durch Essigsäure verschwinden gemacht. Lässt man die Auflösung verdunsten und eintrocknen, und steigert nun die Erhitzung des Rückstandes bis zum Glühen, so bleibt nichts zurück. Wären aber die im Vorhergehenden erwähnten Reactionen nicht durch Kleesäure sondern durch saures kleesaures Kali hervorgebracht worden, so würde ein weisser alkalischer Rückstand zurückbleiben. Lässt man die saure Flüssigkeit nur so weit verdunsten, bis sich eine Krystallhaut bildet, und setzt dann Weingeist von 70 Proc. zu, so wird Alles klar aufgelöst, bei Anwesenheit von saurem kleesaurem Kali würde dieses gefällt werden. Wird die nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Kleesäure mit aufgelöstem essigsaurem Kali zusammengebracht, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem kleesaurem Kali, welcher beim Erhitzen auf Platinblech ohne Schwärzung zu kohlensaurem Kali verbrannt.

Die mit organischen Substanzen gemengte Kleesäure kann aus solcher Vermengung durch Weingeist ausgezogen werden. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen. Man verdünnt das Gemenge mit destillirtem Wasser, wenn es viel consistente Theile enthält, seiht es durch und lässt das Durchgeseihte im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten. Dieser Rückstand wird mit Weingeist von 70 Proc. ausgezogen, der weingeistige Auszug filtrirt, der Weingeist zum grössten Theile abdestillirt und dann langsam verdunsten gelassen. Die Kleesäure, wenn sie vorhanden ist, wird in wohl erkenntlichen Krystallen anschiessen; sie werden herausgenommen, zwischen Fliesspapier gelegt, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen, endlich ein Theil davon mit den oben genannten Reagentien geprüft,

um sich von der Identität derselben zu überzeugen. Wenn der Körner worin Oxalsäure aufgesucht v

Wenn der Körper, worin Oxalsäure aufgesucht werden soll, eine ausgebrochene Substanz und dergl. ist, welche erst nach der Anwendung basischer Gegengiste gewonnen worden, so könnte es wohl sein, dass alle Kleesäure durch diese letzteren bereits neutralisirt worden sei, in welchem Falle sie in dem weingeistigen Auszuge nicht übergehen kann. Wenn der angewandt neutralisirende Körper ein Alkali (Kali oder Natron) war, so sindet sich das entstandene kleesaure Alkali in dem vom Weingeiste nicht ausgenommenen Theil des geistigen Auszugs, war es eine alkalische Erde (Kalk oder Magnesia), so ist die neu entstandene Verbindung in dem vom Wasser nicht ausgelösten

Theile des zur Untersuchung gegebenen Körpers enthalten.

Im ersten Falle wird der vom Weingeiste nicht aufgenommene Antheil des wässerigen Auszuges mit destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure stark sauer gemacht, abermals filtrirt; wenn dadurch eine Trübung entstanden sein sollte, darauf mit essigsaurem Kalk ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgesüsst und durch anhaltendes Auskochen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Der alkalische Auszug wird mit reiner Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen, darauf in reinem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die stark nach Schwefelwas-

sertoff riechende Flüssigkeit wird von dem Schwefelblei abfiltrirt und nun langsam verdunsten gelassen. Die Kleesäure, wenn sie vorhanden war, krystallisirt nun in deutlich erkennbaren Krystallen heraus.

Im zweiten Falle müssen die vom Wasser nicht aufgenommenen Substanzen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden, wodurch die oxalsauren Erdsalze, wenn sie vorhanden sind, in die Auflösung übergeführt werden. Die salzsaure Flüssigkeit wird filtrirt, durch Verdunsten etwas eingemengt, darauf mit Aetzammoniak abgestumpst und nun zur ruhigen Ablagerung hingestellt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser sorgfälltig ausgesüsst, darauf mit concentrirtem Essig heiss digerirt, um alle etwa darin enthaltenen phosphorsauren Salze aufzulösen. Die essigsaure Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat nebst Inhalt gut ausgesüsst, das Filtrat endlich mit essigsaurem Kalk gefällt, wenn dadurch eine Fällung hervorgebracht wird. Der gewonnene Niederschlag wird in demselben Filter gesammelt, wodurch die essigsaure Lösung bereits schon einmal filtrirt worden, und worin also der von der Essigsäure nicht aufgenommene Antheil zurückgeblieben ist. Diese vereinigten Niederschläge werden nun nach geschehenem Aussüssen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron ausgekocht u. s. w., wie im Vorhergehenden verfahren.

Saures kleesaures Kali,

§ 119. Orfila erzählt von drei Fällen, in denen das saure kleesaure Kali durch Missgriff zu Vergistungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben, woraus hervorgeht, dass es wohl je zuweilen

Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung sein kann.

Bas saure kleesaure Kali, gewohnlich Sauerkleesalz genannt, ist ein krystallisirtes festes Salz (vgl. Th.I § 411) von sehr saurem Geschmack, in Wasser nur schwierig, in Weingeist von 70 Proc. sehr wenig löslich, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, wird zersetzt und hinterlässt endlich einen weissen Rückstand, welcher nur aus kohlensaurem Kali besteht, wenn das Salz rein war. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, wird durch aufgelöste Kalksalze weiss gefällt, der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich; Silberoxydlösung erzeugt damit einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, welcher auf einem kleinen Porcellanscherben erhitzt unter Zischen und jahlinger Entwickelung eines dicken weissen Rauches zersetzt wird mit Zurücklassung von reinem metallischem Silber.

Soll die An- oder Abwesenheit von Sauerkleesalz in organischen Gemengen ausgemittelt werden, so werden diese zunächst mit heissem destillirtem Wasser erschöpft, der durchgeseihte wässerige Auszug wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit stärkstem Weingeist behandelt, was der Weingeist ungelöst zurückgelassen, wird von Neuem mit Wasser aufgenommen, mit essigsaurem Kalk gefällt, der gesammelte Niederschlag zuerst mit heissem concentrirtem Essig, sodann mit Wasser wohl ausgesüsst und endlich in ähnlicher Weise, wie in § 118 angegeben, durch Auskochen mit kohlensaurem Natron u. s. w. zersetzt und in krystallisirte Kleesaure verdurch Schwelerassesiolers, receipt.

wandelt.

Behufs der Nachweisung des Kali's wird die von dem durch essigsauren Kalk erzeugten Niederschlage abgesonderte Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand in einem irdenen Tiegel eingeäschert, die Asche mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lauge mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdunsten concentrirt, und endlich mit Platinchlorid und Weinsteinsäurelösung geprüft.

Wein- oder Weinsteinsäure.

§ 120. Die Weinsteinsäure ist ein krystallisirter fester Körper, die Krystalle (vgl. Th. I, § 77) sind wasserhell, farb- und geruchlos, schmecken sehr stark sauer, auf Platinblech erhitzt, kommen sie in Fluss, werden schwarz, schäumen auf, es entwickelt sich ein scharfer stechender Dampf, welcher leicht Feuer fängt, und zuletzt bleibt eine schwammige lockere Kohle zurück.

Vom Wasser und Weingeist wird die Weinsteinsäure leicht aufgelöst; die wässerige Auflösung ist farb- und geruchlos, von mehr oder weniger stark saurem Geschmack, je nach der Concentration, bringt in essigsaurer Kalilösung (Liq. Kali acetic.) einen krystallinischen weissen, in Kalkwasser einen pulverig weissen Niederschlag hervor; der letztere Niederschlag ist in einem Ueberschuss der sauren Lösung löslich.

Soll die An- oder Abwesenheit freier Weinsteinsäure in organischen Gemengen nachgewiesen werden, so werden diese, falls sie consistente Theile enthalten, mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen, filtrirt, das Filtrat abermals verdunstet, was übrig geblieben, mit wenig destillirtem Wasser verdünnt und die Auflösung mit einer Auflösung von essigsaurem Kali geprüft — ein krystallinischer Niederschlag, welcher schwierig in Wasser, leicht in Aetzammoniak löslich ist, beim Erhitzen auf Platinblech sich schwärzt und in ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali verwandelt, zeigt unzweideutig das Vorhandensein von Weinsteinsäure an.

Citronsäure.

§ 121. Die reine Citronsäure ist äusserlich der Weinsteinsäure sehr ähnlich, die Krystalle sind gewöhnlich nur etwas weniger wasserhell, auch zeigt sie beim Erhitzen dasselbe Verhalten. Die wässerige Lösung ist ebenfalls farb- und geruchtes, mehr oder weniger sauer, wird durch essigsaure Kalilösung nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Kalkwasser in Uebermaass, wird aber die letztere Lösung erhitzt, so wird sie trübe, beim Erkalten verschwindet die Trübung wieder.

Um in organischen Gemengen die Citronsäure auszumitteln, behandelt man diese zunächst mit Wasser und Weingeist, wie im Vorhergehenden bei der Ausmittelung der Weinsteinsäure näher angegeben ist, nimmt dann den Rückstand vom Verdunsten des weingeistigen Auszuges mit destillirtem Wasser auf und fällt mittelst einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, darauf in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei ab-

filtrirte Flüssigkeit liefert nun beim langsamen Verdunsten reine Krystalle von Citronsäure.

Essigsäure,

§ 122. Die Essigsäure in reinstem Zustande ist eine farblose Flüssigkeit, welche unterhalb + 14° C. blätterig krystallinisch erstarrt; gewöhnlich kommt sie mehr oder weniger wasserhaltig vor und erscheint dann stets flüssig, von mehr oder weniger starkem stechendem eigenthümlichem Geruch und saurem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt verdampft sie ohne Rückstand, der Dampf fängt leicht Feuer und verbrennt mit blassbläulicher Flamme. Sie wird weder durch Kalkwasser in Ueberschuss, noch durch Bleioxydlösung getrübt. Durch reines kohlensaures Kali neutralisirt, und dann abgedampft, bleibt ein weisses, schuppig krystallihisches Salz zurück, welches an der Luft schnell feucht wird, sich in Wasser und Weingeist leicht löst und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen den leicht erkenntlichen Geruch der Essigsäure entwickelt. Wird die mit Kali neutralisirte Flüssigkeit mit einer verdünnten, daher wenig gefärbten Eisenoxydlösung gemengt, so farbt sich die Mischung dunkelroth; salpetersaure Silberoxydlösung wird durch dieselbe neutrale Flüssigkeit in weissen perlmutterglänzenden, krystallinischen platten Nadeln gefällt.

Soll die Anwesenheit der Essigsäure in organischen Gemengen nachgewiesen werden, so werden diese aus einer tubulirten Retorte mit gut abgekühlter Vorlage im Chlorcalciumbade der Destillation so weit als nur irgend möglich, unterworfen. Bei Vorhandengewesensein von Essigsäure reagirt das Destillat sauer, riecht essigähnlich, giebt nach der Neutralisation mit reinem kohlensaurem Kali und nachherigem Verdunsten bis zur Trokene ein zerfliessliches Salz, welches mit concentrirter Schwefelsäure, Eisenoxydlösung und salpetersaurer Silberoxydlösung sich wie oben angegeben verhält. - Will man annähernd die in dem Destillate enthaltene Quantität Essigsäure dem Gewichte nach kennen lernen, so muss die zur Neutralisation nöthige Menge reinen kohlensauren Kali's genau dosirt werden, wo sich dann aus dem Gewichte desselben (a) leicht die Essigsäurequantität (x) berechnen lässt. Es bedürfen nämlich 100 Th. vollkommen trockenes reines kohlensanres Kali genau 741/4 Thl. wasserleere Essigsäure zur Neutra lisation, folglich:

 $100:74,25 = a:x. also x = \frac{74,25 \times a}{100}$

Wenn durch Anwendung alkalischer Mittel (kohlensaures Kali, Magnesia, Kreide), die Säure bereits abgestumpft worden, sich also in dem Destillate keine Essigsäure nachweisen lässst, so wird Behufs der Aufsuchung gebundener Essigsäure, der in der Retorte zurückgebliebene Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Auszug filtrirt, der Weingeist abdestillirt oder verdunstet, der Rückstand mit kaltem reinem Wasser aufgenommen, abermals filtrirt, das Filtrat von Neuem verdunstet, der Rückstand nun in eine Tubulatretorte mit einer angemessenen Menge reiner Phosphorsäure, von derselben Concentration, wie sie in den Officinen vorkommt, übergossen und aus dem Chlorcalciumbade bis nahe zur Trockne abdestillirt. Die Essigsäure, wenn

sie vorhanden ist, destillirt über und kann in dem Destillate, wie oben angegeben, nachgewiesen werden.

Alkalische Gifte.

\$ 123. Die alkalischen Gifte, d. h. die Körper, welche besonders durch ihre kräftige alkalisch-chemische Wirksamkeit zerstörend auf den Organismus einwirken, sind von zweierlei Art, nämlich solche, deren Giftigkeit allein in ihrer alkalischen Wirksamkeit (einfache alkalische Gifte) begründet ist, und solche, welche mit dieser noch eine zweite verbinden (complicirte alkalische Gifte). Zu den alkalischen Giften der ersten Art gehören die säurefreien oder ätzenden, und die kohlensauren oder milden Alkalien, zu den alkalischen Giften der zweiten Art gehören die geschwefelten Alkalien oder sogenannten Schwefellebern und die Chloralkalien oder die sogenannten Bleichsalze. Im Allgemeinen sind diese alkalischen Gifte dadurch characterisirt, dass sie die gelbe Farbe des Curcumepapiers in Braun, die rothe Farbe des gerötheten Lackmuspapiers in Blau, und die blaue Farbe des Veilchenaufgusses in Grün umändern, und zwar entweder dauernd (die ätzenden, kohlensauren und geschwefelten Alkalien) oder vorübergehend (die Chloralkalien). Eine Substanz, welche dieses Verhalten nicht darbietet, enthält daher kein derartiges alkalisches Gift.

Aetzende alkalische Gifte.

§ 124. Zu den ätzenden alkalischen Giften gehören das Kali, Natron, Ammoniak, der Kalk, Baryt und Strontian. Sie sind im Allgemeinen dadurch characterisirt:

a. Sie zeigen die alkalische Reaction auf Pflanzenfarben in höchst

ausgezeichnetem Grade.

b. Sie ertheilen diese auch dem höchst rectificirtem Weingeist, was mit den kohlensauren (milden) Alkalien nicht der Fall ist, weil diese in solchem Weingeiste nicht löslich sind.

c. Sie brausen beim Zusammenbringen mit Säuren entweder gar nicht auf, oder nur sehr unbedeutend, und zwar letzteres nur in dem Maasse, als sie kohlensaures Alkali beigemengt enthalten, was allerdings stets mehr oder weniger der Fall ist.

d. Sie geben, in Wasser gelöst und mit Schwefel gekocht, eine

gelbgefärbte schwefelhaltige Flüssigkeit.

e. Sie geben beim Zusammenbringen mit einem Minimum von essigsaurem Bleioxyd oder Zinkoxyd Flüssigkeiten, welche auch nach dem Filtriren Bleioxyd und Zinkoxyd zurückhalten, so dass die alkalische Flüssigkeit beim nachherigen Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser im ersten Falle schwarz, im zweiten weiss getrübt wird.

Das Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser und Weingeist sehr löslich, Baryt und Strontian weniger, der Kalk am wenigsten löslich. Die Kali-, Natron- und Ammoniaklösung wird durch Kohlensäure und Schwefelsäure nicht getrübt, die Kalk-, Baryt- und Strontianlösung wird weiss gefällt. — Das Ammoniak ist auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig, daher an dem eigenthümlichen scharfen stechenden Geruche erkennbar; Kali und Natron sind nur in Glühhitze flüchtig, in scharfen ätzenden Dämpfen, daher bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos; Kalk, Baryt, Strontian sind bei keiner

Temperatur verdampfbar, also ebenfalls geruchlos.

Kali und Natron können in specie mittelst Platinchlorids von einander unterschieden werden. Wird nämlich eine alkalische Flüssigkeit, welche ihre alkalische Reaction einem von diesen Körpern verdampft, mit absolutem Alkohol geschüttelt, die alkoholige Flüssigkeit
filtrirt und das Filtrat zuerst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und
darauf Platinchloridllösung zugefügt, so entsteht bei Gegenwart von
Kali ein gelber krystallinischer Niederschlag, nicht aber, wenn nur
Natron vorhanden ist.

Kalk, Baryt und Strontian lassen sich folgendermaassen unterscheiden: Man versetzt die auf den einen oder auf den andern von diesen Körpern zu prüfende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, kocht und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit heissem destillirtem Wasser vollständig ausgesüsst, darauf mit Salzsäure digerirt, abermals filtrirt und das saure Filtrat eingetrocknet. War die Ursache der alkalischen Reaction Kalk, so ist dieser Rückstand Chlorcalcium, wird an der Luft bald feucht, zerfliesst, und die mit vielem Wasser verdünnte Lösung wird durch aufgelöste Kleesäure stark getrübt; keins von beiden findet aber statt, wenn jener Rückstand Chlorstrontium oder Chlorbaryum ist. Ist er Chlorstrontium, so wird er von starkem Weingeiste leicht gelöst und die Lösung brennt, angezündet, mit purpurrother Flamme. Ist der Rückstand Chlorbaryum, so wird er von starkem Weingeist nicht gelöst, wohl aber durch Wasser, und die wässerige Lösung wird durch Schwefelsäure stark getrübt.

Milde alkalische Gifte.

§ 125. Zu den milden alkalischen Giften gehören das kohlensaure Kali, Natron und Ammoniak; der kohlensaure Kalk und Strontian sind nicht giftig, und der kohlensaure Baryt ist es nur insofern, als es durch die sauren Flüssigkeiten der inneren Wege leicht in auflösliches Barytsalz verwandelt werden kann, welches auch in kleiner Dose schädlich, sogar tödtlich auf den Organismus einwirkt, was mit den auflöslichen Kalksalzen und Strontiansalzen nicht der Fall ist.

Die eben genannten milden alkalischen Gifte sind durch folgendes

allgemeines Verhalten charakterisirt.

a. Sie reagiren ausgezeichnet alkalisch auf Pflanzenfarben.

b. Sie werden vom starken Weingeist nicht gelöst, daher starker Weingeist keine alkalische Reaction erhält, wenn man ihn mit einem alkalischen Körper digerirt, welcher diese Reaction einem kohlensauren Alkali allein verdankt, mit Ausnahme jedoch des kohlensauren Ammoniaks, aus welchem der Weingeist allerdings freies Ammoniak aufnimmt.

c. Sie brausen mit Säuren stark auf.

d. Sie lösen mit Schwefel gekocht, nichts davon auf.

e. Mit einem Minimum eines aufgelösten Blei- oder Zinkoxydsalzes geschüttelt, behalten sie nach dem Abfiltriren kein Bleioder Zinkoxyd zurück, daher die klare Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt wird, gegentheils war dem kohlensau-

ren Alkali ein ätzendes beigemengt.

Alle drei kohlensauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich; beim Verdampfen der Auflösung bleibt das kohlensaure Kali und Natron zurück, das kohlensaure Ammoniak verdampft gleichzeitig mit dem Wasser, giebt sich hierbei leicht durch seinen eigenthümlichen Geruch zu erkennen und noch besser, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab nahe über der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit hält. — Der Glasstab umgiebt sich mit einem dicken weissen Nebel. — Wenn der salzige Rückstand nach dem Verdunsten der alkalischen Flüssigkeit, in der offenen Schaale der Luft blosgestellt, trocken bleibt, so besteht er aus kohlensaurem Natron. Wird er feucht und zerfliesst, und giebt die mit Salzsäure übersättigte Lösung mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, so ist er kohlensaures Kali.

Um in organischen Gemengen mit alkalischer Reaction auf Pflanzenfarben (Curcumepapier, geröthetes Lackmuspapier, Veilchen saft) das kohlensaure Alkali effectiv nachzuweisen, werden diese mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade concentrirt und darauf mit starkem Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand in einem Schälchen von geschmiedetem Eisen bei Luftzutritt geglüht, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit destillirtem Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug endlich eingetrocknet, und wie oben erwähnt, geprüft.

Wenn es der Fall wäre, dass das Gemenge ursprünglich essigsaures Alkali enthielte, so müsste dasselbe vor der Neutralisation mit Essigsäure mit reinem Wasser diluirt, darauf durchgeseiht, das Durchgeseihte im Wasserbade möglichst concentrirt, endlich mit stärkstem Weingeist ausgezogen werden. Der Weingeist würde das etwa vorhandene essigsaure Salz aufnehmen, das kohlensaure aber zurücklassen. Das Zurückgebliebene könnte nun mit Essigsäure neutralisirt und weiter,

wie im Vorhergehenden angegeben, behandelt werden.

Will man bei diesem Versuche auch auf das mögliche Vorhandensein von kohlensaurem Ammoniak Rücksicht nehmen, so kann diess dadurch geschehen, dass man das fragliche Gemenge vor allen Dingen in einem gläsernen Destillationsapparat im Chlorcalciumbade der Destillation unterwirft, diese aber so weit wie möglich fortsetzt. Das Ammoniak, das freie sowohl, als das kohlensaure, werden hierbei verflüchtigt und sammeln sich zugleich mit der Wässerigkeit in der Vorlage. Zur Fixirung desselben ist es gut, etwas stark verdünnte reine Schwefelsäure vorzuschlagen, wodurch es auch möglich wird, gleichzeitig vorhandenes essigsaures Ammoniak zu erkennen. Wird nämlich nach vollendeter Destillation die schwefelsaure Flüssigkeit in einen ähnlichen Destillations-Apparat gegeben und abermals bis fast zur Trockne destillirt, so bleibt schwefelsaures Ammoniak zurück, wenn man es mit einem freies oder kohlensaures Ammoniak haltigen Gemenge zu thun hatte; das Destillat aber enthält Essigsäure, wenn das Gemeng essigsaures Ammoniak enthält. Man ermittelt das Ammoniak

in dem schwefelsauren Rückstande theils mittelst Platinchlorids, theils mittelst Aetzkalilösung — das erstere Reagens veranlasst einen gelben krystallinischen Niederschlag, das letztere entwickelt Ammoniakgeruch. Man ermittelt die Essigsäure in dem Destillat theils mittelst Lackmuspapier, theils, wenn letzteres wirklich geröthet worden, indem man das Destillat neutralisirt, verdunstet, dann mit wenigem Wasser aufnimmt und dieses nun mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung vermischt — bei Vorhandensein von Essigsäure färbt sich das Gemisch roth.

Schwefelhatlige alkalische Gifte.

\$ 126. Zu den schwefelhaltigen alkalischen Giften gehören die Gemenge aus schwefelsauren Salzen und Schwefelalkalimetallen, welche man gewöhnlich im Allgemeinen Schwefelleber nennt und deren metallischer Bestandtheil Kalium, Natrium oder Calcium ist. Diese Körper wirken in doppelter Art schädlich, nämlich theils indem sie, den ätzenden Alkalien ähnlich, die Substanz der Organe chemisch zersetzen, theils dadurch, dass sie, in Berührung mit den sauer reagirenden Flüssigkeiten der inneren Wege kommend, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, welcher an und für sich ein sehr gefährliches Gift ist.

Die Schwefelleber sind im Allgemeinen ausgezeichnet charaketrisirt durch den Gcruch nach faulen Eiern, welcher sie meistens schon an und für sich, ganz besonders aber beim Zusammenbringen mit einer Säure entwickeln, und ebenso auch durch die schwarze Färbung, die sie in Bleioxydauflösung veranlassen. Wenn Schwefelleber längere Zeit dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen ist, so kann sie so weit vollständig zersetzt sein, dass Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr daraus entwickeln. Sie ist dann in ein Gemisch aus freiem Schwefel, schwefelsauren, schwefelig- und unterschwefeligsauren Salzen verwandelt und verhält sich auch gegen Reagentien als solches. Sie löst sich nicht mehr klar in Wasser auf, sondern läst Schwefel zurück; sie entwickelt mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff, sondern schwefelige Säure, sie fällt Bleisalze augenblicklich weiss, der weisse Niederschlag wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz.

In organischen Gemengen wird man das Vorhandensein von noch unzersetzter Schwefelleber leicht erkennen an der alkalischen Reaction und an dem oben beschriebenen eigenthümlichen Verhalten beim Zusammenbringen mit einer Säure und mit Bleioxydlösung. Ist aber die Zersetzung durch Luftentwickelung bereits vollständig geschehen, so wird man doch noch freien Schwefel und gebundene schwefelige und unterschwefelige Säure nachweisen können.

Der freie Schwesel wird sich durch Abschlämmen absondern lassen. Die schweselige Säure wird man ermitteln, indem man die durchgeseihete wässerige Lösung mit ausgelöstem Chlorbaryum ausfällt, den Niederschlag sammelt, mit kaltem Wasser gut aussüsst und darauf in einem Kölbchen mit Chlorwasserstossäure übergiesst und erhitzt—es wird Schweseligsäuregas entwickelt werden, welches leicht durch den Geruch erkennbar ist.

Die unterschwefelige Säure wird sich zu erkennen geben, wenn man die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, durch Verdunsten concentrirt und dann Chlorwasserstoffsäure in Uebermaas zumischt die Mischung lässt Schwefel fallen und entwickelt den Geruch nach schwefeliger Säure.

Chlorhaltige alkalische Gifte.

§ 127. Zu den chlorhaltigen alkalischen Giften gehören der sogenannte Chlorkalk und die sogenannte Eau de Javelle, gewöhnlich auch schlechtweg als Fleckwasser bezeichnet. Sie wirken innerlich genossen in doppelter Beziehung giftig, nämlich eines Theils durch ihren oft sehr bedeutenden Gehalt an ätzendem oder kohlensaurem Alkali, andern Theils durch das Chlor, welches beim Zusammenbringen mit sauren Körpern sich daraus entwickelt. — Sie sind im Allgemeinen durch nachstehendes Verhalten characterisirt.

a. Sie bräunen Curcumapapier und stellen die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapier wieder her; nach einiger Zeit verschwindet aber die blaue Farbe und das Papier

ist gebleicht.

b. Sie brausen mit Säuren mehr oder weniger auf und entwickeln dabei Chlor, welches theils durch den Geruch, theils durch die blaue Färbung eines in der Mündung des Gefässes gehaltenen Papierstreifens, welcher mit einem Gemenge von Stärkekleister mit wenigem Jodkalium überstrichen ist, erkannt werden kann.

c. Wird der beim Sieden des mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Gemenges sich entwickelnde Dampf in eine klare Auflösung von etwas Chlorbaryum in verdünnter schwefeliger Säure geleitet, so entsteht alsbald eine weisse Fällung von schwe-

felsaurem Baryt.

Der Chlorkalk ist ein trocknes krümeliges weisses Pulver, welches nur zum geringsten Theile in Wasser löslich ist, die Auflösung braust mit Säuren nicht oder nur wenig auf, zeigt aber im Uebrigen das eben erwähnte Verhalten und wird ausserdem noch durch kohlensaures Kali weiss niedergeschlagen, lässt aber selbst Kalk-

wasser ungetrübt.

Die Eau de Javelle, welche gewöhnlich durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron gewonnen wird, enthält mehrentheils noch viel kohlensaures Alkali, braust daher mit Säuren stark auf, wird durch kohlensaures Kali nicht getrübt, bringt aber in Kalkwasser eine reichliche weisse Trübung hervor. Wird die Auflösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, so ist derselbe dann ein Gemenge aus einem kohlensaurem Alkali und einem Chlorid. Mit Anwendung der geeigneten Reagentien kann nun leicht die Individualität des metallischen Radicals ermittelt werden.

Salzige Gifte.

§ 128. Gewisse Salze mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis, welche in mittelmässigen Dosen zwar wenig nachtheilige Wirkung auf den Körper ausüben, können in grösseren Dosen genossen leicht sehr lebensgefährliche Wirkung nach sich ziehen und haben in der That zuweilen schon Vergiftungen, selbst crimineller Art, veranlasst. Zu den Salzen dieser Art gehören, der Salpeter, der Alaun, der Salmiak, das Chlorbaryum und der kohlensaure Baryt.

Salpeter,

§ 129. Der gewöhnliche Salpeter ist salpetersaures Kall, ein weisses, festes, in mehr oder weniger grossen, durchscheinenden, der Länge nach gestreiften, sechsseitigen, zweiflächig zugespitzten Säulen krystallisirtes Salz, oder ein weisses Pulver, ohne Geruch, von kühlendem, scharf bitterlichem Geschmack, in einem Metalllöffel erhitzt, schmilzt er leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarret; auf eine Metallplatte in Platzchen ausgegossen, stellt es das sogenannte Prunellensalz oder die Salpeterkügelchen dar. Auf glühende Kohlen gestreut, schmilzt es und veranlasst ein schnelles von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle, der Rückstand auf der Kohle ist kohlensaures Kali, braust nun beim Zusammenbringen mit Säuren stark auf und bräunt feuchtes Curcumapapier. Wird ein Körnchen Salpeter mit etwas Kupferfeile gemengt, dann in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und die Mischung erwärmt, so füllt sich der leere Theil des Cylinders mit röthlichgelben Dämpfen; wird dieser Dampf mit Hülfe eines kleinen Gasableitungsrohres in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul geleitet, so farbt sich diese kaffebraun.

Kaltes Wasser nimmt 1/4 seines Gewichts Salpeter auf; die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, und giebt beim langsamen Verdunsten in einem Porcellanschälchen, oder beim Einkochen auf etwa die Hälfte und nachherigem raschen Erkaltenlassen deutlich erkennbare Salpeterkrystalle, welche in Berührung mit glühender Kohle, Kupferfeile und Schwefelsäure die vorbemerkten Reactionen darbieten. Auch wenn sie mit einem gleichen Gewichte stärkstem Weingeiste vermischt wird, lässt die Salpeterlösung nadelförmige Salpeterkrystalle fallen; ist in der Lösung das Verhältniss des Salpeters zum Wasser viel grösser als eben bemerkt, so findet dieses nicht mehr statt, wohl aber, wenn man das Gefäss mit der Mischung in ein Gemisch aus krystallisirtem Glaubersalz und Salpetersäure taucht oder auch in Chlorkalium, welches man sogleich nach dem Eintauchen mit etwa der vierfachen Menge kalten Wassers übergiesst. Wird etwas von der Salpeterlösung auf einem Uhrglase zu einem Gemisch aus concentrirter Eisenoxydullösung mit dem 4-6fachem Volum concentrirter Schwefelsäure zufügt, so färbt sich letzteres rosenroth. Das Kali giebt sich zu erkennen, wenn man zu etwas von der Salpeterlösung Platinchlorid zutröpfelt - es entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Salpeter zu erkennen, diluirt man das Gemenge, wenn es consistente Theile enthält, mit reinem Wasser, colirt und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten und nach angemessener Concentration erkalten. Sind keine Krystalle entstanden, so verdunste man noch weiter und lasse abermals erkalten, und zwar entweder bis zur Temperatur der umgebenden Luft, oder noch tiefer durch Eintauchen in eine der vorerwähnten erkaltenden Mischung. Entstehen auch jetzt keine Krystalle, so vermische man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum starken Weingeists, filtrire und lasse das Filtrat von Neuem verdunsten. Die auf die eine oder die andere Art gewonnene kleinste Quantität von Krystallen gnügt zur Anstellung der obigen Prüfungen.

Alaun.

§ 130. Der gemeine Alaun ist ein Doppelsalz aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali mit einer grossen Quantität Krystallisationswasser. Nicht selten findet sich darin das Kali ganz oder theilweis durch Ammoniak ersetzt, daher man Kali- und Ammoniakalaun unterscheidet. Ausserdem kommt noch in neuerer Zeit unter dem Namen concentrirter Alaun ein Alaun im Handel vor, welcher fast kein Alkali enthält und fast nur aus schwefelsaurer Thonerde und Wasser besteht. Dieser kommt nicht krystallisirt, sondern nur als eine feste Salzmasse vor.

Der alkalihaltige Alaun ist gewöhnlich krystallisirt in wasserklaren farblosen Oktaëdern oder Bruchstücken solcher grossen Krystallgruppen. Diese Krystalle geben durch Pulvern ein schwereres weisses klumpiges Pulver, lösen sich in 18—20 Theilen heissen Wassers leicht und vollkommen auf, ohne dass sich beim Erkalten etwas abscheidet. Wird aber die Auflösung bis auf die Hälfte oder 1/a eingekocht und dann langsam erkalten, oder auch von Anfang an langsam verdunsten gelassen, so krystallisirt der grösste Theil des Alauns in deutlich ausgebildeten regelmässigen Oktaëdern heraus. Der zum grössten Theile entwässerte, unter dem Namen gebrannter oder calcinirter Alaun vorkommende Alaun stellt eine lockere poröse weisse Masse oder auch ein weisses Pulver, welches nur sehr langsam vom Wasser gelöst wird, wobei aber immer ein aliquoter Theil ungelöst zurück bleibt.

Die Auflösung, gleichviel ob dazu nicht entwässerter oder entwässerter Alaun genommen worden, ist farb – und geruchlos, schmeckt stark zusammenziehend süsslich, reagirt auf Pflanzenfarben sauer, wird durch Aetzkalilösung gelatinös niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird der Niederschlag wieder aufgelöst. Die klare alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, wohl aber erscheint der gelatinöse Niederschlag wieder, wenn Salmiakauflösung zugesetzt wird. Die Schwefelsäure kann mittelst eines Barytsalzes, das Alkali mittelst Platinchlorids erkannt werden.

In organischen Gemengen ist die Ermittelung des Alauns mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, welche daher rühren, dass hier bei weitem mehr als in andern Fällen durch das Vorhandensein nicht flüchtiger organischer Substanzen das chemische Verhalten der Thonerde wesentlich modificirt wird. Ergiebt daher der mittelst Wassers bewirkte Auszug des fraglichen Gemengs beim Verdunsten keine deutlich erkennbare Alaunkrystalle, so ist es am zweckmässig-

sten, die organische Substanzen zu zerstören. Dies geschieht aber folgendermaassen:

Die durch wiederholte Behandlung mit reinem Wasser gewonnenen und vermischten Auszüge werden durch Zusatz von reiner Salpetersäure stark angesäuert und darauf mit salpetersaurem Baryt ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgesüsst,
getrocknet und in einem offenen Platinschälchen geglüht. Der weisse
Glührückstand wird gewogen. Durch Division mit 2,909 lernt man die
entsprechende Menge Schwefelsäure kennen.

Die vom schweselsauren Baryt absiltrirte salpetersaure Fiüssigkeit wird in einem Porcellanschälchen oder Tiegel mit ächter Feldspathglasur bis zur Syrupconsistenz verdunstet, zu dem Rückstand etwa 'la des Gewichts reine concentrirte Schweselsäure zugesetzt, die Mischung abermals bei gesteigerter Hitze allmälig bis zum beginnenden Glühen erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, sodann erkalten gelassen, die rückständige Kohle endlich mit kochendem Wasser erschöpst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und an einem warmen Orte verdunstet. Wenn die fragliche Substanz Kalialaun enthielte, so wird man in letzter Instanz Alaunkrystalle gewinnen. Ist aber letzteres nicht der Fall, so muss man sich begnügen, die Flüssigkeit mittelst Reagentien, wie oben angegeben, auf Thonerde zu prüsen.

Salmiak.

\$ 131. Der Salmiak oder das Chlorammonium ist ein weisses Salz, entweder in festen dichten Massen oder in groben krystallinischem Pulver, ohne Geruch, von scharfem stechend-salzigem Geschmack, unveränderlich an der Luft, verslüchtigt sich beim Erhitzen in einem Platin-- oder Silberlöffel vollständig, ohne vorher zu schmelzen, in dicken weissen Dämpfen, welche sich auf kalte Körper als einen weissen Beschlag wieder niederschlagen. Mit gelöschtem Kalk zerrieben, entwickelt es augenblicklich den charakteristischen Geruch nach Ammoniak. Es ist in nahe 3 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in kochendem Wasser löslich, die Auflösung ist farb und geruchlos, röthet Lackmuspapier, wird durch kohlensaure Alkalien nicht gefällt, entwickelt aber mit diesen erhitzt, den Geruch nach Ammoniak, und in noch stärkerem Maasse mit ätzenden Alkalien, giebt mit Platinchlorid eine gelbe krystallinische Fällung, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag. Werden einige Tropfen von der Auflösung auf einem Uhrglase verdunsten gelassen, so krystallisirt es eisblumenähnlich auf dem Glase. Die kalt bereitete Salmiakauflösung wird durch Vermischen mit Weingeist nicht getrübt.

Aus organischen Gemengen wird man den Salmiak am besten mittelst Weingeistes ausziehen. Durch Verdunstenlassen der weingeistigen Lösung erhält man Salmiakkrystalle, welche, wie oben angegeben, näher geprüft werden können.

Baryumsalze.

§ 132. Der Baryt und dessen in Wasser löslichen Salze wirken auch in kleiner Dose giftig; nicht minder giftig wirkt auch der kohlen-

saure Baryt, weil er sich im Magen durch die in der Flüssigkeit desselben enthaltenen sauren Substanzen in ein auflösliches Salz verwandelt.

Auflösliche Baryumsalze. Unter den löslichen Barytsalzen sind aber vorzugsweise das Chlorbaryum, gewöhnlich salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Baryt genannt, und der salpetersaure Baryt zu berücksichtigen. Erstres wird als Arzneimittel in den pharmaceutischen Officinen vorräthig gehalten, das zweite wird in der Feuerwerkerei benutzt.

Das Chlorbaryum ist ein weisses blätterig krystallinisches Salz von sehr stechend herbem Geschmack, geruchlos, verknistert auf glühenden Kohlen, schmilzt und erleidet sonst keine Veränderug; zu Pulyer zerrieben und mittelst eines am Ende umgebogenen Platindraths in die Weingeistslamme gehalten, färbt es diese schwachgrün. Es ist in 3 Theilen kaltem Wasser zu einer klaren farblosen neutralen Flüssigkeit löslich; die Auslösung wird durch starken Weingeist getrübt durch Abscheidung eines Theils der darin nur sehr wenig löslichen Salzes, die geistige Flüssigkeit brennt nicht roth. Die wässerige Lösung wird ausserdem durch Schwefelsäure, durch kohlensaure Alkalien und durch salpetersaures Silberoxyd reichlich weiss gefällt, nicht aber durch Kleesäure, besonders wenn die Auslösung vorher durch Wasser etwas verdünnt worden.

Der salpetersaure Baryt ist ein weisses krystallinisches Pulver oder auch deutlich oktaëdrische Krystalle, von scharfem herben Geschmack, verpusst auf glühenden Kohlen schwach mit gelblich grünem Lichte und hinterlässt einen alkalisch reagirenden Rückstand, welcher sich in aufgetröpfelter Salzsäure löst, der Flamme des dann darüber abgebrannten Weingeistes aber keine rothe Farbe ertheilt; ist in Wasser schwer, in Weingeiste gar nicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch kohlensaure Alkalien, ebenso durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, auch bei sehr grosser Verdünnung weiss gefällt. Wird von der durch Schwefelsäure vollständig ausgefällten und vom Niederschlage absiltrirten Lösung etwas zu einem Gemisch aus schwefelsaurer Eisenoxydullösung mit dem 4 — 5fachem Volum concentrirter Schwefelsäuren zugesetzt, so färbt sich die Mischung roth oder braun.

Um in organischen Gemengen die Gegenwart eines löslichen Baryumsalzes zu ermitteln, lässt man diese im Wasserbade eintrocknen, zieht darauf den Rückstand mit destillirtem Wasser aus, filtrirt die Auflösung, fällt mit reinem kohlensauren Kali, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Auszug filtrirt und verdunstet. Bei Vorhandengewesensein eines Baryumsalzes wird man Krystalle von Chlorbaryum erhalten, welche das diesem Salze eigenthümliche, im Vorhergehenden beschriebene Verhalten darbieten.

Unlösliche Baryumsalze. Das Gift kann, wie schon oben erwähnt, auch kohlensaurer Baryt gewesen sein, oder es ist das genossene Barytsalz nicht mehr in der ursprünglichen Form vorhanden, sondern durch zugeführte schwefelsaure Salze in schwefelsauren Baryt verwandelt, welches natürlicherweise an sich nicht giftig ist, aber zur Constatirung des Giftes nachgewiesen werden muss.

Der kohlensaure Baryt ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, löslich unter Aufbrausen in mässig verdünnter Salzsaure. Die Auflösung verhält sich dann genau wie oben von der Chlorbaryum-lösung angegeben. Um in organischen Gemengen den kohlensauren Baryt nachzuweisen, wird man daher nur nöthig haben die Substanz mit Wasser zu erschöpfen, das Ungelöste einzuäschern und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen, wie im Vorhergehenden angegeben.

Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und Säure unlöslich, er bleibt also ungelöst zurück, wenn das organische Gemenge zuerst mit Wasser ausgezogen, das Ungelöste eingeäschert und darauf mit Salzsäure behandelt wird. Kocht man nun dieses Ungelöste anhaltend mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so wird ein aliquoter Theil davon zersetzt, es wird schwefelsaures Natron erzeugt, welches in die Auflösung übergeht, und kohlensaurer Baryt gebildet, welches beim Filtriren der Abkochung auf dem Filter zurückbleibt. Wird der Rückstand in dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt, so löst diese den kohlensauren Baryt auf und die Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle von Chlorbaryum.

Metallische Gifte.

§ 133. Alle resorptionsfähigen metallhaltigen Zubereitungen üben eine störende Einwirkung auf den Organismus aus, und viele sogar in sehr eminenten Grade, so dass schon sehr kleine Dosen davon hinreichen, acute Vergiftungszufälle hervorzurufen. Besonders ist letzteres aber der Fall mit den in Wasser oder den Flüssigkeiten der innern Wege leicht auflöslichen Zubereitungen des Arsens, Quecksilbers, des Kupfers, des Bleies und des Zinks, auch kommen diese am häufigsten als Gegenstände absichtlicher und unabsichtlicher Vergiftung vor. Weniger findet dieses mit den Antimon-, Zinn-, Wismuth-, Kadmium-, Eisen-, Silber-, Gold-, Platinpräparaten und Chrompräparaten statt. Der Vollständigkeit wegen sollen aber in den nachfolgenden Abschnitten auch diejenigen unter diesen Metallgisten, welche wegen ihrer Anwendung als Arzneimittel und ihres Gebrauchs in Gewerben und Künsten mehr oder minder häufig verbreitet sind, somit wohl zuweilen Gegenstand forensisch- chemischer Nachforschung werden können, rücksichtlich ihrer Erkennung in reiner und gemengter Form näher erörtert werden.

Arsenikalische Gifte.

§ 134. Unter allen arsenikalischen Körpern sind die Sauerstoffverbindungen des Arsens, die arsenige und die Arsensäure, am häufigsten verbreitet, und stehen auch bezüglich der Intensität ihrer Giftigkeit oben an. Die arsenige Säure kommt vor:

1) rein als sogenannter weisser Arsenik.

2) mit Arsenmetall gemengt unter dem Namen Fliegenstein, Scherbenkobalt.

- 3) mit Basen verbunden in Form von arsenigsauren Salzen.
- 4) mit Schwefelarsen gemengt im künstlichen Operment.

Weisser Arsenik.

1. Der weisse Arsenik oder die arsenige Säure kommt vor in Gestalt eines weissen Pulvers oder von mehr oder weniger grossen Fragmenten einer durchscheinenden zuweilen auch undurchsichtigen weissen oder gelblich - weissen glasglänzenden unkrystallinischen Masse von muscheligem Bruch, ist geruchlos, der Geschmack ist Anfangs unmerklich, dann schwach styptisch, herb, aber nicht ätzend. Auf einem Streifen Eisen- oder Kupferblech oder auch in einem Porcellantiegel erhitzt, verwandelt es sich in weisse Dämpfe, welche keinen charakteristischen Geruch darbieten und sich auf kalte Körper als weissen Beschlag wieder niederschlagen. Auf eine glühende Kohle gelegt, wird es zu Metall reducirt, welches in Gestalt eines bräunlichen Rauches von charakteristischem knoblauchartigem Geruch verdampft, sich aber dabei durch Absorption von atmosphärischen Sauerstoff wieder zu arseniger Säure oxydirt, welche sich auf einen über den Dampf gehaltenen kalten Kärper als weisser Beschlag niederschlägt. - Bringt man das kleinste Körnehen weissen Arseniks in eine an einem Ende verschlossene und am diesem Ende etwas ausgezogene Glasröhre von etwa 1 Linie Weite oder weniger, legt einen kleinen Kohlensplitter darüber, erhitzt dann diesen mittelst des Löthrohrs bis zum Glühen, und senkt hierauf schnell das ganze Ende der Glasröhre von der Spitze an bis oberhalb des Kohlensplitters in die Flamme der Weingeistlampe, so wird die arsenige Säure verflüchtigt und, indem der Dampf über die glühende Kohle streicht, zu Metall reducirt, welches sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines metallisch glänzenden Rings von stahlgrauer Farbe niederschlägt. Wird die Röhre jetzt unterhalb dieses Sublimats abgeschnitten und die Flamme des Löthrohrs nun auf letsteres gerichtet, so wird es leicht aus der Röhre herausgetrieben und der so sehr charakteristische Knoblauchgeruch giebt sich alsbald kund.

In kaltem Wasser ist die gepulverte arsenige Säure nur schwierig löslich, und wird davon auch nur schwierig benetzt; von kochendem Wasser wird sie leichter gelöst. Das durchsichtige Arsenikglas oder dessen Pulver (amorphe oder unkrystallinische arsenige Säure) bedarf 105 Theile kaltes und 10,3 kochendes Wasser zur Lösung; beim Erkalten scheidet sich krystallinische Säure in kleinen oktaëdrischen Krystallen ab. Die undurcheinend gewordene (krystallinische) Säure, ebenso die aus der wässerigen Lösung herauskrystallisirte, wird durch 80. The kaltes und 0. The eidendes Wasserserlätt.

80 Th. kaltes und 9 Th. siedendes Wasser gelöst.

Die wässerige Auflösung der arsenigen Säure röthet sehr schwach Lackmuspapier, ist farb- und geruchlos und von sehr schwachem

styptischen Geschmack. - Sie wird durch

Schwefelwasserstoff opalisirend gelb, nach einigen Stunden fallen gelbe Flocken nieder; diese Fällung findet alsbald statt, wenn die Mischung erhitzt oder ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird; Ammoniak, freies und kohlensaures, ebenso Kali und Natron,

der gelben oder getrübten Lösung zugesetzt, bewirken sogleich eine vollständige Aufhellung und Entfärbung, daher auch weder Färbung noch Trübung entsteht, wenn man zu der Lösung vor dem Zumischen des Schwefelwasserstoffs eine von den genannten alkalischen Substanzen zugesetzt hat.

Nach Laissaigne zeigt sich die Gränze der gelben Färbung durch Schwefelwasserstoff, bei 1 Th. arseniger Säure auf 10,000 Th. Wasser, die der augenblicklichen gelben Fällung durch dasselbe Reagens bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bei 1 Th. arseniger Säure auf 80,000 Th. Flüssigkeit; auch bei noch stärkerer Verdünnung tritt die Fällung ein, aber erst nach einiger Zeit.

Es ist nicht schwierig aus dem also gewonnenen gelben Niederschlag, welcher Schwefelarsen, arseniges Sulfid, ist, das Arsen in reiner metallischer Form herzustellen. Man verfährt zu solchem Be-

hufe nach Belieben, wie nachstehend angegeben.

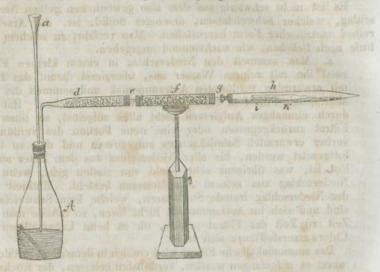
a. Man sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus, übergiesst darauf das Filter mit erwärmten verdünnten Aetzammoniak und sammelt das jetzt absliessende Filtrat in einem keinen Porcellanschälchen. Hat sich durch einmaliges Ausgiessen nicht alles ausgelöst, so muss das Filtrat zurückgegossen oder eine neue Portion des verdünnten vorher erwärmten Salmiakgeistes ausgegossen und dies so lange fortgesetzt werden, bis aller Niederschlag aus dem Filter ausgelöst ist, was übrigens sehr leicht von statten geht, wenn der Niederschlag aus reinem Schweselarsen besteht. Enthielt aber der Niederschlag fremde Substanzen, welche kein Schweselarsen sind und sich im Aetzammoniak nicht lösen, so müsste man von Zeit zu Zeit das Filtrat prüsen, ob es beim Uebersättigen mit Chlorwasserstossaure sich trübt.

Das ammoniakalische Filtrat wird endlich in demselben Schälchen, worin es aufgefangen worden, verdunsten gelassen, der Rückstand sodann mit ungefähr der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons abgerieben, dazu noch doppelt so viel mit Essigsäure ausgezogenes und wieder ausgeglühtes Beinschwarz zugefügt und die Mischung endlich in eine am untern Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre von etwa einer Linie innern Durchmesser geschüttet. Die Röhre wird hierauf mittest eines um einen Drath gewickelten Papierstreifens von allem etwa darin hängen gebliebenem Pulver gereinigt und die Kugel in der Flamme der Lampe mit doppeltem Luftzuge allmälig bis zum vollen Glühen erhitzt. Das Schwefelarsen wird durch die vereinigte Einwirkung des Natrons und der Kohle reducirt und das Metall in den cylindrischen Theil der Röhre aufsublimirt.

b. Die, wie im Vorhergehenden angegeben, gewonnene ammoniakalische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit etwa der zehnfachen Menge reiner concentrirter Salpetersäure von 1,35 — 1,40, übergossen, und im Sandbade vollständig verdunsten gelassen, bis alle überschüssige Salpetersäure ausgetrieben. Der trockene weisse Rückstand (Arsensäure) wird mit der zehnfachen

Menge des obigen reinen Beinschwarzes gemengt und die darauf vollständig ausgetrocknete Mischung in der Glasröhre mit angeblasener Kugel, wie oben angegeben, erhitzt — die Arsensäure wird reducirt und metallisches Arsen aufsublimirt.

c. Die nach der im Vorhergehenden näher beschriebenen Weise aus dem Schwefelarsenniederschlag gewonnene Arsensäure wird mit der 3 — 4fachen Menge schwarzen Flusses (verkohltem Weinstein) gemischt, das Ganze mit wenigem Wasser zu einem Teige angerührt, dieser auf einem Glassplitter, i k, abgestrichen, welchen man in die 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogenen Röhre h einschiebt.



Man bringt diese Röhre mittelst der kleinen Verbindungsröhre g mit der grössern Röhre f, und diese durch e mit der dritten und grössern Röhre d mit dem Gasentwickelungsapparat A in Verbindung. In letzterem befindet sich ein cylindrisches Stück metallischen Zinks, etwa von der Dicke eines kleinen Fingers, worauf durch den Trichter o reine Chlorwasserstoffsäure von 1,08 gegossen werden kann; die Röhre d ist mit Baumwolle, welche mit einer verdünnten Actzsublimatlösung getränkt ist, lose angefüllt; diese letztere hat aber zum Zwecke, jeden etwaigen, aus dem Zink herrührenden, Arsenikgehalt des hindurchströmenden Wasserstoffgases zurückzuhalten; die Röhre f ist mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums angefüllt, welches dazu dient das hindurchströmende, mit Feuchtigkeit beladene Wasserstoffgas auszutrocknen. Sobald der vollständige Apparat gehörig zusammengesetzt ist, giesst man 2-4 Loth Salzsäure auf das Zink, lässt vorher das Gemeng auf dem Glassplitter vollständig austrocknen, indem man unter dem Rohre h eine blecherne Unterlage stellt, und das Rohr nun ganz mit heissem Sand überschüttet, während

trocknes Wasserstoffgas hindurchstreicht. Sobald das durch die feine Spitze ausströmende Gas auf eine damit in Berührung gebrachte kalte Glasplatte keinen feuchten Dunst mehr absetzt, nimmt man die Unterlage hinweg, und erhitzt nun durch eine untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, deren Flamme man vorsichtig aber schnell steigert, bis zum starken Glühen, worauf alsbald in dem kältern Theile der Röhre, oberhalb des Glassplitters ein spiegelndes metallisches Sublimat von Arsenmetall sich ablagern wird.

d. Der mit Salpetersäure behandelte Schwefelarsenniederschlag wird mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure von 1,08 aufgenommen und mit dieser Auflösung, wie Th. I. S. 195 näher beschrieben, verfahren. — Noch kürzer und nicht minder sicher gelangt man zu demselben Ziele, wenn man sich des nachstehenden von der Berliner wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen

vorgeschlagenen Apparats bedient.

Das Glasrohr a hat einen Durchmesser von 1¹|2 Zoll und ist 10 Zoll lang: das engere Rohr b hat einen Durchmesser von 2 Linien und ist gleichfalls 10 Zoll lang; der untere Theil des Rohrs a ist so zusammengezogen, dass die Oeffnung desselben



nur 1/2 Zoll beträgt. Durch die Oeffnung werden Zinkstäbe, die man mit einem Kupfer- oder Messingdrathe unten umwickelt, hineingeschoben; den Kupferdrath windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dass das Zink nicht herausfallt. Das Glasrohr b verbindet man mittelst eines Kautschukrohrs b c mit einem messingenen Rohr d, das mit einem Hahne versehen ist. Das Rohr ist genau so dick wie das Glasrohr, damit das Kautschukrohr gut luftdicht schliesse; auf der andern Seite des Hahns ist das Rohr durch Vermittelung einer kleinen Kugel recht-

winklig gebogen, das sich allmälig verengernde Ende e desselben wird mit einem horizontalen, 8 Zoll langen Glasrohr f, und dieses mit einem andern g, unter einem rechten Winkel gebogenen, vermittelst Kautschukröhren verbunden. Bei dem Versuche ruht das horizontale Rohr f auf einem Ringe über der Weingeistlampe mit doppeltem Lustzuge und das offene Ende des gebogenen Rohrs mündet unter Wasser oder besser in eine verdünnte Auslösung von salpetersaurem Silberoxyd aus. Das Rohr a stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als so hoch ist, wie das Rohr, und giesst, indem man den Hahn öffnet, ehe man das Rohr f mit dem Hahne verbindet, so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinein, bis sie etwas in das Rohr d hineinsteigt, dann

verschliesst man den Hahn und verbindet die einzelnen Theile mit einander. So lange die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohre in dem Cylinder in die Höhe drückt. Hierauf erhitzt man zuerst den Theil des Rohres f, welcher dem Hahn am nächsten ist, doch so, dass das Kautschuk nicht dadurch leidet, bis zum Glühen, und öffnet nun den Hahn, aber nur um so viel, dass eine Blase langsam nach der andern von der Oeffnung des Rohrs q sich entwickelt. In dem Rohre lagert sich nun oberhalb der erhitzten Stelle metallisches Arsen ab, der Antheil des arsenhaltigen Wasserstoffgases aber, welcher der Zersetzung entgeht, strömt in die Silberoxydlösung und wird hier vollständig zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure, welche nebst dem im Uebermass vorhandenen Silbersalz und der freigewordenen Salpetersäure gelöst bleibt. - Ist nun alles Gas aus dem Rohr a entwichen und die Flüssigkeit in- und ausserhalb in gleichem Niveau gekommen, so wird der Hahn verschlossen, das metallische Sublimat in dem mit Wasserstoffgas angefüllten Rohre durch vorsichtiges Weiterrücken der Flamme bis über die Mitte des Rohrs getrieben, und dann, da sich mittlerweile das Rohr a wieder mit Gas angefüllt hat, die Operation wiederholt, und diess so oft, bis man eine hinreichende Quantität metallischen Sublimats gewonnen.

Ein anderer, von Orfila zu gleichem Zwecke vorgeschlagene Apparat ist in der nebenstehenden Figur abgebildet. Das hori-



zontale Rohr ist mit Amiantfäden lose gefüllt, wodurch die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases besonders sehr befördert wird. Indem man das ausströmende Gas entzündet, die Flamme aber durch das Hineinhalten eines kalten Kör-

pers abkühlt, kann auch das demungeachtet noch fortgerissene Arsen, indem es sich darauf niederschlägt, gesammelt werden.

Die wässerige Lösung der arsenigen Säure wird ausserdem noch characteristisch afficirt durch:

Silberoxydlösung, nämlich eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wozu man tropfenweise Aetzammoniak bis zum Verschwinden der Anfangs entstehende Trübung zugesetzt hat. Dieses Reagens bringt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure einen blasseigelben Niederschlag hervor, welcher arsenigsaures Silberoxyd ist, und auch dann noch entsteht, wenn die Flüssigkeit nur 100000 arseniger Säure in Auflösung enthält und sonst keine die Bildung desselben hindernde Körper vorhanden sind, nämlich viel freie Säure, Aetzammoniak, essigsaures, schwefelsaures und salpetersaures Ammoniak (vgl. Th. I. S. 200).

Schwefelsaures Kupferoxyd - Ammoniak. Es veranlasst einen zeisiggrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, welcher sowohl in freier Säure als auch in freiem Alkali löslich ist. Die Gränze der Fällung scheint die 200000fache Verdünnung zu sein, soll jedoch der Niederschlag noch die characteristische Farbe zeigen, so darf das Wasser nicht über 12000 Thl. betragen.

Kalkwaser. Es bewirkt, wenn in der Auflösung das Verhältniss des Wassers zur arsenigen Säure 5000: 1 nicht übersteigt, einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk (vgl. Th. I. S. 200).

Diese sämmtlichen Niederschläge liefern beim Erhitzen mit dem Gemisch aus Aetzkalk und kleesaurem Kali in der Glasröhre ein Sublimat von metallischem Arsen, dessen Darstellung allein jenen Reactionen Beweiskraft verleiht. Auch wenn man sie, wie im Nachfolgenden mitgetheilt, mit Zink und Chlorwasserssoffsäure in Wechselwirkung setzt, kann metallisches Arsen darauf abgeschieden werden.

Zink und Chlorwasserstoffsäure. Wird eine arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und darauf eine Stange metallischen Zinks damit in Berührung gebracht, so ist das sich entwickelnde Wasserstoffgas arsenwasserstoffhaltig, indem durch die gleichzeitig erfolgende zersetzende Einwirkung des Zinks auf die arsenige Säure und den Chlorwasserstoff in gleichem Zeitmomente Arsen und Wasserstoff frei werden, welche unter solchen Verhältnissen sich wechselseitig assimiliren. Die Erkennungsweise des Arsens in dieser luftförmigen Verbindung ist bereits im Vorhergehenden mitgetheilt. Man vgl. ausserdem Th. I S. 195 u. ff.

Metallisches Kupfer. Die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung der arsenigen Säure liefert schnell einen grauen metallischen Ueberzug auf blankem Kupfer. Der Ueberzug wird beim Kochen der Flüssigkeit schwarz und löst sich in schwarzen Schuppen ab. Der graue Ueberzug zeigt sich beim Kochen noch bei 100000facher Verdünnung sogleich, bei 200000facher nach 1/4 Stunde und die Gränze der Reaction liegt bei der 250000 – bis 300000fachen Verdünnung.

Scherbenkobalt.

2. Der Scherbenkobalt oder graue Fliegenstein ist, wenn er in Pulverform vorkommt, ein Gemenge aus metallischem Arsen und arseniger Säure. Auf glühende Kohlen gestreuet, entwickelt er einen intensiven knoblauchartigen Geruch; mit Wasser gekocht, wird er zum Theile davon gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann die im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen der arsenigen Säure.

Arsenigsaure Salze.

3. Von den Verbindungen der arsenigen Säure mit Basen ist das arsenigsaure Kali in flüssiger Form als Fowler'sche Tropfen (Th. I, S. 202) in arzneilicher Anwendung. Ausserdem macht noch das arsenigsaure Kupferoxyd das wesentliche Grundmaterial sehr vieler unter mannigfaltigen Namen im Handel vorkommenden grünen Malerfarben aus.

Die Fowler'sche Solution enthält ausser arsenigsaurem Kali gewöhnlich noch einen aromatisch-geistigen Zusatz. Sie wird durch Schwefelwasserstoff unmittelbar nicht getrübt, wohl aber nach vorhergegangenem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Der citrongelbe Niederschlag ist in Aetzämmoniak leicht löslich. — Sie wird durch saletpersaure Silberoxydlösung eigelb, durch schwefelsaures Kupteroxyd zeisiggrün niedergeschlagen und verhält sich ausserdem in Berührung mit Zink und Chlorwasserstoffsäure, und eben so in Berührung mit Kupter und Chlorwasserstoffsäure wie bereits im Vorhergehenden angegeben.

Zu den grünen arsenikalischen Kupferfarben gehören vor allen das Mineralgrün oder Schele'sches Grün (arsenigsaures Kupferoxyd) und das Schweinfurter Grün (ein Doppelsalz aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd). Von beiden Sorten kommen sehr zahlreiche Modificationen unter den verschiedenartigsten Namen in dem Handel vor. Sie sind durch folgendes Verhalten cha-

notorigint

a. Mit trockener Soda gemengt und auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, entwickeln sie einen deutlich wahrnembaren Knoblauchgeruch.

b. Mit gereinigter Thierkohle gemengt und in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, liefern sie ein Sublimat

von metallischem Arsen.

c. Sie werden durch Salmiakgeist mehr oder weniger vollständig mit blauer Farbe gelöst; wird die Auflösung durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelleberlösung ausgefällt, dann abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so entsteht ein gelber Niederschlag von gelbem Schwefelarsenik und Schwefel.

d. Sie sind in Chlorwasserstoffsäure mehr oder weniger vollständig mit grüner Farbe löslich, wird die mit einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure vermengte Lösung mit einer Stange reinen Zinks in Berührung gesetzt, so wird arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt, woraus in der oben beschriebenen

Weise metallisches Arsen abgeschieden werden kann.

Mit arsenikalischem Kupfergrün bemalte Gegenstände werden Behufs der Constatirung des Giftes mittelst eines Messers abgeschabt, das Abgeschabte mit mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat mittelst eines kleinen Marshischen Apparats geprüft. Oder man vermengt das Abgeschabte mit dem 10fachen Gewichte reinen Salpeters, trägt die Mischung in kleinen Portionen in ein über der Weingeistlampe glühend erhaltenes Porcellantiegelchen ein, nimmt dann die erkaltete Masse mit Wasser auf, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat, filtrirt abermals, wenn dadurch eine Fällung verursacht worden, und übersättigt endlich das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure. Es wird sich nun gelbes Schwefelarsenik absondern, woraus, wie oben angegeben, metallisches Arsen reducirt werden kann.

Operment.

4. Es kommen im Handel zwei der Farbe nach verschiedene Schwefelarsenverbindungen vor, nämlich der gelbe Arsenik (vgl. Th. I. S. 205) gewöhnlich gelbes Operment, oder auch Oper-

ment schlechtweg und Rauschgelb genannt, und der rothe Arsenik (vgl. a. a. O.) auch rothes Operment, Realgar, Sanderrach, Rubinschwefel genannt, Beide werden im Mineralreiche fertig gebildet vorgefunden, und sind in solchem Falle reine Verbindungen von Arsen mit Schwefel in abweichenden Verhältnissen. Sie sind in den Flüssigkeiten der inneren Wege unmittelbar unlöslich. daher nicht wohl fähig, plötzliche Vergiftungszufälle zu veranlassen. Bei längerem Verweilen im lebenden Körper, besonders aber bei alkalischer Discrasie der Säfte, werden sie allmälig entmischt, in die Säftemasse übergeführt, und üben dann ebenfalls die characteristische giftige Wirkung des Arseniks auf den Organismus aus. Dieses findet aber natürlicher Weise um so schneller statt, in je feiner zertheiltem Zustande sie dem Körper dargereicht werden, daher auch das durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff künstlich dargestellte gelbe Schwefelarsen sich als ein viel schnelleres Gift darstellte, als das natürliche dichte Product. Viel Operment wird übrigens auch künstlich erzeugt durch Zusammenschmelzen von Schwefel und arseniger Säure. Das Product enthält noch viel unzersetzte arsenige Säure, ist daher kein viel minderes Gift, als diese letztere.

Das natürliche rothe Operment bildet gelbrothe durchscheinende Krystalle, das künstliche eine rubinrothe durchscheinende, zuweilen durchsichtige glasige Masse von glänzenzendem muscheligem Bruche, giebt ein orangerothes Pulver, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun färbt. Für sich auf Kohle erhitzt verbrennt es mit weiss-gelber Flamme zu schwefeliger und arseniger Säure; in einer an beiden Enden offenen Röhre verbrennt es mit bläulicher Flamme und setzt weisses Arsenik oben in der Röhre ab. In der an einem Ende offenen Röhre schmilzt es und sublimirt; das Sublimat ist dunkelgelb und durchsichtig, manchmal auch schön roth. Zur Darstellung von metallischem Arsen aus demselben giebt Berzelius folgende Anleitung. Das Schwefelarsenik wird in eine offene Glasröhre von der Dicke einer Schreibfeder und von 4-5 Zoll Länge gelegt, und auf die Weise geröstet, dass man die Röhre geneigt hält und sie dicht über der Probe erhitzt, wodurch der Dampf derselben bei der heissesten Stelle vorbeikommt und verbrennt. Das Rösten muss so lange geschehen, dass nichts unverbrennt vorbeigeht. Es schiesst arsenige Säure an, die auf einer Stelle gesammelt wird. Die Röhre wird dann dicht dabei ausgezogen, die arsenige Säure in den ausgezogenen Theil der Röhre gejagt und mit Kohle reducirt. Bei dieser Probe sagt Berzelius, glückt es Ungeübten nicht zum ersten Male, das Rösten gehörig zu leiten, aber in kurzer Zeit erlernt man die Handgriffe und dann missglückt sie nicht mehr (Berzelius: über die Anwendung des Löthrohrs, S. 144).

Das natürliche Realgar giebt an Wasser nichts ab, aus dem künstlichen nimmt das Wasser variabele Mengen von arseniger Säure auf; die filtrirte Flüssigkeit verhält sich daher gegen Reagentien, wie im Vorhergehenden von der Lösung der arsenigen Säure im Allgemeinen angegeben. Chlorwasserstoffsäure greift auch im Kochen das natürliche Operment wenig an; nach dem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali

wird es aber vollständig zu Arsen- und Schweselsäure aufgelöst. Die Auflösung liesert dann im Marsh'schen Apparat metallisches Arsen. Von kaustischen und ebenso auch von kohlensauren Alkalien wird das Operment gelöst, unter theilweiser Verwandlung in arsenige Säure.

Das natürliche gelbe Operment (Rauschgelb, Persischgelb, Chinesischgelb) bildet krystallinisch blätterige, sehr spaltbare, glänzende durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe, giebt ein citron-

gelbes Pulver.

Das künstliche (Königsgelb, Neugelb, Spanischgelb) ist gewöhnlich weit minder schön, schmilzt weniger leicht und wird vom Wasser in viel grösserer Quantität gelöst, verhält sich aber im Uebrigen dem

rothen Operment ähnlich.

Das als Farbeüberzug aufgetragene oder mit organischen Substanzen vermengte Operment wird erkannt, wenn man von dem fraglichen Körper mit dem 10fachen Gewichte reinem Salpeter vermengt, die Mischung allmälig in einen glühenden Porcellantiegel einträgt, die geglühete Masse mit Wasser auskocht, die vermengten Filtrate zuerst mit Schwefelwasserstoff sättigt, abermals filtrirt, wenn eine Fällung stattgefunden hat, und endlich verdünnte Schwefelsäure bis zur starksauren Reaction zusetzt. Man lässt die Mischung im warmen Sandbade und sammelt später den Niederschlag in einem Filter. Dieser Niederschlag enthält Schwefelarsenik, wenn in der untersuchten Mischung Operment enthalten gewesen war Man kann nun auf die im Vorhergehenden mehrfach angegebene Weise metallisches Arsen daraus darstellen.

Arsensiture.

5. Die Arsensäure (vgl. Th. I, S. 203) ist ein höchst giftiger Körper, findet aber für sich weder in der Medicin, noch in der Technik Anwendung, wohl aber in Verbindung mit Alkalien in Form von arsensauren Salzen, besonders als arsensaures Kali. Es wird besonders in der Kattundruckerei zum sogenannten Weisspapp angewandt.

Die Arsensäure ist nicht flüchtig, sondern schmilzt in der Hitze, der Phosphorsäure ähnlich, zu einem farblosen durchscheinendem Glase. In sehr starker Hitze wird sie zersetzt in Sauerstoff und arsenige Säure. Die geschmolzene Säure, mit Wasser übergossen, löst sich darin langsam zu einer sehr stark sauren ätzenden farblosen Flüssigkeit; lange Zeit bleibt ein Theil als ein weisses Pulver ungelöst zurück. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nur langsam zersetzt, schneller, wenn man sie vorher mit wässeriger, schwefeliger Saure versetzt und gekocht hat, denn sie wird dadurch zu arseniger Säure reducirt. Der Niederschlag, welcher dann erfolgt, ist Schwefelarsenik. Mit Chlorwasserstoffsäure und Zink in Wechselwirkung gesetzt, veranlasst sie die Entwickelung von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoffgas. Sie giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen weissen, mit Kupferoxydammoniak einen blassgrünblauen, mit Silberoxydammoniak einen braunrothen Niederschlag. Wird ein Kohlensplitter in die wässerige Lösung der Arsensäure getaucht, dann getrocknet und in einer engen an einem Ende verschlossenen Glasröhre schnell zum Glühen erhitzt, so erhält man ein Sublimat von metallischem Arsen.

Das arsensaure Kali (Macquer's Doppelsalz) ist entweder eine feste durchscheinende weisse Salzmasse, oder farblose wasserhelle Krystalle, in Wasser leicht löslich; die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Erwärmen. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen rothbraunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen blassgrünlichblauen, essigsaures Bleioxyd einen weissen Niederschlag; letzterer schmilzt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre unter Verbreitung des Arsengeruches.

Aufsuchung des Arseniks im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 135. Wie aus dem vorhergehenden § hervorgeht, so unterliegt die Erkennung des Arsens in anorganischen Verbindungen oder Gemengen keinen besonderen Schwierigkeiten, wenn auch die Menge desselben nur sehr wenig beträgt; anders verhält es sich aber, wenn die auf Arsengehalt zu untersuchende Substanz ein organisches Gemenge, z. B. Speisen, ausgebrochene Flüssigkeiten, Eingeweiden u. d. m., ist, wie dieses mehrentheils bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen der Fall ist. Unter solchen Verhältnissen werden viele der oben beschriebenen Reactionen nicht allein sehr verschiedenartig modificirt, je nach Beschaffenheit der beigemengten organischen Stoffe, sondern sie treten auch wohl zuweilen da mit täuschender Aehnlichkeit ein, wo bestimmt kein Arsen vorhanden ist. So wird z. B. eine Abkochung von Zwiebeln durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einem kleinen Zusatz von Kali, und durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wenn einige Tropfen Aetzammoniak zugesetzt werden, fast ehen so niederschlagen, wie eine Auflösung von arseniger Säure durch dieselben Reagentien. Nur der Schwefelwasserstoff allein gewährt bei derartigen Untersuchungen sichere Resultate in der unmittelbaren Anwendung, aber auch dieses nur, wenn der zu prüfende Körper eine dünnflüssige nicht allzu dunkel gefärbte Flüssigkeit ist, wie z. B. Wein, Thee und Kaffeaufguss, dunne Fleischbrühe u. d. m. Im entgegengesetzten Falle, d. h., wenn die zu prüfende Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, oder mit consistenten organischen Substanzen überladen ist, muss auch der Anwendung des Schwefelwasserstoffs eine vorbereitende desorganisirende Behandlung des Gemisches vorangehen. Bevor man jedoch dazu schreitet, darf man - in Berücksichtigung, dass die meisten Arsenikvergiftungen mit gepulverter arseniger Säure stattfinden, diese aber nur schwierig löslich ist, daher leicht concrete Reste davon in dem zur Untersuchung vorliegenden Körper noch enthalten sein können, deren Auffindung die Untersuchung nicht wenig abkürzen und erleichtern würde, - nicht unterlassen, mit grösster Sorgfalt nachzuforschen, ob sich nicht in dem auf Arsen zu untersuchenden Körper sichtbare Körner von arseniger Säure erkennen und mechanisch durch Schlämmen daraus abscheiden Duflos Apothekerbuch II, 21

lassen. In solchem Falle bedarf es dann zum Beweise für die Anwesenheit von arseniger Säure nichts weiter, als aus der mechanisch abgeschiedenen Säure Arsen nach einer der in § 134 angegebenen

Weisen herzustellen.

Wenn der Versuch, arsenige Säure auf mechanischem Wege in Substanz absuscheiden, ohne Erfolg geblieben, und die Beschaffenheit des fraglichen Körpers das unmittelbare Einleiten von Schwefelwasserstoffgas nicht gestattet, so werden die etwa vorhandenen festen Stücke durch Zerschneiden mittelst der Scheere, oder durch Zerreiben in einem Porcellanmörser so weit zertheilt, dass sich das Ganze mittelst eines Trichters in eine tubulirte Retorte von passender Grösse einbringen lässt; die Schaale und der Trichter werden hierauf mit einem, dem der festen Bestandtheile des zu untersuchenden Körpers gleichen Gewichte *) reiner Salzsäure von 1,08 nachgespült, das Ganze durch Umschütteln vermischt, der Tubus der Retorte mit einem eingeschmirgelten Glasstöpsel verschlossen, der Hals derselben bis in den Bauch einer Vorlage, worin man etwa eine Unze Wasser vorgeschlagen, geführt, die Retorte endlich in ein Chlorcalciumbad gesetzt und durch eine untergestellte Weingeistlampe der Inhalt zum Sieden gebracht. Man unterhält das Sieden bis der grösste Theil des Flüssigen überdestillirt ist, und der Inhalt der Retorte daher schon sehr dick zu werden beginnt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, wird die Vorlage weggenommen, der Inhalt der Retorte mit der doppelten Menge alkoholisirten Weingeistes verdünnt und die Mischung nach einiger Zeit auf ein Seihetuch gebracht, wenn sich noch ungelöste gröbere Stücke darin vorfinden. Man süsst den Rückstand einige Male mit rectificirtem Weingeist aus und filtrirt endlich das Ganze durch Fliesspapier. Das Filtrat wird in die Retorte, deren Vorlage man mit einer neuen gewechselt hat, zurückgegeben, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in der Retorte mit dem früheren Destillate, welches möglicherweise Spuren von Chlorarsenik enthalten könnte, vermischt und nun Schwefelwasserstoffgas bis zum stark vorherrschenden Geruche desselben eingeleitet. Die mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängerte Flüssigkeit wird in einem Becherglase lose mit Papier bedeckt, an einem warmen Orte von 50 - 60° Temperatur so lange hingestellt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden, darauf wird die Flüssigkeit in ein anderes Becherglas abfiltrirt, der Bodensatz in einem kleinen Filter gesammelt und im Filter, nach dem Abflusse aller Flüssigkeit, mit destillirtem Wasser ausgesüsst.

Das Filter, worauf der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag gesammelt worden, wird, wenn letzterer nur sehr wenig beträgt, durch Uebergiessen mit erwärmtem Salmiakgeist ausgezogen, das ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen verdunsten gelassen, der Rückstand mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 übergossen, abermals im Sandbade eingetrocknet und der nunmehrige Rückstand,

^{*)} Man ermittelt diess am besten, indem man einen aliquoten Theil des zu prüfenden Gemenges in einem tarirten Schälchen eintrocknet und dann wiegt. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure muss vermieden werden, da sonst die Fallung sehr geringer Mengen von Schwefelarsen dadurch verhindert werden kann.

welcher, wenn der Niederschlag Schwefelarsen gewesen war, aus Arsen- und Schwefelsäure besteht, mit ungefähr dem 6- bis 8fachen Gewichte verkohlten Weinsteins (schwarzem Fluss) gemischt. Dieses Gemisch wird mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und dieses in dem S. 314 abgebildeten Apparat, genau so, wie es daselbst angegeben, behandelt. Es entsteht durch Reduction der Schwefelsäure, der Arsensäure und des Kali's, wasserstoffschwefeliges Schwefelkalium und metallisches Arsen, welches aufsublimirt. Die Kohle erleichtert, indem sie die Masse porös macht, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases.

Dass aber der gewonnene Metallspiegel Arsenmetall ist, und kein

Antimon, ergiebt sich:

«. aus der leichten Sublimirbarkeit von einer Stelle zur andern, wenn die Stelle der Röhre, wo sich der spiegelnde Ueberzug befindet, der Weingeiststamme genähert wird — Antimon ist weit minder slüchtig.

β. aus dem knoblauchartigen Geruche des Dampfes, welchen das aus der stark erhitzten Röhre entweichende dampfförmige Metall ver-

breitet - Antimondampf besitzt keinen solchen Geruch.

y. aus der Reaction, welche die wässerige Lösung des oxidirten Metallspiegels mit Schwefelwaserstoff, essigsaurer Silberoxydlösung und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak darbietet. - Die Oxydation des Metallspiegels wird am besten folgendermaassen bewerkstelligt: man schneidet mittelst einer kantigen Feile das Stück der Röhre, wo sich der Metallspiegel befindet, ab, schiebt es bis etwa in die Mitte einer 5-6 Zoll langen an beiden Enden offenen Glasröhre, welche gerade nur so viel weiter ist, als das Bruchstück, als nothwendig ist, damit dieses hineingehe. Man hält nun die Röhre an dem oberen Ende mittelst eines zusammengefalteten Papierstreifens zwischen zwei Fingern in möglichster aufsteigender Richtung fest, und erhitzt sie allmälig vom untern Ende anfangend bis zur Stelle, wo der Metallspiegel sich befindet, über der Weingeistlampe. Durch den entstehenden Luftstrom wird das Metall oxydirt und verflüchtigt, und lagert sich als weisses Sublimat im oberen kälteren Theile der Röhre ab. Man schneidet diesen Theil ab, übergiesst ihn in einem Probircylinder mit reinem Wasser und digerirt eine Zeit lang. Man prüft nun mit

essigsaurer Silberoxydlösung: bei Anwesenheit von Arsen

entsteht ein gelber Niederschlag;

schwefelsaurer Kupferoxyd-Ammoniaklösung: zeisig-

grüner Niederschlag;

Schwefelwasserstoffwasser: es entsteht nach vorhergegangenem Zusatz einiger Tropfen reiner Salzsäure eine gelbe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag.

War der Metallspiegel von Antimon herrührend, so wird keine von diesen Reactionen eintreffen (vgl. auch Th. I, S. 196).

Wenn der durch Schwefelwasserstoff gewonnene Niederschlag mehrere Grane betrug, so kann man auch so verfahren, dass man ihn in erwärmter verdünnter Kalilauge auflöst, die filtrirte Auflösung dann mit einer dem Kaligehalt der angewandten Lauge gleichen Menge Salpeter in einem Porcellanschälchen eintrocknet, und die trockene Salzmasse endlich bis zum Schmelzen erhitzt. Der Glührückstand aus arsensaurem, kohlensaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Kalibestehend, wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach übersättigt, die Lösung erwärmt, um die Kohlensäure zu verjagen, und endlich mit Kalkwasser gefällt. Der arsensaure Kalk wird in einem Filter gesammelt, mit Kalkwasser ausgewaschen und noch feucht mit ungefähr seinem vierfachen Gewichte von dem geglühten Gemenge aus Borax und Kohle gemengt. Das krümelige Gemisch wird in die Reductions-Röhre A geschüttet, die Röhre dann von dem oberhalb des Inhalts



hängen gebliebenen schwarzen Pulver gereinigt, letzte-

res über der Weingeistlampe behutsam und allmälig, aber nicht bis zum Glühen, erhitzt, die dadurch entwickelte Feuchtigkeit aber mittelst eines mit Löschpapier umwickelten Glasstabes entfernt, und nun die Erhitzung bis zum starken Glühen gesteigert. Die Arsensäure wird durch die Kohle reducirt und das Arsenmetall in den weiteren Theil der Röhre sublimirt.

Man kann auch den arsensauren Kalk in verdünnter reiner Salzsäure lösen und die Lösung in dem S. 315 abgebildeten Marsh'schen Apparate der Berliner wissenschaftlichen Commission in Medicinal-Sachen, behandeln, wie a. a. O. angegeben.

Spiessglanzgifte.

§ 136. Das Antimonmetall ist an sich in rein metallischem Zustande nicht giftig, bei gleichzeitiger Behrührung mit der Luft und sauren Flüssigkeiten bildet sich aber an den Berührungsstellen leicht etwas Oxyd, welches sich in den Flüssigkeiten löst und diesen drastische Wirkungen mittheilt. Diese letzteren treten besonders energisch hervor, wenn, wie es mehrentheils der Fall ist, das Antimonmetall in erheblichem Grade durch Arsenik verunreinigt ist.

Das Antimonmetall ist leicht erkenntlich an seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohres. — Es hat eine zinnweisse Farbe mit einem Stiche in das Bläuliche, starken Glanz auf dem frischen Bruche, ein ausgezeichnet strahlich blättriges Gefüge und lässt sich leicht zu einem schwärzlich grauen Pulver zerstossen. Auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, kommt ins Glühen und verdampft als ein weisser Rauch, welcher sich um die Probe herum auf die Kohle niederschlägt. Auch nachdem man mit dem Blasen aufgehört, fährt die glühend gemachte Metallkugel fort zu glühen und zu rauchen, bis sie ganz in ein Netz von feinen silberglänzenden Nadeln von Antimonoxyd eingehüllt ist. Ist das Antimonmetall arsenikhaltig, so riecht der Antimondampf auch knoblauchartig, was im entgegengesetzten Falle durchaus nicht stattfindet.

Antimonoxyd.

1. Das reine Antimonoxyd ist ein schweres weisses Pulver, oder auch feine Krystallnadeln, schmilzt und verdampst leicht, wenn es auf

der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt wird, und wird zu Metall reducirt, welches beim Erkalten zu festen Kugeln erstarrt. Diese sind spröde, lassen sich zu Pulver zerreiben und bieten für sich auf der Kohle erhitzt das oben beschriebene Verhalten dar. Es ist in erwarmter Salzsäure mehr oder weniger vollständig löslich; die Auflösung wird beim Eingiessen in reines Wasser weiss, in Schwefelwasserstoffwasser orangegelb getrübt. Metallisches Zink schlägt daraus Antimonmetall nieder, in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Wird die Auflösung vor dem Zusammenbringen mit metallischem Zink mit Salzsäure versetzt und dann das Zink hinzugesetzt, so enthält das sich entwickelnde Wasserstoffgas Antimon. Wird es durch eine an einer Stelle glühend gemachte Glasröhre (vgl. S. 317.) geleitet, so sondert sich das Antimon aus der gasigen Verbindung metallisch ab, und condensirt sich an der erhitzten Stelle selbst, in Gestalt eines das Gas bedeckenden glänzenden Metallspiegels, welches sich durch Erhitzen entweder gar nicht oder nur sehr schwierig weiter treiben lässt. Schneidet man die Röhre etwas oberhalb des Metallspiegels ab und erhitzt den letzteren, indem man die Röhre über der Flamme der Weingeistlampe hält, so lässt sich kein Knoblauchgeruch wahrnehmen. Wird das Röhrenende, wo sich das Sublimat befindet, in einen Probircylinder gesenkt, welches eine Mischung aus einigen Tropfen reiner Salzsäure und einem ganz kleinen Körnchen chlorsaurem Kali enthält, und ein wenig erwarmt, so löst sich das Sublimat auf; Schwefelwasserstoffwasser dazu gegossen, bewirkt nun sogleich eine orangegelbe Trübung, und nach einiger Zeit sammeln sich orangerothe Flocken am Boden.

Das Antimonoxyd wirkt stark brechenerregend und theilt diese Wirkung allen Verbindungen mit in deren Zusammensetzung es eingeht, namentlich aber dem sogenannten Brechweinstein, dessen wesentlichen Bestandtheil es bildet. Das Spiessglanzweiss, das Spiessglanzglas, die Spiessglanzleber, der Metallsafran und der Mineralkermes enthalten ebenfalls Antimonoxyd, jedoch in veriabelen Verhältnissen. Diese Körper werden auch in den Gewerben und Künsten benutzt.

Das Spiessglanzweiss, in neuerer Zeit als Malerfarbe an die Stelle des Bleiweisses empfohlen, ist, wenn es rein ist, Antimonsäure und besitzt in solchem Falle keine brechenerregende Wirkung, da es in den Flüssigkeiten des Thierkörpers sich nicht löst. Es ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt nicht beim Erhitzen auf der Kohle, wird aber gelblich und im Reductionsfeuer endlich ebenfalls zu Metall reducirt. Schneller und leichter geht die Reduction vor sich, wenn die Probe mit etwas Soda gemengt und dann erhitzt wird. Die Metallkugeln zeigen das oben bemerkte Verhalten.

Von der verdünnten Essigsäure wird es nicht gelöst, ebenso auch nicht von der Salpetersäure. Wird die eine oder die andere saure Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so erleidet das Filtrat beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung. Findet aber eine orangegelbe Trübung statt, so enthielt es Antimonoxyd. Von concentrirter Salzsäure wird es zu einer weisslich trüben Flüssigkeit gelöst, welche sich beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser mit orangegelber Farbe trübt.

Das Spiessglanzglas ist ein mehr oder weniger dunkelrothes durchsichtiges Glas, zum grössten Theil aus Antimonoxyd und etwas Schwefelantimon bestehend, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle dem Antimonoxyd ähnlich. Mässig verdünnte Salzsäure nimmt in der Kälte das Antimonoxyd daraus auf, und lässt das Schwefelantimon zurück; in der Hitze wird auch letzteres unter Entwickelung von Schwefelwasserstofigas aufgenommen; die Auflösung zeigt das oben beschriebene Verhalten.

Die Spiessglanzleber enthält Antimonoxyd, Schwefelantimon und Kali, liefert beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Flamme Metallkugeln und wird durch erhitzte Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgenommen. Aehnlich verhalten sich der

Spiessglanzsafran und der Mineralkermes (vgl. Thl. I, S. 510).

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Antimonoxyd nachzuweisen, zerreibt man diese in einem Porcellanmörser anhaltend zum feinsten Brei, setzt dann ein 10 von der gesammten Flüssigkeit reine Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zu, lässt dass Gemisch unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden digeriren und giesst dann das Ganze in ein Filter und lässt die Flüssigkeit absliessen. Man nimmt hierauf den Rückstand aus dem Filter mittelst eines reinen Horn- oder Porcellanlöffels heraus und wiederholt damit dieselbe Operation von Neuem. In die vereinigten sauren Filtrate leitet man Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruches und lässt darauf die Mischung ruhig stehen. Wenn Antimonoxyd gegenwärtig gewesen, so wird sich ein mehr oder weniger dunkler Niederschlag am Boden des Gefässes abgelagert haben. Man giesst die Flüssigkeit behutsam ab und sammelt den Bodensatz in einem Filter; man süsst den Inhalt des Filters mit frisch ausgekochtem Wasser gut aus, spült ihn dann mit Hülfe der Spritzflasche auf das sorgfältigste in ein Porcellanpfanchen ab, lässt abermals absetzen, giesst die Wässerigkeit ab, so weit als es ohne Verlust an Niederschlag geschehen kann, erhitzt dann den Rest bis zum Sieden und fährt damit fort unter tropfenweisem Zusatz von concentrirter reiner Salzsäure, bis alles Suspendirte gelöst ist. Aus dieser Lösung kann nun das Antimonoxyd mittelst Aetzammoniaks abgeschieden und aus diesem letztern durch Erhitzen mit gleichviel schwarzem Fluss in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre das Antimonmetall metallisch hergestellt werden.

Betrug der mittelst Schwefelwasserstoff gewonnene Niederschlag so wenig, dass man nicht wohl erwarten kann, auf die oben beschriebene Weise leicht erkenntliches Metall zu erhalten, so wird man die salzsaure Lösung am zweckmässigsten in dem S. 315 beschriebenen Apparate der Marsh'schen Probe unterwerfen. Man versetzt sie zu diesem Zwecke mit einem Uebermaasse von verdünnter reiner Salzsäure, giesst die Mischung in den Cylinder, lässt dann durch Oeffnung des Hahns die saure Flüssigkeit in das innere Rohr, welches das Zink enthält, treten und verschliesst den Hahn sogleich wieder. Sobald sich das ganze Rohr mit Gas angefühlt haben wird, bringt man die horizontale Röhre in der Mitte durch eine untergesetzte Weingeistlampe zum Glühen und senkt dabei das niederwärts gebogene of-

fene Ende dieser Röhre in eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Man öffnet nun den Hahn, so dass das Gas nur langsam Blase für Blase aus der Röhre durch die vorgeschlagene Flüssigkeit hindurch entweichen kann. Enthält nun die mit dem Zink in Berührung gewesene salzsaure Lösung Antimon aufgelöst, so ist auch, wie bereiss erwähnt, das sich entwickelnde Wasserstoffgas antimonhaltig, und setzt solches bei seinem Durchgange durch die erhitzte Röhre an der erhitzten Stelle in Form eines metallisch glänzenden Sublimats ab. Dieses zeigt bei weiterer Prüfung das oben angedeutete Verhalten. Sollte ein Theil des Antimonwasserstoffgases der Zersezzung durch die Hitze entgangen sein, was übrigens weit weniger der Fall ist, als mit dem Arsenwasserstoffgas, so wird es bei seinem Eintreten in die Silberlösung zersetzt unter Bildung von Antimonsilber, welches in Gestalt eines grauen Pulvers niederfällt. Wie ausserdem noch das Antimonsublimat von dem Arsensublimat nach Fresenius unterschieden werden kann, ist Th. I, S. 197 näher angegeben.

Wenn es durch die eben beschriebenen Operationen nicht gelungen ist, positive Resultate in Betreff der Anwesenheit von Antimon zu gewinnen, so muss das, was bei der kalten Digestion mit der verdünnten Salzsäure zurückgeblieben, einer weitern Untersuchung unterworfen werden. Zu diesem Behufe kocht man diesen Rückstand wiederholt mit erneuerten Portionen von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser aus. Die zusammengegossenen Abkochungen werden dann bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, darauf mit Wasser, wozu 1/10 Salzsäure zugesetzt, aufgenommen, die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat wie im Vorhergehenden angeführt behandelt. - Wenn sich nun hierbei die Anwesenheit von Antimon ergiebt, so bleibt es unentschieden, ob dasselbe als Oxyd in der fraglichen Substanz ursprünglich enthalten war. Es ist diess sogar sehr unwahrscheinlich. Höchst wahrscheinlich dagegen, dass es als Antimonsäure oder Schwefelantimon vorhanden gewesen. Diese werden aber sehr oft in ziemlich grossen Dosen gereicht, ohne Erbrechen zu erregen und ohne als Gift zu wir-Die vorangegangenen pathologischen Erscheinungen müssen daher in solchem Falle zur Entscheidung in Betracht gezogen werden.

Sollte sich im Verlaufe der Untersuchung ergeben, dass die auf Antimongehalt zu prüfende Substanz andere, ebenfalls durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthält, so z. B., wenn der durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung veranlasste Niederschlag schwarz ist, so wird man zweckmässiger verfahren, wenn man diesen Niederschlag, anstatt ihn unmittelbar in Salzsäure zu lösen, in einem Becherglase sammelt, mit etwas Aetzkalilösung übergiesst, darauf Schwefelwasserstoffgas einleitet, die Mischung etwas erwärmt, filtrirt und das Filtrat nun mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Das Antimon, wenn es vorhanden, bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, während die anderen, mit schwarzer oder dunkelbrauner Farbe fällbaren Metalle, in dem Filter zurückbleiben. Bei der Uebersättigung des alkalischen Filtrats mit Salzsäure wird das Schwefelantimon wieder

gefällt, sammelt sich in orangegelben Flocken am Boden und kann nun weiter, in der angegebenen Weise, untersucht werden.

Brechweinstein.

2. Der Brechweinstein dürfte unter den Antimonoxydpräparaten bei weitem am häufigsten zu gerichtlich-chemischer Nachforschung Veranlassung geben. Es kommt vor, krystallisirt in durchsichtigen tetraëdrischen Krystallen oder mürben mattweissen Bruchstücken solcher Krystalle, oder endlich, und zwar am gewöhnlichsten, als ein weisses Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt schwach süsslich, hintennach schwach metallisch; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, verkohlt es, unter Verbreitung des bekannten eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsteinsäure, und liefert Metallkugeln, welche nach dem Erkalten spröde sind und für sich erhitzt die S. 324 be-

schriebenen Erscheinungen darbieten.

Der Brechweinstein ist in Wasser zu einer wasserklaren Flüssigkeit löslich (vgl. Thl. I. S. 504). Schwefelwasserstoff färht die Auflösung, wenn sie sehr verdünnt ist, roth; nach längerer Zeit bildet sich ein orangegelber Bodensatz; dieser Bodensatz entsteht weit früher, wenn die Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoff mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wird. Wird der Niederschlag absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit klar abgegossen, und dann Aetzammoniak zugefügt, so bedarf es einer sehr grossen Menge desselben, um den Niederschlag verschwinden zu machen, einige Tropfen Schwefelammonium-Flüssigkeit veranlassen aber sogleich die Auflösung. Wird die wässerige Brechweinsteinlösung mit Salzsäure versetzt und die Mischung im Marsh'schen Apparate mit reinem Zink in Berührung gesetzt, so entsteht antimonhaltiges Wasserstoffgas, woraus auf die oben beschriebene Weise leicht erkenntliches metallisches Antimon gewonnen werden kann. - Aufgüsse und Abkochungen von adstringirenden Pflanzensubstanzen zersetzen sehr leicht die Brechweinsteinlösung und veranlassen einen Niederschlag, worin fast alles Antimonoxyd enthalten ist, während die klar filtrirte Flüssigkeit nichts oder nur äusserst kleine Spuren davon zurück hält. - Wenn eine stark verdünnte wässerige Lösung von Brechweinstein längere Zeit sich selbst überlassen bleibt, so erleidet die Weinsteinsäure allmälig eine Entmischung, es entsteht kohlensaures Kali, das Antimonoxyd verwandelt sich in Antimonsäure und fällt als weisses Pulver nieder.

Wenn die auf Brechweinstein zu prüsende Flüssigkeit nebenbei noch andere Metalle enthält, welche ebenfalls durch Schweselwasserstoff gefällt werden, und zwar mit dunkeler Farbe, so dass die characteristische orangegelbe Farbe des Antimonniederschlages nicht erkannt werden kann, so sammele man den Niederschlag in einem Filter, süsse ihn mit frisch ausgekochtem Wasser aus, spühle ihn dann mit Hülse der Spritzslasche in ein kleines Becherglas, lässt absetzen und fügt, nachdem die klare Flüssigkeit abgegossen, Aetzkalilösung und darauf Schweselwasserstoff zu. Das Antimon geht in die Lösung über, die fremden Metalle (Zinn und Arsen ausgenommen) bleiben zurück. Man siltrirt ab, süsst das Filter mit Schweselwasserstoffwasser aus und

übersättigt das Filtrat mit reiner Salzsäurc. Das Schwefelantimon fällt nun mit der ihm eigenthümlichen Farbe nieder. — Behus der Marsh'schen Probe sind übrigens die fremden Metalle nicht hinderlich, sofern man nicht Veranlassung hat, auf dieselben Rücksicht zu nehmen.

Brechweinstein und organische Substanzen. a. Der fragliche Körper ist eine Flüssigkeit, z. B. Wein, Bier, Urin. Man engt die Flüssigkeit durch Verdunsten, je nach Bedürfnisse, bis auf den 4ten, 6ten oder 8ten Theil ein, versetzt den Rückstand mit dem Sten Theile officineller reiner Salzsäure, filtrirt, wenn es nöthig sein sollte, und leitet Schwefelwasserstoffgas in die Mischung ein. Man lässt das Gemisch ruhig stehen, giesst dann die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar ab und sammelt letzteren in einem Filter. Man spült nach Abflusse der Flüssigkeit den Inhalt des Filters mit frisch ausgekochtem und wiedererkaltetem Wasser aus, und endlich, nachdem man mittelst eines Glasstabes das Filter durchstochen hat, den Inhalt desselben in ein Porcellanpfänchen ab. Man giesst die Flüssigkeit so weit wie es angeht ab, erhitzt den Rückstand über der Weingeistlsmpe bis zum Sieden und setzt während dem reine Salzsäure in kleinen Portionen zu, bis alles aufgelöst ist. Aus dieser Lösung kann nun mittelst Aetzammoniaks das Antimonoxyd ausgefällt werden; oder man unterwirft diese, wie S. 326 angegeben, der Marsh'schen Probe. Diese kann übrigens auch unmittelbar mit der fraglichen Flüssigkeit unternommen werden, nachdem man sie vorher durch Verdunsten angemessen concentrirt, und dann mit Salzsäure versetzt und filtrirt hat, wenn durch die Salzsäure irgend eine Coagulation verursacht worden. -Wenn diese Versuche ohne Resultate geblieben, so müssen die etwanigen durch Salzsäure bewirkten Coagula für sich mit einer Mischung aus Wasser und Salzsäure wiederholt ausgekocht werden. Die Abkochungen werden filtrirt und das Filtrat nun wie oben angegeben behandelt.

b. Der fragliche Körper ist consistent oder breiig. Man zertheilt den Körper möglichst sein und kocht ihn 1/4 - 1/2 Stunde lang mit reinem Wasser aus. Man seiht durch, vermischt das Durchgeseihete mit einem gleichem Volum stärksten Weingeistes und filtrirt. Von dem Filtrate wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand concentrirt, mit Salzsäure versetzt u. s. w., wie im Vorhergehenden angegeben.

Hat man auf diese Weise kein Antimon gewonnen, so wird die Auskochung mit dem, was beim ersten Auskochen mit blossem Wasser ungelöst zurückgeblieben und wozu man noch den durch Weingeist gewonnenen Niederschlag zugefügt, wiederholt, zu dem Wasser aber ¹/₆ reine Salzsäure zugefügt. Die Abkochungen werden filtrirt und damit wie im Vorhergehenden verfahren.

Hat man nun auf irgend eine Weise die Anwesenheit von Antimon dargethan, so bleibt es allerdings immer noch unentschieden, bo es in Form von Brechweinstein (weinsteinsaurem Antimonoxyd-Kali) anwesend gewesen. Indess, bei dem geringen Antheil, welchen die übrigen Bestandtheile des Brechweinsteins an dessen gistiger Wirkung haben, ist diess ohne Belang, zumal es auch anderseits kaum

möglich ist, so geringe Quantitäten Kall und Weinsteinsäure, wie sie in einem Gewichte Brechweinstein, das zur Hervorrufung bedenklicher Symptome binreicht, enthalten sind, mit Sicherheit nachzuweisen, und beide Stoffe auch schon an und für sich in manchen Nahrungsmitteln vorkommen.

Spiessglanzbutter.

3. Die Flüssigkeit, welche gewöhntich mit dem obigen Namen bezeichnet wird, ist eine Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure und verhält sich gegen organische Körper als ein kräftiges Aetzmittel, als welches es auch nicht selten in der Veterinärpraxis angewandt wird. Es ist eine mehr oder weniger gelblich gefärbte Flüssigkeit, leicht daran erkenntlich, dass sie beim Eingiessen in Wasser einen reichlichen weissen Niederschlag veranlasst, welcher in einem Zusatz von Weinsteinsäure sich leicht wieder auflöst; beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser ist der Niederschlag orangeroth. Der weisse Niederschlag (Algarottpulver) besteht im Wesentlichen aus Antimonoxyd, der orangerothe aus Schwefelantimon.

Wenn die salzsaure Spiessglanzslüssigkeit sehr stark salzsäurehaltig oder sehr gering antimonoxydhaltig ist, so kann es wohl sein, dass sie beim Vermischen mit Wasser nicht mehr getrübt wird; der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser entsteht aber jedenfalls. Auch

liefert sie im Marsh'schen Apparate metallisches Antimon.

Quecksilbergifte.

§ 137. Zu den Quecksilbergiften gehören vorzugsweise wegen der Heftigkeit ihrer Wirkung und wegen ihrer Anwendung in den Künsten und Gewerben: das Quecksilberchlorid oder ätzende Sublimat, das rothe Quecksilberoxyd oder rothe Präcipitat, das ammoniakalische Quecksilberchlorid oder weisse Präcipitat, die salpetersaure Quecksilberlösung, die Verbindungen des Quecksilbers mit Jod und das Cyanquecksilber. Weit minder giftig sind das Quecksilberchlorür oder Kalomel und das Quecksilbersulfür oder Zinnober.

Quecksilberchlorid.

1. Das Quecksilberchlorid, gewöhnlich ätzendes Sublimat oder Aetzsublimat genannt, kommt vor krystallisirt in farblosen vierseitigen prismatischen Säulen oder zarten Nadeln, häufiger in mehr oder weniger compacten schweren Bruchstücken von schüsselförmigen weissen Broten, deren convexe Seite glatt und glänzend erscheint, worauf das Messer beim Ritzen einen matt weissen Strich zurücklässt (das Chlorür giebt einen gelben Strich); die innere (concave) Fläche ist minder compact, uneben und mit kleinen glänzenden spiessigen Krystallen besetzt. Es ist geruchlos, von äusserst ätzendem, gleichzeitig unangenehmen, metallischem Geschmack (das Chlorür ist fast geschmacklos). Auf glühende Kohlen geworfen, verflüchtigt es sich sogleich in dicken weissen Dämpfen, welche die Geruchs- und Athmungsorgane höchst unangenehm afficiren, aber durchaus nicht nach Knoblauch riechen; in der Glasröhre erhitzt, schmilzt es (das Chlorür

schmilzt nicht) und sublimirt. Wird ein wenig Aetzsublimat in eine enge an einem Ende verschlossene Glasröhre gethan und darüber etwas Eisenfeile geschüttet, letztere sodann mittelst des Löthrohrs zum Glühen erhitzt und darauf die Flamme auf das Ende der Röhre, wo sich das Chlorid befindet, gerichtet, so dass dessen Dampf mit dem erhitzten Eisenpulver in Berührung kommt, so wird es zersetzt und es lagert sich im obern Theile der Röhre ein Sublimat von feinen Quecksilberkugeln, welche beim Reiben zu grösseren Kugeln zusam-

menfliessen, ab.

Das Quecksilberchlorid ist in 14-16 Theilen kalten Wassers, vielmehr in heissem Wasser löslich, und in Aether und Weingeist sehr leicht löslich. Aether mit der wässerigen Quecksilberchloridlösung geschüttelt, entzieht derselben einen Theil des Salzes. Die wässerige Lösung ist geruchlos, nach dem Filtriren wasserklar und farblos, von sehr unangenehmen metallisch-stiptischem Geschmack, liefert bei der Destillation aus Glasgefassen ein chloridhaltiges Destillat, röthet Lackmuspapier und grünt Veilchensyrup, wird durch Kalkwasser in Uebermaass orangegelb, durch Aetzammoniak weiss, durch Schwefelwasserstoff in Uebermaass schwarz (vgl. Th. I. S. 321), durch Jodkalium Anfangs weiss, dann roth gefällt. Der letztere Niederschlag ist in einem Uebermass des Fällungsmittels leicht löslich. Gallustinctur, schwefelsaure, phosphorsaure und oxalsaure Alkalien sind ohne Wirkung; salpetersaures Silberoxyd verursacht einen weissen käsigen Niederschlag. Bringt man einen Tropfen Quecksilberchloridlösung auf einen Streifen blank gescheuerten Kupferblechs, so entsteht alsbald ein grauer Fleck, welcher durch Reiben mit dem Finger oder weichem Fliesspapier silberfarben wird. In einer Flüssigkeit, welche nur 30000 Quecksilberchlorid enthält, wird die Oberstäche des Kupfers noch sichtbar amalgamirt, besonders, wenn man die Vorsicht gebraucht, der Flüssigkeit vorher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Man führt dieses Experiment am besten folgendermaassen aus: man nimmt einen Streifen ganz dünnen Kupferblechs, taucht diesen zuerst in reine Chlorwasserstoffsäure von 1,08, sodann in destillirtes Wasser und darauf in die fragliche Flüssigkeit. Man lässt ihn darin nach Bedürfniss 6—24 Stunden liegen, spühlt ihn dann in destillirtem Wasser ab und lässt trocken werden. Man rollt hierauf den trocknen Streifen zusammen, so dass er in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre vor etwa 2 Linien Durchmesser eingebracht werden kann. Man zieht nun die Röhre etwas oberhalb des Kupfers in ein Haarröhrchen aus und erhitzt endlich den untern Theil der Röhre, wo sich der zusammengerollte Kupferstreifen befindet, über der Weingeistlampe zum Glühen. Das Quecksilber verwandelt sich in Dampf, welcher sich in dem verengten Theil zu einem Sublimat von kleinen Quecksilberkügelchen condensirt, die mittelst der Lupe leicht

als solche erkannt werden können.

Durch organische Substanzen, besonders eiweisshaltige, wird die Quecksilberchloridlösung mehr oder weniger schnell zersetzt und Niederschläge darin hervorgebracht, welche Verbindungen der organischen Substanz entweder mit unzersetztem Chlorid oder mit Chlorür sind, während die Flüssigkeit wenig oder gar kein Quecksilber zurückhält. Aus den Niederschlägen der erstern Art zieht Kochsalzlösung einen Theil des Chlorids aus, nicht aber aus den letzteren; dagegen hält in letzterem Falle die Flüssigkeit vermittelst der gebildeten Chlor wasserstoffsäure einen Theil unzersetzten Chlorids zurück, welches daraus mittelst Aethers ausgezogen werden kann. Uebrigens geschieht die Fällung der Quecksilberchloridlösung nicht durch alle organische Substanzen augenblicklich, bei manchen sogar erst nach einem langen Zeitraume; durch den Zutritt des Lichts wird sie aber jedenfalls sehr begünstigt und dann enthält der Niederschlag stets mehr oder weniger regulinisches Quecksilber. — Bei Aufsuchung von Quecksilberchlorid in organischen Gemengen wird man, je nach den Umständen, am

besten folgendermaassen verfahren.

a. Das fragliche Gemenge ist eine Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird sehr vorsichtig von dem etwanigen Bodensatz (a) abgegossen, in einem verschliessbaren Gefässe mit dem gleichen Volum Aether übergossen, darauf beide 1/4 Stunde lang wohl untereinander geschüttelt. Man verschliesst das Glas mit einem Kork, durch welchen eine an beiden Enden offene Glasröhre gesteckt ist, deren innerer Theil bis auf den Boden des Gefässes reicht, stürzt dann das Glas um und lässt den Aether sich vollständig absondern. Sobald dieses letztere geschehen, wird der Kork etwas gelüftet und die wässerige Flüssigkeitsschicht absliessen gelassen, so dass die ätherische Lösung in dem Gefässe zurückbleibt. Diese wird hierauf in eine tubulirte Retorte ausgegossen und aus dem Wasserbade abdestillirt. Beträgt die Mischung nur wenig, etwa einige Unzen, so kann man auch den Aether in eine Schaale absliessen lassen, und zur freiwilligen Verdunstung hinstellen, natürlicherweisse aber mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, welche durch die leichte Entzündlichkeit des Aethers geboten werden. Man nimmt den Rückstand mit etwas wenigem destillirtem Wasser auf, filtrirt die wässerige Lösung und prüft das Filtrat mit den oben angeführten Reagentien, besonders aber mit dem Blattkupfer.

Wenn man auf die eben angegebene Weise in der ätherischen Flüssigkeit kein Quecksilber aufgefunden hat, geht man zur Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit und des Bodensatzes a über. Man giesst beide in denselben Destillirapparat über, fügt dazu '6 dem Volum nach reine concentrirte Salpetersäure und destillirt aus dem Chlorcalciumbade ab, bis der Rückstand Syrupsconsistenz besitzt. Man nimmt diesen mit wenigem Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, fügt dann Chlorwasserstoffsäure bis zur starksauren Reaction und schüttelt hierauf das Ganze mit seinem gleichen Volum Aether anhaltend. Man lässt den Aether sich absondern, trennt ihn dann auf die vorerwähnte Weise von der Salzlösung, lässt verdunsten u. s. w. wie

im Vorhergehenden.

b. Das fragliche Gemeng enthält consistente Theile. Man zerrührt es in einem Mörser mit Ausguss mit starkem Weingeist bis zum zehnfachen Betrag und giesst dann das Ganze in ein Filter. Sobald die Flüssigkeit abgeflossen, wird der Rückstand im Filter noch einige Male mit Weingeist ausgesüsst, die weingeistige Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rest endlich mit Aether geschüttelt. Den abgegossenen Aether lässt man in einem Porcellanschälchen in freier Luft verdunsten, nimmt den Rückstand mit wenigem kaltem destillirten Wasser auf und prüft diese Lösung mit den geeigneten Reagentien.

Ist auf diese Weise kein Quecksilber gefunden worden, so wird der vom Weingeist nicht gelöste Rückstand mit einer Auflösung von 1 Theil Chlornatrium in 4 Th. destillirtem Wasser unter öftern Umschütteln eine Zeitlang kalt digerirt, darauf die Hälfte dem Volum nach Aether zugesetzt und das Ganze tüchtig geschüttelt. Der Aether wird abgesondert, verdunsten gelassen, u. s. w. wie im Vorhergehenden angegeben.

Hat man nun auch jetzt kein Quecksilber ermitteln können, so bringe man das gesammte kochsalzhaltige Gemenge in eine tubulirte Retorte, füge so viel reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zu, als Kochsalz angewandt worden, und destillire aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Der Rückstand wird mit gleichviel Wasser aufgenommen, darauf noch ein gleiches Volum Aether zugesetzt, das Ganze wohl umgeschüttelt und damit weiter wie im Vorhergehenden verfahren.

Wenn man übrigens auf die eine oder die andere Weise Quecksilberchlorid ermittelt hat, so folgt daraus keinesweges, dass es ursprünglich als solches genossen oder den organischen Stoffen beigemengt worden, und am wenigsten, wenn es, wie zuletzt erwähnt, nur durch Zuziehung von Kochsalz oder Salzsäure hat ermittelt werden können. Quecksilberchlorid bildet sich nämlich sehr leicht, wenn irgend eine Sauerstoffquecksilberverbindung längere Zeit mit irgend einem löslichen Chlorid, besonders einem alkalischen, in Berührung sich befindet. Auch Quecksilberchlorür (Kalomel) giebt unter solchen Verhältnissen mehr oder weniger leicht zur Entstehung von Quecksilberchlorid Anlass. Wie denn auch von vielen Aerzten die Heilwirkung des Kalomels zum grössten Theile dem aus der Zersetzung desselben hervorgehenden Quecksilberchlorid zugeschrieben wird (vgl. Th. I. § 329).

Quecksilberoxyd.

2. Das rothe Quecksilberoxyd (vgl. Th. I. S. 340), gewöhnlich rothes Präcipitat genannt, erscheint entweder als ein glänzendes hellziegelrothes krystallinisches Pulver, mehr oder weniger zu grösseren Massen conglomerirt, von bedeutendem specifischem Gewichte, oder es ist ein fein zertheiltes blassrothes oder auch orangegelbes Pulver, geruchlos, von widerlichem metallischem Geschmack, in Wasser nur sehr wenig, in Weingeist und Aether gar nicht löslich, leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure zu einer Quecksilberchloridlösung, deren Verhalten zu Reagentien daher ganz mit dem Verhalten dieser letzteren übereinstimmt. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, zuletzt fast schwarz, endlich wird es vollständig verflüchtigt; goldene Gegenstände diesem Dampf ausgesetzt, werden dadurch silberweiss.

Geschieht die Erhitzung in einer Glasröhre, so bedeckt sich der obere Theil der Röhre mit einem Anfluge von feinen Quecksilberkügelchen.

Wenn Quecksilberoxyd organischen Substanzen beigemengt ist, so wird es meistens schon durch das Auge darin erkannt werden können; da aber nicht alles, was die Farbe des Quecksilberoxyds darbietet, Quecksilberoxyd ist, und ebenso letzteres nicht immer ein gleiches Ansehen besitzt, so ist z. B. das durch Pracipitation gewonnene Quecksilberoxyd ganz blass orangegelb, so reicht natürlicherweise die blosse Anschauung zur Constatirung seines Vorhandenseins nicht hin, sondern es sind weitere Prüfungen erforderlich. Man sucht das in dem Gemenge zerstreuete vermeintliche Quecksilberoxyd durch Abschlämmen zu concentriren, indem man das organische Gemenge mit Wasser anrührt und in einem Glase dann absetzen lässt. Das Quecksilberoxyd wird in Folge seiner grösseren Eigenschwere zuerst zu Boden fallen und sich da vorzugsweise ansammeln. Man giesst das überstehende Gemenge zum grössten Theil ab, vermischt den Rest abermals mit Wasser, lässt von Neuem absetzen und giesst ab. Endlich giesst man etwas reine Chlorwasserstoffsäure auf den Rest, schüttelt das Ganze tüchtig um und vermischt es endlich mit einem gleichen Volum Aether. Wenn Quecksilberoxyd in dem Bodensatz vorhanden war, so findet es sich jetzt als Chlorid im Aether gelöst, bleibt als solches nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zurück, und kann nun weiter, wie auf S. 331 angegeben, geprüft werden.

Weisses Präcipitat.

3. Das weisse Präcipitat oder ammoniakalische Quecksilberchlorid, ein nicht minder heftiges Gift als das rothe Quecksilberoxyd, ist ein conglomerirtes weisses Pulver, geruchlos, von widerlichem metallischem Geschmack, in Wasser nicht löslich, löslich in Säuren. Aether nimmt aus diesen Lösungen Quecksilberchlorid auf, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt und dann leicht an den diesen Körpern charakterisirenden Reactionen erkannt werden kann. Auf glühender Kohle verdampst es ohne Rückstand, in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, liesert es ein weisses Sublimat; wird es vor dem Erhitzen mit Soda gemengt, so entwickelt es dann ammoniakalische Dämpse und liesert ein Sublimat von metallischem Quecksilber. Durch Schweselwasserstosswasser wird das weisse Präcipitat schwarz, durch Jodkalium roth, durch ätzende sixe Alkalien gelb gesärbt.

Aus organischen Gemengen wird das weisse Präcipitat am zweckmässigsten mittelst Salzsäure ausgezogen. Wird dann die zalzsaure Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Quecksilber-

chlorid daraus auf.

Salpetersaure Queksilberlösung.

4. Die salpetersaure Quecksilberlösung wird in manchen Gewerben technisch angewandt, z.B. in der Hutmacherei, und könnte daher leicht Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung werden. Sie wird am häufigsten von den Technikern, welche davon Gebrauch

machen, selbst bereitet, durch Digeriren von Quecksilber mit Salpetersäure in gelinder Wärme, und besteht in solchem Falle aus einem Gemisch von salpetersaurem Quecksilberoxyd und —oxydul in einem Uebermaass von wässeriger Salpetersäure gelöst, zuweilen kann sie wohl auch nur Quecksilberoxyd enthalten.

Es ist eine farblose, schwere, höchst ätzende Flüssigkeit, besitzt den Geruch nach Salpetersäure, wirkt sehr stark entfärbend auf Indigosolution, färbt aber selbst organisches Gewebe, z. B. die Oberhaut an den Fingern, purpurroth. Wird ein Tropfen davon auf blankes Kupfer abgerieben, so färbt sich dieses silberweis. Wird die Flüssigkeit mit Kochsalz vermischt, so entsteht nur dann ein Niederschlag, wenn die erstere Quecksilberoxydul enthält; ist nur Oxyd vorhanden, so bleibt das Gemisch klar. Wird die Mischung mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Quecksilberchlorid daraus auf, weil Quecksilberoxydsalze und Kochsalz sich stets wechselseitig in ein Natronsalz und

Quecksilberchlorid verwandeln.

Um in organischen Gemengen das Vorhandensein von salpetersaurem Quecksilber nachzuweisen, kocht man diese nach Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers mit einem Uebermaasse von kohlensaurem Kalk eine Zeitlang, zieht dann die Mischung mit starkem Weingeist aus und filtrirt. Man lässt den Weingeist verdunsten oder destillirt ihn aus dem Wasserbade ab, fällt den Rückstand mit kohlensaurem Kali, filtrirt abermals und untersucht das Filtrat, ob sich salpetersaures Kali darin vorfindet, wie in § 129 angegeben. Behufs der Aufsuchung des Ouecksilbers sowohl in dem, was der Weingeist ungelöst zurückgelassen, als auch in dem durch den kohlensauern Kalk bewirkten Niederschlage, werden beide mit einander vermengt, und dazu in Weingeist gelöste Cyanwasserstoffsäure bis zum starken Vorwalten des Geruches zugesetzt, und die Mischung eine Zeitlang in Digestion gelassen. Darauf wird dieselbe mit Weingeist von 65 Proc. ausgezogen, filtrirt, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, zu dem Rückstande in der Retorte durch den Tubus eine angemessene Menge reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt und abermals im Chlorcalciumbade erhitzt, um die Cyanwasserstoffsäure wieder auszutreiben. Der Rückstand endlich wird mit Aether eine Zeitlang geschüttelt, darauf nach geschehener Absonderung, abgegossen und der freiwilligen Verdampfung überlassen. Was nun nach dem Verdunsten des Aethers zurückgeblieben, wird in der oben erwähnten Weise auf Quecksilberchlorid geprüft.

Jodquecksilber.

5. Von den Verbindungen des Quecksilbers mit Jod kommt die rothe, das Quecksilberjodid, zuweilen als Malerfarbe im Handel vor. Das rothe Jodquecksilber ist leicht erkenntlich an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe. Es schmilzt und verdampft vollständig, die Dämpfe condensiren sich im obern Theile der Röhre zu citrongelben nadelförmigen Krystallen, welche allmälig wieder roth werden. Auch auf einer Porcellanuntertasse, welche man mit einer zweiten bedeckt, kann man den Versuch

anstellen. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in heissem Weingeist, besonders leicht löslich in einer Auflösung von Jodkalium. Die Lösungen sind farblos. Aus der zuletzt erwähnten Lösung wird es durch Salpetersäure niedergeschlagen, und Schwefelwasserstoff bringt darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit farbt sich an der Luft braun.

In organischen Gemengen ist es leicht an den darin zerstreueten rothen Puncte zu erkennen. Durch siedenden starken Weingeist kann es daraus ausgezogen werden; während des Erkaltens oder Verdunstens des Weingeists krystallisit es in rothen Krystallen heraus, wofern

nicht etwa gleichzeitig Jodkalium gegenwärtig ist.

Die übrigen Jodquecksilberverbindungen sind dunkelgrün oder gelb.

Cyanquecksilber.

6. Das Cyanquecksilber, zuweilen auch blausaures Quecksilber genannt, bildet weisse, undurchsichtige, vierseitige säulenförmige Krystalle, kommt wohl auch zuweilen in kleinen nadelförmigen Krystallen vor, ist geruchlos, von sehr widerlichem scharf metallischem Geschmack, löst sich in 8 Th. kaltem Wasser, auch in Weingeist, obwohl schwieriger, nicht in Aether. Die Auflösung wird weder durch kaustische, noch durch kohlensaure Alkalien zersetzt; sie wird nicht durch Jodkalium getrübt, wohl aber durch salpetersaures Silberoxyd und durch Schwefelwasserstoff, welcher die Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber und von Cyanwasserstoff veranlasst. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und destillirt, so geht Cyanwasserstoff über und der Rückstand enthält Quecksilberchlorid, welcher durch Aether ausgezogen werden kann. Mit verdünnter Schwefelsäure und metallischem Eisen in Berührung, entsteht ebenfalls Cyanwasserstoff und Quecksilber wird redurch.

Aus organischen Gemengen wird das Cyanquecksilber am besten mittelst heissen Weingeistes ausgezogen. Der Auszug wird noch siedend heiss filtrirt, das Filtrat sodann zuerst für sich und zuletzt, wenn aller Weingeist entfernt und die Vorlage gewechselt worden, mit einem Zusatz von Chlorwaserstoffsäure destillirt. Es destillirt Cyanwasserstoffsäure über und in dem Rückstande bleibt Quecksilber chlorid zurück, welches nun mit Aether ausgezogen werden kann.

Quecksilberchloritr.

Das Quecksilberchlorür oder Kalomel kommt vor entweder als weisses Pulver oder als compacte feste Stücke. — Das pulverige Kalomel ist ein schweres weisses Pulver, zuweilen auch mehr oder weniger grau, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen ist; in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, löslich in Königswasser unter Verwandlung in Quecksilberchlorid. Durch alkalische Flüssigkeiten wird es in ein schwarzgraues Pulver verwandelt, die abfültrirte alkalische Flüssigkeit giebt dann nach der Uebersättigung mit Salpetersäure einen käsigen weissen Niederschlag von Chlorsilber Durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Schwefelleberlösung

wird es schwarz, durch Jodkaliumlösung dunkelgrün. In der Glasröhre für sich erhitzt, verdampft es ohne vorher zu schmelzen; wird
es vor dem Erhitzen mit trockenem kohlensaurem Natron gemengt,
und dann erhitzt, so liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Das compacte Kalomel stellt gewöhnlich Bruchstücke von
schüsselförmigen Brodten dar, deren convexe Seite eben und glasglänzend ist und worauf harte Körper beim Reiben einen blassgelben
Strich hinterlassen; die innere concave Seite ist uneben durch hervorragende nadelförmige Krystallspitzen. Beim Erhitzen und gegen

Reagentien verhält es sich wie das pulverige Präparat.

Um in organischen Gemengen die An- oder Abwesenheit von Kalomel nachzuweisen, ist es nothwendig, sich vorher von der Abwesenheit des rothen und weissen Präcipitats zu überzeugen. Zu diesem Behufe zerrührt man diese mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers zu einer dünnen Flüssigkeit, lässt absetzen, giesst dann ab und wiederholt mit dem Bodensatz dieselbe Operation noch mehrere Male. Darauf übergiesst man den Bodensatz mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure, so dass das Gemisch merklich sauer reagirt, lässt eine Weile, ohne irgend Wärme anzuwenden, in gegenseitiger Berührung und vermischt dann das Gemisch mit dem doppelten Volum Aether. Man scheidet die ätherische Flüssigkeit ab, lässt verdunsten und untersucht nun, ob sich in dem Rückstand Quecksilberchlorid vorfindet. Ist letzteres nicht der Fall, so geht man zur Untersuchung des vom Aether nicht Aufgenommenen über. Man verdünnt dieses abermals mit Wasser, giesst in ein Filter und süsst so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht, mehr röthet. Darauf spült man den Inhalt des Filters in ein Glas ab. setzt etwas wässerige Cyanwasserstoffsäure zu, verstopft das Glas und digerirt das Gemisch eine Zeitlang unter öfterem Umschütteln. Man vermischt hierauf mit einer hinreichenden Menge starkem Weingeist, erhitzt bis zum Sieden, schüttet noch siedend heiss auf ein Filter, spühlt das Filter mit heissen Weingeist nach und giesst nun die vereinigten Filtrate in eine tubulirte Retorte. Der Weingeist wird abdestillirt, darauf noch etwas reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt, abermals im Chlorcalciumbade erhitzt und der Rückstand endlich mit Aether geschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wird abgeschieden, verdunsten gelassen, der Rückstand aber auf Quecksilberchlorid geprüft. Findet sich solches darin, so war Quecksilberchlorur in dem untersuchten Gemenge enthalten gewesen.

Schwefelquecksilher.

8. Das rothe Schwefelquecksilber, gewöhnlich Zinneber genannt, ist an sich wenig giftig, da es vom Organismus nur sehr schwierig resobirt wird. Nicht selten kommt es aber mit Mennige (rothem Bleioxyd) oder wohl auch mit Chromroth, sogenanntem Chromzinnober (überbasischem chromsaurem Bleioxyd) verfälscht vor, wodurch es allerdings weit giftiger wird.

Der reine Zinnober kommt entweder als feines Pulver oder in compacten festen Stücken vor. Der pulverige Zinnober stellt ein Duflos Apothekerbuch. II.

schweres ausserst feines Pulver von feuerig rother Farbe, verschieden nuancirt, dar, ist geruch- und gechmacklos, verdampft beim Erhitzen ohne Rückstand. In der an einem Ende verschlossenen Glasröhre für sich allein erhitzt, liefert es ein dunkeles Sublimat, welches beim Reiben roth wird; wird es in der an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, so liefert es schwefelige Säure, durch den Geruch erkennbar, und metallisches Quecksilber, welches in dem kältern Theil der Röhre aufsublimirt. In Wasser, ebenso in mässig verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist es unlöslich, auch wird die Farbe dadurch nicht verändert. Enthält aber der Zinnober Mennige eingemengt, so wird die Farbe durch Salpetersäure dunkler, heller aber wenn Chromroth vorhanden ist, und die abfiltrirte saure Flüssigkeit giebt beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag. In beiden Fällen ist auch der Zinnober nicht vollkommen flüchtig. Vom Königswasser wird der Zinnober in Quecksilberchlorid und Schwefelsäure verwandelt. Die mit etwas Wasser verdünnte Lösung giebt an Aether Quecksilberchlorid ab. - Vom rothen Quecksilberoxyd ist der Zinnober leicht durch sein Verhalten zu Salzsäure zu unterscheiden. Das Quecksilberoxyd wird als Quecksilberchlorid gelöst, welches vom Aether aufgenommen wird. Der compacte Zinnober stellt eine dunkelrothe, glanzende, krystallinisch-strahlige Masse dar, und bietet im Uebrigen ganz dieselben Erscheinungen wie der vorhergehende.

Substanzen, welche Zinnober eingemengt enthalten, lassen solchen schon durch des Auge erkennen. Werden sie mit Wasser zerrührt, so senkt sich der Zinnober bald zu Boden und kann leicht Behufs

der näheren Untersuchung gesammelt werden.

Aufsuchung des Quecksilbers im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 138. Wenn die Untersuchung lediglich zum Zwecke hat, die An- oder Abwesenheit von Quecksilber zu ermitteln, ohne Rücksicht auf den Verbindungszustand desselben, so verfahre man wie folgt.

Man vermischt den fraglichen Körper mit dem vierfachen Volum einer Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser, giesst das Ganze in eine tubulirte Retorte von passender Grösse mit angebrachter Vorlage und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Mann verdünnt hierauf den Rückstand mit dem vier- bis fünffachem Volum Weingeist von 75 bis 80 Proc., schüttelt das Ganze tüchtig unter einander und giesst endlich auf ein Seihetuch von weisser Leinwand. Man presst gut aus und giesst die Flüssigkeit in ein Filter; der Rückstand im Seihefuch wird noch 1-2mal mit Weingeist zerrührt und durchgepresst, und mit der Colatur das Filtrum ausgesüsst. Die vereinigten geistigen Filtrate werden in die tubulirte Retorte zurückgegeben, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt, das Gemisch absetzen gelassen, der Aether mittelst eines Trichters abgesondert und die wässerige Flüssigkeit noch 1-2 mal mit frischen Aetherportionen in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden aus dem

Wasserbad abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Von dieser Flüssigkeit vertheilt man nun einzelne Tropfen auf kleine Uhrgläser und prüft diese durch tropfenweisen Zusatz von

Schwefelwasserstoffwasser: es veranlasst, wenn Quecksilberchlorid vorhanden, anfangs eine gelbe Trübung, welche beim Umrühren mit dem Glasstab weiss wird, bei weiterm Zusatze des Reagens aber nach und nach in Gelb, Orange, Rothbraun, Graubraun und endlich ins Schwarz übergeht.

Kalkwasser: bei Gegenwart von Quecksilberchlorid entsteht eine blassgelbe Trübung.

Aetzammoniak: es entsteht eine weisse Trübung.

Jodkalium in sehr stark verdünnter Auflösung: es veranlasst eine weisse, allmälig in das Karmoisinroth übergehende Trübung.

Um nun, wenn diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, das Quecksilber in reiner Form darzustellen, verfährt man in nachstehender Weise. Man giesst die gesammte noch vorhandene Flüssigkeit in ein cylindrisches Probirglas, taucht einen Streifen Kupferfolie hinein, so dass dieser mit der ganzen Flüssigkeitssäule in Berührung sich befindet, und lässt ihn darin 12 - 24 Stunden liegen, während dessen der Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt bleibt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Kupferstreifen, dessen Oberfläche nun mehr oder weniger, amalgamirt erscheint, herausgenommen, mit reinem Wasser abgespült getrocknet, mittelst der Scheere zerkleinert, in eine an einem Ende kugelförmige aufgeblasene Glasröhre gethan, letztere oberhalb der Kugel retortenförmig gebogen und darauf die Kugel über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen erhitzt. Das Quecksilber verwandelt sich in Dampf und letzterer verdichtet sich in dem horizontal gebögenen Theil der Röhre zu feinen Metallkügelchen, welche beim Bereiben mit einem Glasstabe zu grösseren zusammensliessen.

Kupfergifte.

§ 139. Orfila*) und ebenso Wibmer**) theilen mehrere Thatsachen mit, aus den unzweifelhaft hervorgeht, dass das Kupfer im reinen metallischen Zustand keine Wirkungen auf den thierischen Körper ausübt. Anderseits ist es aber eben so unzweifelhaft erwiesen, dass das oxydirte Kupfer, in welcher Form es auch dem lebenden Körper beigebracht werde, sehr schnell resorbirt, und dann, wenn die Menge desselben nicht überaus klein ist, in hohem Grade giftig wirkt. Zu solchen höchst giftigen, als Gegenstände technischer Anwendung im Handel vorkommenden Kupferpräparaten gehören besonders, das rothe und schwarze Kupferoxyd, der Grünspahn (essigsaures Kupferoxyd), der blaue Vitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), das schwefelsaure und salzsaure Kupferoxyd, endlich die grünen und blauen Kupferfarben.

^{*)} Traité de Toxicologie (4ème edit.) I. 610.

[&]quot;) Die Wirkung der Arzneimittel und Gifte. H. 264.

Rothes Kupferoxyd.

1. Das rothe Kupferoxyd (Kupferoxydul) wird in der Glasfabrikation zum Färben des Glases angewandt, macht einen Hauptbestandtheil des Kupferhammerschlages aus, und kommt gewöhnlich als ziegel- oder auch cochenillrothes Pulver vor. Es verslüchtigt sich nicht beim Erhitzen, wird aber dunkler und, wenn die Erhitzung bei Lustzutritt geschieht, endlich schwarz. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich. Von Salzsäure wird es in ein weisses Pulver verwandelt und endlich bei Zusatz von vielem Wasser ganz aufgelöst; die Auslösung ist sarblos, wird aber bei Lustzutritt von der Obersläche aus allmälig grün. Wenn das Kupferoxydul oxydhaltig ist, so erscheint die salzsaure Auslösung braun. Von Salpetersäure wird das rothe Kupferoxyd unter Entwickelung rother Dämpse mit blauer Farbe gelöst. Beide Auslösungen, die grüne salzsaure und die blaue salpetersaure, verhalten sich nun gegen Reagentien, wie im Nachsolgenden von der Kupferoxydlösung angegeben ist.

Schwarzes Kupferoxyd.

2. Das schwarze Kupferoxyd oder Kupferoxyd schlechtweg, wird ebenfalls zum Färben des Glases benutzt. Es ist schwarz, feuerbeständig, geruch - und geschmacklos, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren und säuerungsfähigen Flüssigkeiten, besonders in fetten und ätherischen Oelen, Zuckersäften, und ebenso in Ammoniak und in salzigen Auflösungen. Die kupferoxydhaltigen Lösungen haben eine grune oder blaue Farbe, sie werden durch Salmiakgeist tiefblau gefärbt, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz, durch Kalium-Eisencyanur roth gefällt. Wenn der Kupfergehalt nur gering ist, so bilden sich die Niederschläge erst nach einiger Zeit. Wird in eine mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure versetzte Kupferoxydlösung eine blanke vollkommen gereinigte Messerklinge getaucht, so erscheint das Eisen nach einer Weile mit einer Kupferhaut überzogen. Diese letztere Reaction ist äusserst empfindlich und kann dazu dienen die geringsten Spuren aufgelösten Kupfers zu entdecken. Man stellt zu diesem Behuse die Probe so an, dass man eine seine Nadel mittelst eines Haars in die fragliche Flüssigkeit, welche man zuvor durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sauer gemacht hat, zur Hälfte einsenkt, und darin mehrere Stunden oder Tage verweilen lässt, indem man den Apparat mit einer Glocke überdeckt. *)

Grünspahn.

3. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man wohl auch mit dem Namen Grünspahn jeden grünlichen Ueberzug, welcher sich auf jedwede Kuptergeräthe bildet, wenn sie der Einwirkung säurehaltiger Feuchtigkeit ausgesetzt sind, und welcher im Wesentlichen aus einem basischen Kupferoxydsalz besteht. Der eigentliche Grünspahn des Handels ist aber eine wasserhaltige Verbindung von Kupferoxyd mit Essigsäure, und es werden davon im Wesentlichen zwei Arten unter-

^{&#}x27;) Orfila a. a. O. S. 636.

341

schieden, nämlich der gemeine Grünspahn und der krystallisirte Grünspahn.

Der gemeine Grünspahn kommt entweder gemahlen oder in harten, schwer zerbrechlichen compacten Massen vor von rein grüner oder bläulich grüner Farbe und widerlichem styptischem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, wird es schmutzig grün, dann braun, fängt Feuer, verglimmt und wird schwarz. Vom Wasser wird es nur zum Theil zu einer blaugrünen Flüssigkeit gelöst, welche durch Aetzammoniak schön blau wird. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so werden durch den Geruch leicht erkenntliche Dämpfe von Essigsäure entwickelt. Die wässerige Grünspahnlösung wird durch Zucker in der Kälte nicht afficirt; in der Wärme findet aber allmälig eine Zersetzung statt, das Kupferoxyd wird zu Oxydul reducirt, welches mit ziegelrother Farbe sich ausscheidet. Durch Eiweiss wird die Grünspahnlösung gefällt.

Der krystallisirte (destillirte) Grünspahn bildet undurchsichtige dunkelgrüne rhombische Säulen, gewöhnlich traubenförmig um
einen Faden oder hölzernen Stab agglomerirt. In einer Glasröhre erhitzt, schmelzen die Krystalle und entwickeln essigsaure Dämpfe, welche
sich bei Annäherung einer brennenden Kerze entzünden. In Wasser
ist es vollständig zu einer blaugrünen Flüssigkeit löslich, welche durch
Aetzammoniak dunkelblau wird. Zucker und Eiweis verhalten sich
wie im Vorhergehenden angegeben.

Blauer Vitriol.

4. Der blaue oder cyprische Vitriol ist eine wasserhaltige Verbindung von Kupferoxyd mit Schwefelsäure, wird in der Technik sehr häufig angewandt. Er kommt gewöhnlich in grossen lasurblauen rhombischen Krystallen vor, oder in grossen aus solchen unter einander verwachsenen Krystallen bestehenden Massen, ist geruchlos, schmeckt herb widerlich, fast ätzend, schmilzt in der Hitze, wird weiss, bei stärkerer Hitze endlich schwarz, löst sich in Wasser mit blauer Farbe auf. Aetzammoniak in Ueberschuss macht die Auflösung ganz dunkelblau. Sehr verdünnte Lösungen, welche kaum eine Färbung erkennen lassen, werden durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun, durch Kalium-Eisencyanür roth, durch Chlorbaryum weiss gefällt und blankes Eisen verhalt sich damit wie oben sub 2 angegeben. Zucker reducirt das Kupferoxyd aus der Lösung des schwefelsauren Salzes nur bei Gegenwart von freiem Alkali, Eiweis verhält sich wie zur Lösung des Grünspahns; thierisches Gewebe nimmt aus der sehr verdünnten Vitriollösung alles Kupfersalz, so dass in der Flüssigkeit mittelst Reagentien kein Kupfer mehr erkannt werden kann. - Manche Sorten des im Handel vorkommenden blauen Vitriols sind Gemenge aus zusammenkrystallisirtem Kupfer- und Eisenvitriol, deren Verhalten zu mehreren der vorgenannten Reagentien in Folge dieser Einmengung verschiedene Modificationen darbietet. So erzeugt Aetzammoniak darin einen dauernden Niederschlag und, die blaue Farbe der Lösung kann erst nach dem Abfiltriren gut erkannt werden.

Eine sehr übele Anwendung des Kupfervitriols zog vor einigen Jahren die Aufmerksamkeit der Behörden auf sich, nämlich die Anwendung desselben als Zusatz zum Brotteige, als eines kräftigen Förderungmittels der Brotgährung. Die Quantität des Salzes, welche zur Erzielung eines solchen Erfolges erfordert wird, ist zwar allerdings so klein, dass wohl niemals durch den Genuss eines solchen Brotes acute Vergiftungszufalle herbeigeführt werden können, immerhin ist aber doch solcher Gebrauch höchst verwerflich, da einerseits leicht aus Unwissenheit oder Unbedachtsamkeit die Dose überschritten werden kann, anderseits aber der dauernde Genuss auch sehr kleiner Dosen eines solchen Giftes allmälig doch die Gesundheit untergraben müssen.

Ist nun das verdächtige Brot Weissbrot, und wünscht man in der möglichst kürzesten Zeit zu erfahren, ob es Kupfer in nicht ganz unerheblicher Menge enthält, so geschieht diess folgendermaassen. Man schneidet ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück von dem Brote ab, taucht es zur Hälfte in eine sehr verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz (1 Gr. Salz auf 1 Unze Wasser), nimmt es bald wieder heraus und legt es auf eine weisse Untertasse. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrosenrothe Farbe an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theil deutlich wahrnehmbar ist, auch wenn der dem Brote zugesetzte Vittlol nur 10000 von ersterem beträgt. Findet aber diese Reaction nicht statt, so kann man versichert sein, dass das Kupfer nicht in einer gefahrdrohenden Menge vorhanden ist.

Salpetersaures und salzsaures Kupferoxyd.

5. Das salpetersaure Kupferoxyd (Kupfersalpeter) und das salzsaure Kupferoxyd (Kupferchlorid, Chlorkupfer) gehören ebenfalls zu den in manchen Gewerben angewandten Kupfersalzen und kommen zu solchem Zwecke im Handel vor. Das erstere bildet dunkelblaue, das letztere grüne Krystalle, welche in unverschlossenen Gefässen sehr leicht zu ähnlich gefärbten Flüssigkeiten zerfliessen. Beide Auflösungen werden durch einen Uebermaass von Aetzammoniak dunkelblau, und wird ein Tropfen davon in ein zur Hälfte mit Wasser angefülltes Weinglas getröpfelt, dann noch einige Tropfen reine Salzsäure zugesetzt, und endlich eine schmale vollkommen blanke Messerklinge eingetaucht, so erscheint diese nach kurzer Zeit kupferroth.

Wird ein wenig trockenes salpetersaures Kupferoxyd in einer Glasröhre erlutzt, so schmilzt es, schäumt auf und lässt gelbrothe salpetrigsaure Dämpfe entweichen, der feste Rückstand ist schwarz. Das salzsaure Kupferoxyd auf ähnliche Weise behandelt, schmilzt ebenfalls, liefert salzsaure Dämpfe und hinterlässt einen gelben Rückstand.

Kupferfarben.

6. Das Kupferoxyd macht einen wesentlichen Bestandtheil vieler im Handel vorkommenden blauer und grüner Mineralfarben aus; solche Farben gehören daher zu den giftigen und dürfen nicht zum Bemalen von Conditor- und Kinderspielwaaren benutzt werden.

Blaue Kupferfarben sind das Bergblau, das Englisch-, Hamburger-, Kalk-, Kassler-, Bremer-, und Neuwiederblau u. a. m. Das farbende darin ist im Wesentlichen kohlensaures Kupferoxydhydrat.

Grüne Kupferfarben sind, ausser dem bereits erwähnten Grünspahn: Braunschweigergrün, Batavischgrün, Friesischgrün (basisches Chlorkupfer), dann Bremergrün, Berggrün, Malachitgrün, Oelgrün, Mineralgrün, Hakelsgrün, Pickelgrün. Spahngrün, Kalkgrün, Webersgrün (sämmtlich basisches kohlensaures Kupferoxyd als wesentlich farbenden Bestandtheil enthaltend), Auersbergergrün (weinsteinsaures Kupferoxyd), endlich Scheele's-Grün, Schweinfurtergrün, Mitisgrün, Jasnüggergrün, Kirchbergergrün, Originalgrün, Wienergrün, Neugrün, englisches Mineralgrün, Schwedischgrün, Kurrer's-Grün, Zwickauergrün, Kaisergrün, Neuwiedergrün, Papageigrün, Hörmann's-Grün, Patentgrün, u. a. m. (sämmtlich arsenigsaures Kupferoxyd als wesentlichen Bestandtheil enthaltend).

Die blauen und grünen Kupferfarben sind als solche folgender-

maassen charakterisirt;

Auf einen Platinblech oder in der Glasröhre erhitzt, werden sie schwarz.

Mit etwas feingeriebenem Kochsalz gemengt und auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, färben sie die Flamme blaugrün.

Sie sind in Salzsäure mehr oder weniger vollständig löslich, die Auflösung ist grün, wird durch Aetzammoniak dunkelblau.

Die mit vielem Wasser verdünnte salzsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff braunschwarz, durch Kalium – Eisencyanür roth getrübt; eine hineingetauchte blanke Messerklinge überzieht sich darin mit einer kupferrothen Haut.

Diese Reactionen treten nicht minder unzweifelhaft hervor, wenn der fragliche Körper nicht die Farbe selbst, sondern ein damit überzogener Gegenstand ist, z. B. Papier, Holz und Conditorwaaren. In beiden letzteren Fällen wird etwas von der gefärbten Obersläche abgeschabt und mit diesem Abschabsel der Versuch angestellt.

Aufsuchung des Kupfers im Allgemeinen in organischen Gemengen.

\$ 140. a. Der fragliche Körper ist flüssig. Man lässt etwas davon in einer Porcellanschaale eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit einer angemessenen Menge von der chlorentwickelnden Mischung auf, erwärmt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und erhält es dabei, bis keine Chlorentwickelung durch den Geruch mehr walirgenommen wird. Der Rest wird hierauf mit 4 — 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist übergossen, wohl umgerührt, die Mischung filtrirt, der Weingeist verdunstet, dann destillirtes Wasser zugesetzt und abermals filtrirt. Von dem wässerigen Filtrate werden nun kleine Quantitäten in Uhrgläsern vertheilt, und diese mit Aetzammoniak, Kalium-Eisencyanür, Schwefelwasserstoff und einer blanken Messerklinge geprüft. — Der Rest von der Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, darauf filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung entstanden

sein sollte, und zu dem Filtrat von einer Schwefelleberlösung tropfenweise zugesetzt, so lange als noch dadurch ein Niederschlag entsteht.
Dieser wird in einem wohlbedeckten Spitzglase absetzen gelassen,
die Flüssigkeit dann klar abgegossen; der Bodensatz wird in demselben Glase mit reinem Wasser, wozu man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt, übergossen und abermals absetzen gelassen. Man
kann dieses noch einige Male wiederholen. Endlich wird der Bodensatz in ein Platinschälchen gebracht, die Flüssigkeit verdunstet, und
das rückständige Schwefelkupfer allmälig bis zum starken Glühen erhitzt und dabei eine Zeitlang erhalten. Der Glührückstand besteht
nun im Wesentlichen aus Kupferoxyd und kann theils zur annährenden
quantitativen Bestimmung, theils als Corpus delicti dienen.

Wenn die Menge des gewonnenen Schwefelmetallniederschlags nicht sehr gering ist, so kann derselbe auch in ein Filtrum gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst werden. Man durchsticht hierauf das Filtrum mit einem Glasstabe, spült mittelst der Spritzflasche den Inhalt so vollständig als möglich in ein Porcellanschälchen, lässt eintrocknen, löst in etwas reiner Salpetersäure auf, bringt die Lösung in einen tarirten Porcellantiegel, lässt verdunsten

und erhitzt endlich bis zum starken Glühen.

Endlich gelingt es auch mehrentheils, geringe Mengen von Kupfer in einer Flüssigkeit auf die Art zu entdecken und daraus abzuscheiden, dass man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und einen blanken Streifen Eisenblech 12 — 14 Stunden darin eintauchen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Blechstreifen herausgenommen und durch Uebergiessen mit Wasser abgespült. Derselbe erscheint nun mehr oder weniger überkupfert. Legt man ihn jetzt in etwas verdünnte Salzsäure, so wird das Kupfer abgestossen und fällt zu Boden. Man nimmt hierauf den entkupferten Blechstreifen heraus, fügt zu der sauren Flüssigkeit einige Grane chlorsaures Kali zu und lässt eintrocknen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, und die Lösung wie oben angegeben mit Aetzammoniak und Schwefelleber behandelt.

b. Der fragliche Körper ist consistent oder enthält consistente Theile. Man zerkleinert den Körper in einem Porcellanmörser oder in einer Porcellanschaale durch Reiben, Stossen oder Schneiden mittelst der Scheere, so gut als es angeht, fügt dann eine angemessene Menge von der chlorentwickenden Mischung zu, lässt unter fortdauerndem Umrühren fast eintrocknen, nimmt dann mit kaltem Wasser auf und seiht durch ein reines leinenes Tuch. Mit dem was im Seihetuche zurückgeblieben wird dieselbe Operation noch 1-2mal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden hierauf, nach abermaligem Zusatz von 1/4 so viel chlorsaurem Kali, als in der gesammten angewandten chlorentwickelnden Mischung enthalten gewesen, bis zur Syrupsdicke eingekocht, der Rückstand mit der 6fachen Menge starken Weingeistes anhaltend geschüttelt, die Mischung durchgeseiht und das Ungelöste noch 1-2 mal mit rectificirtem Weingeist ausgelangt. Die vereinigten geistigen Flüssigkeiten werden filtrirt, der Weingeist wird abdestillirt und der Rückstand in der oben beschriebenen Weise geprüft.

345

Ein anderes Verfahren, welches nicht minder sichere Resultate liefert, ist folgendes. Man zerrührt in einer Porcellanschaale den fraglichen Körper möglichst innig mit so viel von einem Gemisch aus gleichviel concentrirter Schwefelsäure und Wasser, dass die Quantität der concentrirten Säure dem Gehalt des Körpers an festen Theilen gleichkommt, und erhitzt das Gemisch bis nahe zur Trockene. Man lässt erkalten, befeuchtet dann die Masse gleichförmig mit einer hinreichenden Menge von der chlorentwickelnden Mischung und erhitzt abermals bis zur Trockene. Der Rückstand wird hierauf zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und in die filtrirte und zusammengegossene Abkochung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Man sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn in einem Schälchen mit etwas Königswasser, lässt eintrocknen, nimmt mit Wasser auf und prüft nun diese Lösung wie oben angegeben.

c. Der Körper ist eine Fettsubstanz (Oel, Butter, Fett). Man vermischt den flüssigen oder durch Erwärmung flüssig gemachten Körper mit einem gleichen Volum einer Mischung aus gleichen Theilen officineller Salzsäure und destillirtem Wasser, und setzt das Gemenge an einem warmen Orte in Digestion, indem man von Zeit zu Zeit das Ganze anhaltend unter einander schüttelt. Nach hinreichendem Digeriren wird ein gleiches Volum heisses Wasser zugefügt, abermals stark geschüttelt und nun an einem kalten Orte ruhig hingestellt. Die wässerige Flüssigkeit wird abgegossen, mit Aetzammoniak übersättigt, durch Schwefelleberlösung ausgefällt, der Niederschlag gesammelt in einem Schälchen mit etwas Königswasser übergossen und bei gelinder Wärme eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Von der Lösung werden einzelne Tropfen in kleine Probircylinder, welche zu 1/4 mit reinem Wasser gefüllt sind, vertheilt und mit Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür und einem blanken

Eisen geprüft.

Schliesslich will ich noch daran erinnern, dass man schon vor geraumer Zeit das Vorkommen kleiner Spuren von Kupfer in der Asche vieler Pflanzen, unter andern auch des Getreides, beobachtet hat, was bei dem grossen Verbreitetsein des Kupfers im Mineralreiche, in den technischen Werkstätten und in der Haushaltung, daher auch in den Düngmaterialien, und bei dem leichten Uebergange des Kupfers in auflöslichen Verbindungszuständen durchaus nicht auffallend sein kann. Natürlicherweise finden sich nun auch Spuren von Kupfer in den vegetabilischen Nahrungsmitteln der Menschen und Thiere und so mit auch im Thierkörper selbst. Orfila hat daher Versuche unternommen, welche zum Zwecke hatten, zu ermitteln, bis zu welchem Grade dieser genannte Kupfergehalt des Thierkörpers bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen wohl zu Irrungen Veranlassung geben könnte; er hat sich überzeugt, dass destillirtes Wasser auch bei einstündigem Auskochen keine Spur von diesem sogenannten normalen Kupfer aus dem thierischen Gewebe aufnimmt, dass dieses aber unzweifelhaft stattfindet, wenn die thierischen Substanzen von Thieren abstammen, denen während des Lebens Kupfersalze beigebracht worden sind, wie wohl es allerdings auch in solchem Falle nicht möglich ist, dem Gewebe

alles Kupfer zu entziehen, selbst dann, wenn das Auskochen sechs Stunden hindurch fortgesetzt wird. Behuls des Nachweises des Kupfers in der filtrirten Abkochung, lässt Orfila dieselbe bis zur Trockne verdunsten, trägt dann den trockenen Rückstand in kleinen Portionen in eine dem Gewichte nach gleiche Menge concentrirte Salpetersäure von 1,36, worin man etwa 1/15 reines chlorsaures Kali aufgelöst, und welche man in einer geräumigen Porcellanschaale unter einem gut ziehenden Schornsteine erwarmt hat. Nachdem die ganze Substanz eingetragen worden, wird mit dem Erhitzen des Gemenges fortgelahren, bis alles in eine trockene kohlige Masse verwandelt ist. Die Kohle wird nun eine Viertelstunde lang mit Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, ausgekocht, dann mehr Wasser zugesetzt und filtrirt. Das Filtrat wird eingetrocknet, der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen, und aus der gewonnenen Lösung das Eisen mittelst eines Streifen blanken Eisenblechs oder mittelst Schweselwasserstoffs niedergeschlagen.

Die Eingeweide eines gesunden Thieres oder eines Menschen, welcher an irgend einer Krankheit verstorben, aber keinerlei Kupferpräparat empfangen hat, auf gleiche Weise behandelt, geben wie gesagt, keine Spur Kupfer zu erkennen, wohl aber, wenn diese Eingeweide unmittelbar mit Salpetersäure in der angegebenen Weise behandelt oder auch geradewegs eingeäschert und die Asche mit Salpetersäure ausgekocht worden. Nebenbei macht Orfila darauf aufmerksam, wie nothwendig es bei allen diesen Versuchen sei, sich vorher von der Reinheit aller Reagentien und ganz besonders von der Abwesenheit des Kupfers in dem Papier, dessen man sich zum Filtriren bedienen will, zu überzeugen. Zu diesem Behufe soll man eine mit Wasser verdünnte Säure wiederholt durch dasselbe Papier filtriren, die Flüssigkeit darauf verdunsten, um den grössten Theil der Säure wieder zu verjagen, den Rückstand nun mit Wasser aufnehmen und mit

Schwefelwasserstoff oder einem blanken Eisen prüfen.

Devergie hat angegeben, dass der sogenannte normale Kupfergehalt in den Eingeweiden eines erwachsenen Menschen durchschnittlich 46 Milligrammen (0,75 Gr.) nicht übersteige, dass es daher bei medicolegalen Untersuchungen von Wichtigkeit sei, das etwa vorhandene Kupfer nicht blos der Qualität, sondern auch der Quantität nach zu bestimmen, indem man hierdurch in den Stand gesetzt werde, unmittelbar zu entscheiden, ob das gewonnene Kupfer normales oder in Form eines Giftes beigebrachtes sei, vorausgesetzt nämlich, dass dem Kranken vor seinem Ende nicht irgend ein Kupferpräparat als Arzneimittel gereicht worden. Gegen dieses Verfahren macht aber Orfila den wohlgegründeten Einwand, dass es im negativen Falle, d. h. wenn das durch die Analyse gewonnene Kupfer die Quantität von 46 Milligrammen nicht übersteigt, ebenfalls nicht geeignet sei, zu dem beabsichtigten Ziele zu führen, weil auch im Falle einer wirklich stattgefundenen Kupfervergiftung, die Analyse doch nur äusserst geringe Spuren des Giftes ergeben kann, wenn z. B. der Kranke nach dem Genusse des Giftes längere Zeit einer ausleerenden Kur unterworfen

347

Von Werth dagegen ist die annähernde quantitative Bestimmung jedenfalls, wenn die Untersuchung gewisse Nahrungsmittel betrifft, welche erwiesenermaassen an und für sich Spuren von Kupfer enthalten, wie z. B. Mehl, Brot, Wein; findet man in Folge der Analyse, dass diese Substanzen 20000 und darüber Kupfer enthalten, so ist es sicherlich auf künstlichem Wege, sei es nun durch Berührung mit kupfernen Geräthen oder auf irgend eine andere Weise, hinzugekommen, denn niemals kann in einem Nahrungsstoff auf natürlichem Wege der Kupfergehalt diesen Betrag erreichen. Findet man z. B. dass Getreide, Mehl oder Brot mehr als 20000 Kupfer enthalten, so rührt dieses gewiss daher, dass entweder das Getreide Behufs der Abhaltung des Kornwurms mit einer Kupfervitriollösung eingesprengt, oder dass dem Brotteige, wie bereits oben erwähnt, solche zugesetzt worden.

Bleigifte.

1. Metallisches Blei.

§ 141. Das Blei ist zwar noch leichter oxydirbar als Kupfer, aber weit minder geneigt, lösliche Verbindungen einzugehen, auch wird es wegen seiner geringern Festigkeit und Feuerbeständigkeit nur selten zu Haushaltungszwecken benutzt, daher im Allgemeinen zufällige Bleivergiftungen auch seltener sind. Das Bleioxyd ist aber andererseits besonders geneigt, mit der Substanz der Organe stabile Verbindungen einzugehen, sich daher in denselben anzuhäufen. so dass sie zur Auseinbung ihrer normalen Functionen allmälig untauglich werden, und der Körper endlich dem Tode verfällt. Es gehören somit die Bleiverbindungen zu den Metallgiften, gegen die man ganz besonders auf seiner Hut sein muss.

Das metallische Blei hat eine graue Farbe, starken Metallglanz auf dem frischen Schnitte, lässt sich leicht mit dem Nagel ritzen und mit dem Messer schaben; übergiesst man etwas von dem Abgeschabten mit mässig verdünnter Salpetersäure, so wird es rasch aufgelöst, die Auflösung ist farblos, giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen, beim Eintröpfeln in verdünnte Schwefelsäure einen weissen Niederschlag. Bei Berührung des metallischen Bleies mit Wasser und atmosphärischer Luft wird das Blei oxydirt und es bildet sich weisses, oxydreiches, kohlensaures Bleioxyd, wodurch das Wasser beim Umschütteln weisslich trübe wird, und wovon sogar geringe Spuren vom Wasser aufgelöst werden. Ist das Wasser gleichzeitig reich an Ammoniaksalzen, wie fast alles in Städten und Dörfern vorkommende Wässer, so löst es noch mehr von dem entstandenen Bleioxyd auf. Noch rascher geht die Oxydation des Bleies vor sich, wenn es gleichzeitig der Einwirkung von heissen Wasserdämpfen und Lust ausgesetzt ist, wenn z. B. Bleiröhren zur Leitung von Wasserdämpfen benutzt werden. Kochsalzhaltiges Wasser löst ebenfalls Blei auf, ganz besonders aber Essigsäure haltiges, und ebenso Fettsubstanzen haltige Flüssigkeiten. Alle Geräthschaften aus Blei, welche rücksichtlich ihrer Bestimmung auf irgend eine Weise mit Nahrungs- oder Arzneimitteln in längere Berührung kommen müssen, sind daher ver-

werflich, und um so mehr, als das Blei sich nicht so leicht wie Kupfer durch den Geschmack und durch schnelle Wirkung zu erkennen giebt. Höchst verwerflich aber und strafbar ist die in früherer Zeit vorgekommene Anwendung von Streifen metallischen Bleies zum Verbessern der Weine und Speiscöle. In Folge eines fehlerhaften Gährangsprozesses kann nämlich der Wein zuweilen eine weit grössere Quantität Essigsäure enthalten, als dem guten Geschmacke desselben zuträglich ist; diess suchte man nun dadurch zu verbessern, dass man Bleistreifen in dem Weine legte und darin längere Zeit verweilen liess. Das Blei oxydirte sich auf Kosten der in der Flüssigkeit enthaltenen Luft, das Bleioxyd wurde sogleich von der Essigsäure des Weins in Beschlag genommen, diese dadurch neutralisirt und an deren Stelle ein süsses Salz erzeugt. Dadurch war allerdings der Uebelstand beseitigt, aber ein anderer noch weit schlimmerer eingetreten, der Wein war nun vergiftet. Aehnlich verhält es sich mit dem Oele. Das Blei hat die Eigenschaft, die Klärung und Entfärbung des Baumöls in ausgezeichnetem Grade zu befördern, wenn ein Streifen desselben in ein mit dem Oel angefülltes Gefass getaucht und letzteres einige Zeit an einem mässig warmen Orte hingestellt wird. Gleichzeitig wird aber auch das Oel bleihaltig, daher als Speiseöl durchaus unbrauchbar.

Das zweckmässigste Mittel, um die Gegenwart von Blei in Flüssigkeiten zu entdecken, welche mit metallischem Blei eine Zeit lang in Berührung gewesen sind, ist Schwefelwasserstoff. Sie werden dadurch gebräunt oder geschwärzt und nach einiger Zeit sammelt sich

ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei am Boden.

Die Oxydirbarkeit des Bleies in Luft haltigem Wasser ist ausser allem Zweifel, aber die Auflöslichkeit des also entstandenen Bleioxyds in dem Wasser ist von mehreren Seiten bestritten worden, weil in dem klar filtrirten Wasser durch Schwefelwasserstoff keine Reaction hervorgebracht wurde. Diess rührte aber daher, dass sich das aufgelöste Bleioxyd bei seinem Durchgange durch die Poren des Papiers auf die Papierfaser niedergeschlagen hatte. Wird aber ein solches Wasser nicht filtrirt, sondern bei Luftabschluss durch 24 Stunden und darüber ruhig hingestellt, so dass alles mechanisch Suspendirte sich vollständig ablagert, dann etwas davon in Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig klar abgegossen, so bleibt die Reaction niemals aus.

2. Gelbes Bleioxyd.

Das gelbe oder basische Bleioxyd kommt unter zweierlei Gestalten in den Handel, nämlich als citrongelbes Pulver und in Gestalt von röthlichgelben Schuppen oder als das gemahlene Product dieser letzteren.

Das pulverige citrongelbe Bleioxyd führt die Namen Massicot, Mineralgelb; beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre wird es dunkler, schmilzt und wird unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt. Es wird durch Essigsäure und mässig verdünnte Salpetersäure ziemlich leicht gelöst, zu einer farblosen Flüssigkeit von süsslich-herbem Geschmack, worin Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Actzammo-

Bleigifte.

349

niak, Aetzkali, chromsaures Kali, Jodkalium sehr charakteristische Reactionen veranlassen, nämlich:

Schwefelwasserstoff bringt einen schwarzen Niederschlag

hervor:

Schwefelsäure erzeugt eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von Salzsäure und nachherigem Erwärmen verschwindet; beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser entsteht eine schwarze Trübung.

Aetzkali erzeugt einen weissen Niederschlag, welcher durch mehr Aetzkali aufgelöst wird; die alkalische Lösung wird auch

jetzt durch Schwefelwasserstoff schwarz.

Chromsaures Kali veranlasst eine gelbe Trübung, welche nur durch sehr viel Salpetersäure wieder zum Verschwinden ge-

bracht werden kann.

Jodkalium veranlasst eine schön citrongelbe Fällung, welche beim Erhitzen verschwindet; aus der Flüssigkeit scheiden sich nun beim Erkalten schöne goldglänzende schuppige Krystalle ab. Das röthlichgelbe schuppige Bleioxyd führt gewöhnlich den Namen Bleiglätte (Silberglätte, Goldglätte); es ist geschmolzenes Bleioxyd und kommt auch gemahlen im Handel vor. In der Hitze, gegen Sägren und Reagentien verhält es sich genau so wie das Vorhergehende.

Aber nicht allein die reine Essigsäure und Salpetersäure lösen Bleioxyd auf, sondern alle säuerungsfähigen und salzigen Flüssigkeiten nehmen mehr oder weniger davon auf, wenn sie damit eine Zeit lang in Berührung sich befinden (vgl. metallisches Blei). In solchen bleihaltigen Flüssigkeiten zeigen aber die vorerwähnten Reagentien selten genau dieselben Reactionen, wie in reinen Bleioxydlösungen. Es ist daher von Wichtigkeit, die Bleilösungen rein von allen fremdartigen Beimengungen, welche den Reactionen entgegenstehen, darzustellen. Zu diesem Behufe wird Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des Geruchs eingeleitet und die Mischung nun in einem bedeckten Glase zum Absatze ruhig hingestellt. Durch den Schwefelwasserstoff ist das Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt, und dieses lagert sich je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, mehr oder weniger rasch in schwarzbraune Flocken ab. Nach 6, 12 bis 24 Stunden wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, frisches Wasser aufgegossen, abermals absetzen gelassen und wieder abgegossen. Endlich wird der Bodensatz in ein kleines Porcellanpfännchen gebracht, reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt und damit bis zum Sieden erhitzt. Indem man von Zeit zu Zeit tropfenweise Salpetersäure zusetzt, wird die Auflösung befördert. Sobald sich keine schwarzen Flocken mehr in der Mischung befinden, ist die Umwandlung des Schwefelbleies geschehen; man lässt bis zur Trockene verdunsten, um alle freie Säure, welche die Auflöslichkeit des Chlorbleies in Wasser vermindert, auszutreiben, übergiesst dann den Rückstand mit reinem Wasser und kocht. Die Flüssigkeit enthält nun das Blei frei von allen die obigen Reactionen beeinträchtigenden Einmengungen. Wird das trockene Chlorblei mit gleichviel schwarzem Flusse gemengt und die Mischung in einem bedeckten kleinen Porcellantiegel zwischen glühenden Kohlen erhitzt, so erhält man regulinisches Blei.

Das Bleioxyd macht bekanntlich einen wesentlichen Bestandtheil der gewöhnlichen Töpferglasur (vgl. Thl. I, S. 462) aus. Diese bleihaltige Glasur hat zwar bei richtiger Bereitung und Auftragung nichts Gefährliches, da so schwach salzige oder saure Flüssigkeiten, wie die Speisen sind, keine erhebliche Spur Blei daraus aufzunehmen vermögen, wofern sie nur nicht zu anhaltend darin gekocht und lange Zeit darin außbewahrt werden. Ist aber die Glasur vor dem Austragen mit Versatzlehm nicht gehörig vermengt oder ein zu grosses Verhältniss Bleioxyd (Bleiglätte) angewandt worden, oder hat endlich das Einbrennen bei einer zur Verglasung nicht hinreichenden Hitze stattgefunden, so kann es leicht stattfinden, dass die Flüssigkeiten, welche in solchen Gefässen behandelt werden, daraus fortdauernd eine Menge Bleioxyd aufnehmen, die im Stande ist, die Gesundheit der Genicssenden, wenn auch nicht plötzlich, doch, was noch schlimmer ist, allmalig zu untergraben. Es ist daher nothwendig mit Bleiglasur glasirte Gefässe vor der Anwendung zum Küchengebrauche einer vorläufigen Prüfung zu unterwerfen, was hinreichend genau auf die Art geschieht, dass man dasselbe, nachdem es vorher gut gescheuert worden, mit Wasser, dem 1 20 Kochsalz oder 1 30 starken Essig zugesetzt worden, anfüllt, die Mischung nun 1/2 Stunde lange in dem Geschirr kochen lässt und nach dem Erkalten mittelst Schwefelwasserstoffs prüft. Hatte die Mischung Bleioxyd aufgenommen, so wird sie beim Vermischen mit dem Schwefelwasserstoffwasser mehr oder weniger dunkel getrübt, und allmälig lagern sich braunschwarze Flocken ab. Man wiederholt nun mit dem abermals gescheuerten Topfe die Operation von Neuem; zeigt sich auch die zweite Abkochung bleihaltig, so ist das Geschirr ganz zu verwerfen, denn fortdauernd wird dasselbe dann darin behandelten Speisen Bleioxyd abtreten.

Wie gut übrigens auch eine Bleiglasur einer schwach sauren oder salzigen Flüssigkeit Widerstand leiste, so darf man sich doch bei gerichtlich-chemischer Prüfung niemals solcher Gefässe bedienen, ebenso auch nicht der emaillirten eisernen Geschirre, sondern stets nur Por-

cellangefässe mit ächter Feldspathglasur benutzen.

3. Rothes Bleioxyd.

Das rothe Bleioxyd, gewöhnlich Mennige genannt, ist ein schweres Pulver von gelblich-rother Farbe, wird beim Erhitzen dunkler, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; geschieht die Erhitzung auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs, so wird es unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt. Es ist geruchund geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, durch Salpetersäure wird es in ein braunes Pulver verwandelt, während ein Theil
als gelbes Oxyd in die Auflösung übergeht. Diese verhält sich nun,
nach dem sie mit Wasser verdünnt und von dem braunen Bodensatze
abfiltrirt worden, gegen Reagentien, wie oben von der Bleioxydlösung
angegeben worden.

Die Mennige wird besonders als Farbe angewandt, da sie aber, wie alle Bleioxyde, giftig ist, so sollte sie billigerweise nur in der Oelmalerei angewandt werden, aber keinesweges, wie oft geschieht,

als Wasserfarbe zum Färben von Papier, welche zum Einhüllen von als Nahrungsmitteln benutzten Substanzen, wie z. B. Cichorienkasse, Bonbons, und noch weniger von Kinderspielzeug und Conditorwaaren. Solche Papiere u. d., sind bald daran zu erkennen, dass sie beim Eintauchen in Schwefelwasserstosswasser dunkelbraun, fast schwarz anlausen. Noch deutlicher wird aber in solchen Fällen das Blei erkannt, wenn man etwas von der Farbe abkratzt, das Abgekratzte in einem Porcellanschälchen mit reiner Salpetersäure übergiesst, eintrocknen lässt, endlich den Rückstand mit Wasser übergiesst, auskocht und die siltrirte Abkochung, wie oben angegeben, prüft.

Auch ist der Fall vorgekommen, dass gewissenslose Fabrikanten von Schnupftabak diesen (sogenannten Spaniol) mit Mennige versetzt haben, theils um ihn zu farben, theils um ihn schwer zu machen. Solcher Tabak wirkt aber ebenfalls höchst giftig. Man erkennt auch hier die Mennige leicht, wenn man den Tabak mit Wasser zerrührt und nach kurzer Weile die Flüssigkeit abgiesst. Die Mennige sammelt sich in Folge ihrer Schwere zunächst am Boden und kaun ziemlich rein abgeschieden werden, wenn man das Aufgiessen von frischem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen noch 1 — 2mal wiederholt. Man prüft endlich eine kleine Menge von dem Bodensatze auf der Kohle vor dem Löthrohre, eine andere kleine Portion behandelt man mit Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, und prüft das Filtrat mit den oben genannten Reagentien.

Endlich wird die Mennige nicht selten auch zum Verfälschen des Zinnobers benutzt, wodurch diese an sich wenig schädliche Farbe die giftige Wirksamkeit der Bleipräparate erhält. Solcher Zinnober ist in der Hitze nicht vollständig flüchtig und wird von Salpetersäure theilweise gelöst, wobei das Ungelöste eine dunklere Farbe annimmt. Die mit Wasser verdünnte und dann abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien, wie oben angegeben.

4. Bleizucker

Der Bleizucker, essigsaures Bleioxyd, ist ein in der Technik sehr häufig angewandtes, daher sehr verbreitetes Bleioxydsalz. Es kommt vor entweder in Form von Conglomeraten aus mehr oder minder kleinen spiessigen, einander durchkreuzenden Krystallen, oder in farblosen wasserhellen oder mattweissen Tafeln, Säulen und Nadeln, welche in trockener warmer Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Es riecht schwach säuerlich, besitzt einen süsslich-herben Geschmack. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es leicht, entwickelt endzündliche Dämpfe und giebt endlich metallisches Blei. In einem Probircylinder mit concentrirter Schweselsäure übergossen und gelinde erwärmt, lässt es saure Dämpse entweichen, welche sich durch den Geruch leicht als Dämpse von Essigsäure erkennen lassen. Mit Schweselwasserstoffwasser übergossen, wird es schwarz.

Der Bleizucker ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die Auflösung ist weisslich-trübe, röthet Lackmuspapier, schmeckt süsslich sauer, wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze weiss, durch Jodkalium und chromsaures Kali gelb gefällt. Rother Wein, Eiweiss haltige Flüssigkeiten, Fleischbrühe, Galle und überhaupt die meisten thierischen und pflanzlichen Flüssigkeiten werden dadurch gefällt. Wenn im Verhältniss zu diesen letzteren der Bleizucker nur wenig beträgt, so hält die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit nur wenig Bleioxyd zurück, der grösste Theil findet sich in dem Niederschlage. Wird dieser gesammelt, in kleinen Portionen in heisse reine Salpetersäure eingetragen, das saure Gemisch endlich bis zur Austreibung aller Flüssigkeit erhitzt, und dann mit Wasser ausgekocht, so nimmt dieses salpetersaures Bleioxyd auf, und die Auflösung verhält sich gegen Reagentien, wie oben angegeben. Hatte das Wasser kein oder scheinbar nur sehr wenig Bleisalz aufgenommen, so kocht man das vom Wasser nicht Aufgenommene mit einer mässig verdünnten wässerigen Lösung von reinem Aetzkali aus, setzt dann mehr Wasser zu, filtrirt und leitet nun Schwefelwasserstoff in die Auflösung oder versetzt sie mit Schwefelammonium-Flüssigkeit und lässt die Mischung ruhig stehen. Wenn Blei gegenwärtig ist, so wird sich die alkalische Flüssigkeit mehr oder weniger schwarzbraun färben und darin ein Absatz von Schwefelblei sich erzeugen. Man giesst die abgeklärte Flüssigkeit davon ab, süsst den Bodensatz noch einige Male mit Wasser, wozu man etwas Schwefelwasserssoffwasser zugesetzt, aus, bringt ihn endlich in ein Porcellanschälchen, lässt eintrocknen und behandelt den Rückstand mit reiner Salzsäure, wie S. 349 angegeben.

Um zu erkennen, ob das in einer Bleisalz haltigen Flüssigkeit enthaltene Bleisalz Bleizucker ist oder nicht, engt man dieselbe durch Verdunsten auf einen geringen Raum ein, wenn nämlich die Wirkung der Reagentien auf eine grosse Verdünnung hindeuten, versetzt dann mit Schwefelsäure, so lange, als noch eine Trübung erfolgt, filtrirt ab und unterwirst das Filtrat der Destillation aus einer tubulirten Retorte mit Vorlage. Das Destillat giebt als Essigsäure haltig sich theils durch den Geruch, theils dadurch zu erkennen, dass es nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Vermischen mit Eisenchloridlösung eine rothe Flüssigkeit liefert. Kürzer noch gelangt man mit fast gleicher Sicherheit zum Ziele, wenn man die durch Verdunsten concentrirte fragliche Flüssigkeit mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung ausfällt und dann filtrirt. Das Filtrat ist mehr oder weniger roth gefärbt,

wenn das Bleisalz Bleizucker war.

Flüssige oder breiige Speisen, ausgebrochene Substanzen, Magencontenta und dgl., welche sich bei der allgemeinen Untersuchung eines Theils derselben als Blei haltig ergeben haben, werden Behufs der Ermittelung von Bleizucker in specie mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit abfiltrirt, in eine tubulirte Retorte aus dem Chlorcalciumbade zuerst für sich abdestillirt, sodann nach Entfernung des Weingeistes mit einem Zusatz von Phosphorsäure bis fast zur Trockene abdestillirt und das Destillat endlich anf Essigsäure geprüft. Bei der geringfügigen Menge derselben im Verhältnisse zum Bleioxyd, gelingt jedoch ihre Nachweisung nicht immer, auch wenn das Bleigift wirklich essigsaures Bleioxyd gewesen, wie dann auch andererseits, bei der Häufigkeit ihres Vorkommens in dergleichen SubBleigifte.

353

stanzen, ihr Vorhandensein durchaus nicht als ein absoluter Beweis vorhanden gewesenen Bleizuckers gelten kann.

Auch darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass genossenes essigsaures Bleioxyd durch den nachherigen Gebrauch von schwefelsauren Salzen (schwefelsaurem Kali, Natron oder Magnesia) leicht so vollständig zersetzt worden sein kann, dass nichts mehr davon vorgefunden wird. Die besagten Substanzen enthalten in solchem Falle schwefelsaures Blei und essigsaure Alkalien, welche aber ebenfalls in die weingeistige Lösung übergehen und bei der Destillation mit Phosphorsäure ein Essigsäure haltiges Destillat liefern. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und wie alle Bleipräparate sehr schwer, kann daher durch Verdünnen der Substanz mit Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen u. s. w., abgesondert werden. Ist aber auch auf diese Weise die Entfernung der organischen Einmengungen nicht in hinreichendem Grade möglich, so trage man den Bodensatz in heisse Salpetersäure ein, lasse dann eintrocknen, erhitze allmälig bis nahe zum Glühen, und koche endlich den Rückstand mit mässig verdünnter Aetzkalilösung aus. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit kann nun mittelst Schwefelammoniums das Blei ausgefällt werden.

Endlich erleidet das essigsaure Bleioxyd auch ohne die Dazwischenkunft schwefelsaurer Salze, schon allein durch die salzigen Substanzen der inneren Wege, und ebenso durch das organische Gewebe eine Zersetzung, so dass, wofern es nicht in erheblicher Quantität vorhanden war, nichts davon in die weingeistige Lösung übergeht, und auch durch Abschlämmen kein Blei haltiger Absatz sich gewinnen lässt. In solchem Falle wird es zweckmässig sein, das durch den Weingeist gebildete Coagulum mit Wasser, wozu man Essigsäure bis zur stark sau en Reaction zugesetzt, eine Zeit lang auszukochen, die durchgeseihte Abkochung dann bis auf einen geringen Raum einzuengen, und darauf mit starkem Weingeist zu vermischen. Die weingeistige Mischung wird filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff,

Schwefelsäure, chromsaurem Kali u. s. w., geprüft.

Hat nun aber auch diese Behandlung zu keinem Resultat geführt, so koche man Alles (den Rückstand von der essigsauren Abkochung und das beim Vermischen dieser letztern mit Weingeist gebildete Coagulum) von Neuem mit Wasser, wozu man eine starke Quantität Salzsäure zugesetzt, anhaltend aus, seihe dann durch Leinwand, lasse das Durchgeseihte bis zur Trockene verdunsten und trage diesen Rückstand endlich in heisse Salpetersäure ein. Die salpetersaure Flüssigkeit wird eingetrocknet, die Erhitzung zuletzt bis nahe zum Glühen gesteigert. Der nunmehrige Rückstand wird mit mässig verdünnter Aetzkalilösung ausgekocht, die Abkochung noch mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrat mit etwas Schwefelammoniak-Flüssigkeit versetzt und wohl verschlossen bei Seite gestellt. Wenn Blei vorhanden gewesen, so lagert es sich als schwarzes Schwefelblei ab; man giesst die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit reinem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst von Neuem ab und wiederholt

dieses Auswaschen noch einige Male. Endlich erhitzt man den Bodensatz in einem Porcellanschälehen mit reiner Salzsäure unter zuweiligem Zusatze einiger Tropfen reiner Salpetersäure. Sobald Alles gelöst, lässt man zur Trockene verdunsten, kocht den Rückstand mit reinem Wasser aus, filtrirt und prüft nun diese Lösung mit Schwefelsäure, chromsaurem Kali und Jodkalium, wie S. 349 angegeben.

5. Bleiessig.

Der sogenannte Bleiessig oder Bleiextract wird sehr häufig in der Veterinärmedicin angewandt und nicht selten von den Kurschmidten, Schäfern u. dgl. selbst bereitet durch Kochen von Bleiglätte oder Mennige mit gewöhnlichem Essig, kann daher leicht durch Missgriffe zu Vergiftungen Veranlassung geben. Es ist eine farblose, oder bräunlich gefärbte, wasserklare, oder weisslich trübe Flüssigkeit, zuweilen wohl auch mit einem schwachen Stich in das Bläuliche oder Grünliche, in Folge Kupfergehaltes. Mit gemeinem Wasser gemengt giebt es eine milchigte Flüssigkeit, das sogenannte Blei- oder Goulard'sche Wasser. Der weisse Niederschlag ist ein Gemenge aus kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd; die abfiltrirte klare Flüssigkeit verhält sich nun ganz wie eine Auflösung von Bleizucker, nur etwa mit dem Unterschiede, dass sie Lackmuspapier nicht röthet.

6. Bleisalpeter.

Der Bleisalpeter oder das salpetersaure Bleioxyd ist ein in der Färberei und Farbentechnik häusig angewandtes Bleisalz, welches im Handel in Gestalt von schweren weissen settglänzenden Krystallen vorkommt. In ganzen Krystallen auf glühende Kohlen geworfen, verknistert es stark und wird umhergeschleudert; ist es aber vorher sein gepülvert worden, so schmilzt es, veranlasst starkes Funkensprühen und liesert, wenn mit dem Löthrohre daraus geblasen wird, Metallkugeln. Geschieht die Erhitzung des Pulvers in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre, so schmilzt es ebenfalls, entwickelt rothe salpeterigsaure Dämpse und hinterlässt endlich röthlich gelbes Bleioxyd.

Es ist in Wasser löslich, nicht in Weingeist, die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt herb-süsslich, wird durch Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Aetzammoniak und Aetzkali, chromsaures Kali und Jodkalium, wie S. 349 angegeben, gefällt.

7. Bleifarben.

Das Blei macht einen wesentlichen Bestandtheil sehr vieler Anstrichfarben aus, die sämmtlich mehr oder weniger heftige Gifte sind: Weisse Bleifarben sind das sogenannte Bleiweiss (Cerussa), Cremnitzerweiss und Schieferweiss (Maler-; Silberweiss), welche, wenn sie rein sind, nur aus Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser, zuweilen auch geringen Mengen von Essigsäure bestehen. Es ist in solchem Falle ein schweres weisses Pulver, oder feste Stücke von unregelmässiger Form, oder in Gestalt kleiner Kegel, oder auch quadratischer Tafeln. Beim Erhitzen in der Glasröhre wird es gelb, dann braun,

Bleigifte.

355

beim Erkalten wieder gelb. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, zeigt es im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wird aber endlich zu Metall reducirt. Dieses lässt sich unter dem Hammer abplatten. Von mässig verdünnter Salpetersäure wird es unter Außrausen vollständig aufgelöst, die Auflösung ist farblos, wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure weiss, durch chromsaures Kali und Jodkalium gelb niedergeschlagen. Auch von Aetzkalilösung wird es vollständig gelöst, und die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ebenfalls schwarz und durch verdünnte Schwefelsäure in Uebermaass weiss niedergeschlagen. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird es

schwarz gefärbt.

Viele Sorten des im Handel vorkommenden Bleiweisses enthalten übrigens ausser den oben genannten Bestandtheilen des reinen Bleiweisses mannigfaltige fremdartige Einmengungen, in Folge dessen das chemische Verhalten mannigfaltige Verschiedenheiten von dem oben bemerkten darbietet. Solche Beimengungen sind schwefelsaures Bleioxyd (Bleivitriol), Gyps, Kreide, Schwerspath. Manche billige Bleiweisssorten enthalten sogar zuweilen nichts von Blei und bestehen nur aus Schwerspath (Mineral- und Neuweiss). Am schnellsten überzeugt man sich, ob eine weisse Anstrichfarbe überhaupt Blei enthält, indem man etwas davon mit mässig verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung (von der man sich vorher überzeugt, dass sie beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderung erleidet) in einem Porcellanschälchen kocht, die Abkochung mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat nun mit etwas Schwefelammonium oder mit seinem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischt - bei Vorhandensein von Blei, gleichviel, in welchem Verbindungszustande, entsteht eine schwarze Trübung und allmälig lagert sich schwarzes Schwefelblei ab.

Um zu erkennen, ob eine aufgetragene weisse Farbe Blei haltig ist, schabt man etwas von der gefarbten Obersläche ab, trägt das Abgeschabte in kleinen Portionen in erwärmte mässig verdünnte Salpetersäure ein, lässt dann bis zur Trockene verdunsten, erhitzt den Rückstand vorsichtig bis fast zum Glühen, lässt dann erkalten und kocht mit mässig verdünnter Kalilösung aus. Man fügt dann etwas Wasser zu, filtrirt und prüft das Filtrat, wie oben angegeben, mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstossweser. — In vielen Fällen genügt es aber auch, etwas von dem Abgeschabten mit etwas kohlensaurem Natron zu mengen und auf der Kohle vor dem Löthrohre zu erhitzen. Bei Gegenwart von Blei werden Bleikörner reducirt und die Kohle beschlägt sich um die Probe herum mit einem gelben Ansluge.

Um in Gemengen vor organischen Substanzen (Mehl, Brot) das Vorhandensein von Bleiweiss zu erkennen, zerrührt man das Gemenge zunächst möglichst gleichförmig mit Wasser und giesst die Mischung in ein cylindrisches Glas. Das Bleiweiss fällt vermöge seiner Schwere zuerst zu Boden. Man giesst nach einer Weile die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit ab, giesst von Neuem Wasser auf, rührt wohl um, lässt wieder eine kurze Zeit absetzen u. s. w., wie oben angedeutet. Nach dem dieses Auf- und Abgiessen noch

2 - 3mal wiederholt worden, sammelt man endlich den Bodensatz in ein Filtrum und prüft ihn portionweis durch Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser, durch Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, durch Kochen mit Salpetersäure u. s. w., wie im Vorhergehenden angegeben.

Gelbe Bleifarben. Die gelben Bleifarben sind in Bezug auf Zusammensetzung weit wannigfaltiger als die weissen. Ausser dem bereits beschriebenen Mineralgelb (Massicot, gelbes Bleioxyd) gehören

noch dahin:

Die verschiedenen Sorten von Chromorange oder Chromgelb mit wenigen Ausnahmen, als das Pariser-, Leipziger-, Zwickauer-, Gothaer-, Kalaer-, Altenburger-, Cölner-, Kaiser-, Königs-, Citronund Neugelb, worin der färbende Bestandtheil chromsaures Bleioxyd ist. Diese Farben werden, rücksichtlich ihres Gehaltes an chromsaurem Bleioxyd, in specie daran erkannt, dass sie durch mässig verdünnte Schwefelsäure in einen weissen Bodensatz und eine orangegelbe Flüssigkeit zersetzt werden. Wird diese Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen mit etwas Weingeist versetzt und erwärmt, so geht die orange Farbe allmälig in das Grasgrüne über. Der weisse Bodensatz, auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird unter Brausen zu metallischem Blei reducirt. Er ist in Aetzkalilauge und in mässig verdünnter Salzsäure beim Erhitzen damit löslich, die Auflösungen geben beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag.

Die verschiedenen Sorten Kasslergelb, als Mineralgelb (z. Theil), Turner's-, Montpellier-, Chemisch-, Pariser- und Veronesergelb. Es besteht aus Bleioxyd und Bleichlorid (Chlorblei) und ist in specie daran erkenntlich, dass es im feingepülverten Zustande mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt in einen weissen Bodensatz und in eine farblose Flüssigkeit zersetzt wird, unter Ausstossung saurer Dämpfe, welche einen darüber gehaltenen, in verdünnte Silberlösung getauchten Glasstab weiss beschlagen. Der weisse Bodensatz verhält sich, wie

im Vorhergehenden angegeben.

Neapelgelb, aus Antimonsäure und Bleioxyd bestehend. Es wird durch Schwefelsäure nicht weiss, mit Soda gemengt und auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten spröde sind, was mit reinem Blei nicht der Fall ist. Wird es mit etwas Schwefelleber gemengt und auf der Kohle in der inneren Löthrohrslamme erhitzt, die Schlacke darauf mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, so entsteht eine orangegelbe Trübung.

Jodblei, aus Jod und Blei bestehend. Wird beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure nicht weiss, wohl aber nach dem Zusatze von etwas reiner Salpetersäure, indem gleichzeitig violette Dampfe entwickelt werden. Beim Kochen mit Wasser wird es theilweis oder auch ganz gelöst; beim Erkalten setzt die Lösung gold-

glänzende Schuppen ab.

Um im Allgemeinen zu erkennen, ob eine gelbe Austrichfarbe Bleioxyd überhaupt als Bestandtheil enthält, übergiesst man etwas

357

davon im höchstfein gepülvertem Zustande in einem eisernen Schälchen mit mässig verdünnter Aetzkaliiösung, kocht bis fast zur Trockene ein, zieht dann den Rückstand mit kochendem Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — bei Gegenwart von Blei entsteht eine schwarze Trübung und ein ähnlicher Niederschlag von Schwefelblei. — Ist die fragliche Farbe bereits aufgetragen, daher mit mehr oder weniger von einem organischen Bindemittel vermengt, so wird etwas davon abgeschabt, das Abgeschabte in erhitzte Salpetersäure eingetragen, eingetrocknet und der nunmehrige Rückstand mit Aetzkalilösung behandelt, wie oben angegeben.

Rothe Bleifarben. Hierher gehört ausser dem bereits beschriebenen rothen Bleioxyd (Mennige) das sogenannte Chromroth oder basische chromsaure Bleioxyd, welches in specie daran erkannt wird, dass es beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in eine orangegelbe Flüssigkeit und einem weissen Bodensatze zersetzt wird. Beide, die Flüssigkeit und der Bodensatz, verhalten sich wie oben beim Chromgelb angegeben. — Im Allgemeinen wird aber eine rothe Anstrichfarbe als bleihaltig erkannt, theils an dem hohen specifischen Gewichte, theils durch eine ähnliche Prüfung, wie bei den

gelben Bleifarben,

Ausser in den im Vorhergehenden genannten Farben, welche Blei als wesentlichen Bestandtheil enthalten, wird dieses Metall noch in manchen anderen angetroffen, zu denen es in Form von kohlensaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd, blos um die Masse zu vermehren, zugesetzt wird. So habe ich nicht selten Berlinerblau angetroffen, welches eine erhebliche Menge schwefelsauren Bleioxyds enthielt. Endlich sind manche grune Anstrichfarben Gemische aus blauen und gelben, und diese letzteren sind dann gewöhnlich chromsaures Bleioxyd. Dahin gehören zum Theil der sogenannte grüne Zinnober und das Oelgrün (Neapel-, Myrthen- und Amerikanisches Grün). - Um diese Farben rücksichtlich ihres Bleigehaltes zu prüfen, glüht man etwas davon bei offener Luft auf einem reinen Eisenblech, übergiesst dann den Rückstand in einem Probircylinder oder Kölbehen mit mässig verdünnter Salpetersäure, erwärmt, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit mässig verdünnter Aetzkalilösung ausgekocht, hierauf Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit von Neuem filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelammonium, wie oben angegeben, geprüft.

Aufsuchung des Bleies im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 142. a. Der fragliche Körper ist dünnflüssig. Es wird Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit eingeleitet, bis der Geruch stark vorherrscht, und das Gefäss hierauf wohl bedeckt ruhig bei Seite gestellt. Bei Blei, wenn solches vorhanden ist, lagert sich als Schwefelblei in schwarzen Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit wird klar abgegossen oder mittelst eines zweischenklichen Heberrohres ab-

gelassen, frisches Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugefügt, auf den Bodensatz gegossen, abermals absetzen gelassen und
abgegossen. Dieses wird noch 1 — 2mal wiederholt, darauf der Bodensatz in ein Schälchen gebracht, die Flüssigkeit vollends verdunstet
und der Rückstand endlich mit reiner Salzsäure gekocht, indem man
von Zeit zu Zeit etwas reine Salpetersäure tropfenweise zufügt. Sobald alles Schwarze verschwunden, wird die Flüssigkeit von Neuem
verdunstet, der Rückstand zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht, die
Auflösung filtrirt und das Filtrat portionweise mit Schwefelsäure, chromsaurem Kali, Jodkalium und Aetzkalilösung geprüft.

Die Schwefelsäure giebt einen weissen, das chromsaure

Kali und das Jodkalium einen gelben;

das Aetzkali einen weissen im Ueberschuss des Fällungsmit-

tels löslichen Niederschlag.

Sind nun diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so lässt man den Rest der Auflösung eintrocknen, vermengt den Rückstand mit etwa dem dreifachen Gewichte schwarzen Flusses und erhitzt das Gemenge in einem kleinen Porcellantiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen. Man lässt abkühlen und laugt die Masse mit kochendem Wasser aus. Durch Abschlämmen wird man leicht Körner des metallischen Bleies absondern können.

b. Der Körper ist eine zähe schleimige Flüssigkeit. Man setzt Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur starksauren Reaction zu, lässt die Mischung bis zur Syrupconsistenz verdunsten und zieht darauf den Rückstand mit starkem Weingeist aus. Die Mischung wird filtrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rest stark mit Wasser verdünnt und filtrirt, wenn eine Trübung stattfinden sollte. In das Filtrat wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und damit überhaupt genau wie im

Vorhergehenden verfahren.

Ist es nicht gelungen, auf diese Weise Spuren von Blei nachzuweisen, oder sind die gewonnenen Resultate zweifelhaft, so sammele man Alles was bei der Behandlung des essigsauren Auszuges mit Weingeist nicht aufgelöst wurde, und den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil des nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückgebliebenen Rückstandes in einer Schaale, lasse eintrocknen und trage dann die trockene Masse in erwärmte concentrirte Salpetersäure allmälig ein. Die salpetersaure Flüssigkeit wird hierauf ebenfalls verdunstet, die Hitze aber zuletzt allmälig bis zum Glühen gesteigert. Geschieht die Erhitzung behutsam unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel, so tritt nicht leicht eine Verpuffung ein. Mit vollkommener Sicherheit lässt sich dieselbe aber vermeiden, wenn man die fast trokkene Masse vom Feuer entfernt und nun in kleinen Portionen in einem Porcellantiegel, welcher über Kohlenfeuer bis zum schwachen Glühen eritzt ist, allmälig einträgt. Ist Alles eingetragen, so lässt man erkalten und kocht dann den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure oder mit mässigverdünnter Kalilösung aus. Man filtrirt, leifet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit u s. w., wie im Vorhergehenden.

c. Der fragliche Körper ist breiig, oder mehr oder weniger consistent. Man zertheilt die Substanz möglichst fein, Bleigifte. 359

kocht dann mit verdünnter Essigsäure aus, seiht durch Leinwand, lässt die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunsten und behandelt diesen Syrup mit Weingeist u. s. w., wie unter a angegeben. — Hat dieser Versuch zu keinem positiven Resultate geführt, so wird die Auskochung mit dem Rückstande, welchen die verdünnte Essigsäure ungelöst zurückgelassen, und wozu man noch das, was der Weingeist aus dem essigsauren Auszuge niedergeschlagen, zufügt, wiederholt, wobei man aber zum Auskochen eine Mischung aus 1 Th. officineller Salzsäure und 8 Theile Wasser anwendet. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis 3/4 von der Flüssigkeit verdampft sind. Die Mischung wird hierauf wieder mit Wasser verdünnt und durchgeseiht. Die Flüssigkeit wird vollkommen eingetrocknet, der trockene Rückstand portionweise in erhitzte Salpetersäure eingelragen und mit dem gewonnenen salpetersauren Gemisch dann weiter, wie im Vorhergehenden verfahren.

Hat nun auch diese Untersuchung nichts ergeben, so muss, zur absoluten Sicherheit, Alles, was bei dem Auskochen mit der verdünnten Salzsäure zurückgeblieben, in einer Porcellanschaale vollständig ausgetrocknet und darauf mit heisser Salpetersäure, wie bereits mehrfach beschrieben, behandelt werden. Man wird auf diese Weise dahin gelangen, auch die kleinste Menge vorhandenen Bleies nachzuweisen, wobei es aber dann unentschieden bleibt, ob dasselbe als von einem beigebrachten Bleigifte, oder von genossenem Blei haltigen Nahrungsmitteln herrührend zu betrachten sei, wofern nicht etwa die Zusam menstellung der gesammten Nebenerscheinungen die in so'cher Beziehung unsicheren Resultate der chemischen Analyse zu erganzen vermag. In keinem Falle darf jedoch der Einwurf, als wenn solche geringfügigen Mengen gewonnenen Bleies aus den seitens des chemischen Inquirenten angewandten Reagentien herrühren könnten, gestattet werden. Nichts ist leichter, als sich von der Reinheit dieser letzteren zu überzeugen, und es wird kein gewissenhafter und sachkundiger Experimetator unterlassen, solche Prüfung vor jedesmaliger Untersuchung zu unternehmen.

Zinngifte.

Wirkungen auf den lebenden Körper aus; es widersteht auch der auflösenden Einwirkung schwach saurer und salziger Flüssigkeiten viel kräftiger als das Blei, und wenn Speisen durch Bereitung in zinnernen Gefässen eine nachtheilige Wirkung auf den Körper erlangten, so rührte Jiess meistens daher, dass das Zinn sehr bleihaltig war. Ich sage meistens, denn allerdings kann unter gewissen Verhältnissen auch hinreichend genug Zinn aufgelöst werden, um den guten Geschmack der Speisen zu beeinträchtigen und dieselben für sehr empfindliche Personen unangenehm und schädlich zu machen. — Die äusseren Kennzeichen des Zinns sind hinreichend bekannt. Im fein zertheilten Zustande, wie man es durch Abfeilen mittelst einer gehärteten Feile oder durch Granuliren in einer hölzernen, im Innern mit reiner Magnesia bepuderten Büchse erhält, mit reiner Salzsäure erhitzt, wird es voll-

ständig gelöst. Bleibt ein schwarzer pulveriger Rückstand, so ist dieser gewöhnlich ein Gemeng von Kupfer, Arsenik und Antimon; je bedeutender derselbe, desto unreiner ist das Zinn. Durch Salpetersäure wird das Zinn in ein weisses Pulver verwandelt, aber nicht aufgelöst; wird der weisse Brei mit Wasser verdünnt, auf ein Filter gegossen und zu dem Filtrat etwas Schwefelsäure zugesetzt, so giebt sich vorhandenes Blei durch eine weisse Trübung (schwefelsaures Bleioxyd) zu erkennen.

Von den Zinnsalzen kommen besonders das Zinnchlorür und das Zinnchlorid im Handel vor; sie werden besonders in der Färberei vielfach angewandt. Innerlich genossen wirken sie als ätzende Gifte; Orfila citirt einen Fall, wo mehrere Personen dadurch vergiftet wurden, dass durch einen Missgriff Zinnchlorür (gewöhnliches Zinnsalz) anstatt Kochsalz, zum Salzen der Speisen angewandt worden war.

Das Zinnoxyd, gewöhnlich Zinnasche genannt, wirkt nicht giftig, es sei denn, dass es mit Bleioxyd verunreinigt gewesen, was allerdings nicht selten der Fall ist. Diess wird aber durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure leicht ermittelt, welche das Bleioxyd auflöst. Die filtrirte Lösung wird nun durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt.

Zinnchlorür.

Das Zinnchlorür (salzsaures Zinnoxydul) wird im Handel schlechtweg Zinnsalz genannt. Es bildet farblose, oder durch geringen Eisengehalt etwas gelblich gefärbte, durchsichtige nadelförmige Krystalle, schmeckt sehr unangenehm, herb, metallisch, wird an der Luft feucht, giebt mit Wasser eine weislich-trübe Auflösung, welche unangenehm riecht und Lackmuspapier stark röthet. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie meistens klar; auch diese klare Lösung, gewöhnlich durch unmittelbare Behandlung von Zinn mit concentrirter Salzsäure gewonnen, kommt unter dem Namen Zinnbeize in den Handel. Die Zinnchlorürlösung ist besonders durch das Verhalten gegen schwefelsauren Indigo, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff characterisirt.

Indigolösung wird entfärbt;

Goldchloridlösung, stark verdünnt zu einer ebenfalls stark verdünnten Lösung des Zinnsalzes zugesetzt, giebt eine purpurrothe Mischung;

Schwefelwasserstoff veranlasst eine dunkelbraune Färbung

und einen ähnlichen Niederschlag

Die meisten organische Substanzen haltigen Flüssigkeiten werden durch Zinnchlorürlösung gefällt. Theeaufguss wird hellgelb, Burgunderwein violett, Eiweiss, Gallerte weissflockig, Milch weisskäsig, Galle hellgelb fadenförmig niedergeschlagen. Bei Untersuchung organischer Gemenge auf Zinnchlorürgehalt, wird man daher das Zinn meistens in dem Bodensatze aufzusuchen haben, doch darf man nichtsdestoweniger auch die Prüfung der überstehenden Flüssigkeit nicht unterlassen.

Zu diesem Behufe wird das Ganze aufgekocht, dann mittelst eines Seiltetriches das Flüssige von den festen Theilen abgesondert, das Durchgeseihete verdunstet und zuletzt in einem Porcellantiegel verkohlt. Die Kohle wird mit Hülfe der Lupe genau untersucht, ob sich darin metallische Theile erkennen und daraus absondern lassen.

Ist dieses nicht der Fall, so kocht man den gesammten kohligen Rückstand mit officineller reiner Salzsäure aus, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Zu einem kleinen Antheile von dem Filtrat fügt man nun einige Tropfen Goldchloridlösung, einen andern Theil vermischt man mit gleichviel gutem Schwefelwasserstoffwasser. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so versetzt man die gesammte übrige Lösung mit Aetzammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction und lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, man giesst hierauf die Flüssigkeit klar ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, lässt trocken werden, vermischt sammt dem Filter mit der doppelten Menge schwarzen Flusses und erhitzt in einem Porcellantiegel bis zum starken Glühen. Es wird nun leicht sein, aus der halbgeschmolzenen Masse durch Behandlung mit Wasser metallisches Zinn abzusondern.

Zinnehlorid,

Das Zinnchlorid (Doppelt-Chlorzinn, salzsaures Zinnoxyd) oder die Zinnbutter der alten Chemiker findet sich ebenfalls in den Werkstätten der Färber und Zeugdrucker vor, meistens aber in flüssiger Form (Zinncomposition) vor. Das feste (Krystallwasser haltige) Zinnchlorid bildet farblose nadelförmige Krystalle, welche an der Luft sehr leicht zu einer weislich trüben Flüssigkeit zerfliessen. Das käufliche flüssige Zinnchlorid ist eine wasserklare, gewöhnlich schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, von scharf saurem, sehr ätzendem Geschmack. — Die eine und die andere Flüssigkeit röthen Lackmuspapier sehr stark, entfärben nicht die Indigsolution und lassen die Goldsolution unverändert. Mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht, ensteht ein blass-gelber Niederschlag. Zink schlägt daraus metallisches Zinn nieder in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers. Letzteres findet auch mit der Zinnchlorürlösung statt.

Organische Flüssigkeiten werden durch Zinnchlorid ebenfalls niedergeschlagen, in beiden, in der Flüssigkeit und dem Niederschlage, kann das Zinn in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden beim Zinnchlorür angegeben, nachgewiesen werden.

Zinkgifte.

\$ 144. Das Zink ist mehrfach zur Anfertigung von Gefässen empfohlen worden, welche zur Bereitung, zum Messen und Aufbewahren von Gegenständen benutzt werden, die ausschliesslich oder auch nur mitunter als Nahrungsmittel dienen. Die leichte Oxydirbarkeit des Zinks jedoch und die leichte Auflöslichkeit des Zinkoxyds in fast allen Säure und Salze haltigen Flüssigkeiten, so wie andererseits die schädliche Wirkung, welches dieses Metall in aufgelöstem Zustande auf den lebenden Körper ausübt, machen es zu solchem Zwecke durchaus untauglich.

Das Zinkmetall ist an seinem chemischen Verhalten leicht erkenntlich. Auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohres erhitzt, schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit bläulich-weissem Licht zu weissem Zinkoxyd, welches sich in Flocken auf die Umgebungen niederschlägt; diese Flocken erscheinen, so lange sie noch heiss sind, blassgelb, werden aber beim Erkalten rein weiss. Mit Salz oder verdünnter Schwefelsäure in Berührung wird es rasch aufgelöst unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff mit weisser Farbe, und bei überschüssiger Säure gar nicht
getrübt. Aetzammoniak und Aetzkali bringen darin Niederschläge hervor, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich
sind. Schwefelwasserstoff bringt in der alkalischen Lösung einen
weissen Niederschlag hervor.

In Künsten und Gewerben werden mehrere Zinkpräparate benutzt, so das Zinkoxyd, das schwefelsaure und das salpetersaure Zink, end-

lich das Chlorzink oder salzsaure Zink.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd oder die Zinkasche ist ein leichtes, geruchund geschmackloses weisses Pulver, zart im Anfühlen, von mehr oder weniger rein weisser Farbe, zuweilen mehr oder weniger grau, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, unschmelzbar, löst sich in Säuren unter schwachem Außrausen oder auch ohne allem Außrausen; die Auflösung ist farblos, von scharfem styptischem Geschmacke, wird durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt, durch Schwefelammonium weiss gefällt; Aetzammoniak und Aetzkalilösung bringen darin weisse Niederschläge hervor, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöslich sind, wenn das Zinkoxyd vollkommen rein war. Die klar filtrirte alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff weiss gefällt.

Das Zinkoxyd wird manchen Anstrichfarben zugesetzt um die Masse zu vermehren, so z. B. manchen Sorten von Berlinerblau. Um das Zinkoxyd in solchen Fällen zu erkennen, lässt man etwas von der Farbe mit mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufkochen, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak bis zum starkem Vorwalten des Alkalis vermischt, das Ganze eine Zeitlang tüchtig geschüttelt und filtrirt. Bei Anwesenheit von Zink entsteht beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu der alkalischen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag. — In organischen Gemengen wird, um die etwanige Gegenwart von Zinkoxyd zu ermitteln, genau so verfahren, wie weiter unten bei der Aufsuchung-des Zinks im Allgemeinen angegeben.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Das Schwefelsaure Zinkoxyd des Handels, gewöhnlich Zinkvitriol oder weisser Vitriol genannt, kommt in mehr oder weniger grossen Bruchstücken von körnigem Gefüge vor, ist weiss, graulich weiss oder gelblich weiss, hin und wieder mit bräunlichen Rostllecken; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es zuerst, wird dann wieder fest, giebt schwefelige Säure und lässt Zinkoxyd zurück. Vom Wasser wird es leicht gelöst; die Lösung schmeckt scharf, styptisch, wirkt stark brechenerregend, röthet Lackmuspapier, wird durch

363

Schwefelwasserstoflwasser weiss getrübt, ebenso durch Schwefelammonium, doch erscheint der durch das letztere Reagens hervorgerufene Niederschlag fast immer schmutzig grau in Folge des selten fehlenden Eisengehaltes. Aetzkali und Aetzammonium verhalten sich wie im Vorliergehenden angegeben. Aufgelöste Barytsalze bewirken eine reichliche weisse Fällung. Milch wird dadurch schnell coagulirt und ebenso alle eiweis- und schleimhaltigen Flüssigkeiten.

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Zinkvitriol nachzuweisen, werden diese mit reinem Wasser verdünnt, aufgekocht und durchgeseiht. Wenn es angeht, so wird das Durchgeseihete filtrirt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit einer Auflösung von salpetersauren Baryt geprüft; entsteht ein Niederschlag, so wird mit dem Zusatze des Reagens fortgefahren, so lange als noch eine Trübung erfolgt. Diese ist ein Beweis, wenn späterhin Zink gefunden wird, dass es als schwefelsaures Salz vorhanden war. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, und der Syrup darauf mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes vermengt, wodurch die schleimigen organischen Gemengtheilen abgeschieden werden. Der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand in einem Porcellantiegel mit gleichviel mit der doppelten Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure vermengt, dann vollends eingetrocknet und die Erhitzung allmälig bis nahe zum Glühen gesteigert. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und zuerst mit kohlensaurem Ammoniak in Uebermaass und dann nach abermaligem Filtriren mit Schwefelammonium versetzt. Wenn Zink vorhanden war, entsteht ein lockerer weisser Niederschlag von Schwefelzink. Man sammelt diesen in einen Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst dann in reiner Salpetersäure, lässt die Auflösung verdunsten und glüht den Rückstand. Es bleibt weisses Zinkoxyd zurück, welches an seinem eigenthümlichen Verhalten leicht als solches erkannt werden kann.

Salzsaures and sulpetersaures Zinkoryd.

Das salzsaure und salpetersaure Zinkoxyd stellen beide höchst leicht zersliessliche weisse Salzmassen dar, welche in Wasser und Weingeist mit weisser Trübung sich auslösen. Die Lösungen schmecken scharf, fast ätzend und im hohen Grade styptisch, sie werden durch Schweselwasserstoff und Schweselammonium weiss gefallt; der durch das letztere Reagens hervorgerusene Niederschlag erscheint wohl zuweilen schmutzig grau, wenn das Präparat nicht vollkommen eisensrei ist. Aetzammoniak und Aetzkalilösung verhalten sich wie im Vorhergehenden beim schweselsauren Zink angegeben.

Speciell erkennt man das salzsaure Zink (Chlorzink) an dem reichlichen käsigen weissen Niederschlag, welcher beim Zusammenbringen der mittelst zugesetzten Salpetersäure klar gemachten wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd entsteht. — Das salpetersaure Zinkoxyd wird speciell erkannt theils an der entfärbenden Wirkung, welche es auf die freie Schwefelsäure haltige Indiglösung

ausübt, theils an der Entwickelung von salpeterigsauren Dämpfen beim Erhitzen mit Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in einem Probircylinder.

Aufsuchung des Zinks im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 145. a. Der fragliche Körper ist eine klare Flüssig-keit. Man erwärmt die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden, fügt aufgelöstes kohlensaures Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction zu, schüttelt dann alles wohl um und filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, absetzen gelassen und der Niederschlag in einem Filter gesammelt. Das Filter wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, dann mit erwärmter mässig verdünnter Salpetersäure übergossen bis alles aufgelöst ist. Die Auflösung wird in einem Porcellantiegel verdunstet und zuletzt die Erhitzung bis zum Glühen gesteigert. Der Rückstand ist Zinkoxyd.

b. Der fragliche Körper ist mehr oder weniger consistent. Der Körper wird möglichst fein zertheilt und mit reinem Wasser 1/4 Stunde lang gekocht, darauf durchgeseiht. Das Durchgeseihete wird bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand in einem Porcellantiegel mit gleichviel mit der doppelten Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure vermengt, dann vollends eingetrocknet und die Erhitzung allmälig bis nahe zum Glühen gesteigert. Mit dem Rückstand verfährt man nun genau wie S. 363 angegeben.

Ist der eben beschriebene Versuch ohne Erfolg geblieben, so wiederholt man mit dem, was der auflösenden Wirkung des Wassers wiederstanden, das Auskochen noch einmal, wobei man aber dem Wasser ¹/₆ reine Salpetersäure von 1,22 zufügt. Die salpetersaure Flüssigkeit wird hierauf bis zur Syrupsdicke verdunstet, und der Rückstand mit dem vierfachen Gewichte stärksten Weingeistes durch anhaltendes Schütteln innig gemischt. Man filtrirt, destillirt den Weingeist ab, fügt zu den Rückstand eine angemessene Menge Schwefelsäure, lässt in einem Porcellantiegel verdunsten und so weiter wie im Vorhergehenden.

Wismuthgifte.

§ 146. Von den Verbindungen des Wismuths werden nur wenige in der Heilkunde und in der Technik angewandt; daher sind auch Vergiftungen durch Wismuthpräparate sehr selten. — Benutzt werden das reine und das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, ferner das basische Chlorwismuth.

Das säurefreie Wismuthoxyd ist gelb im wasserleeren, weiss im hydratischen Zustande, sonst aber geruch – und geschmacklos, auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es und wird zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten spröde sind und sich zu Pulver zerreiben lassen; für sich auf der Kohle erhitzt, schmelzen sie leicht, verdampfen, und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge, welcher in der Hitze

fast braun erscheint. Es ist in mässig verdünnter Salzsäure und ebenso auch in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche durch Schwefelsäure ungetrübt bleibt, sich aber beim Eingiessen in reines Wasser weiss, in Schwefelwasserstoffwasser schwarz trübt. Wenn sehr viel Säure oder verhältnissmässig nur wenig Wismuth vorhanden ist, so kann wohl die weisse Trübung durch Wasser ausbleiben, nicht aber die schwarze durch Schwefelwasserstoffwasser.

Um in organischen Substanzen die Gegenwart von Wismuthoxyd zu ermitteln, reicht es hin, wenn diese flüssig oder klar sind, sie mit Schwefelwasserstoff im Uebermass (bis zum starken Vorwalten des Geruches) zu versetzen, dann absetzen zu lassen, den Bodensatz durch öfteres Uebergiessen von Wasser und Abgiessen möglichst gut auszusüssen, dann in Salpetersäure zu lösen, die Lösung durch Verdunsten zu concentriren und endlich durch Versetzen mit Wasser zu prüfen. Wenn diese Prüfung affirmativ ausgefallen, lässt man das Ganze in einem Porcellanschälehen eintrocknen, erhitzt zuletzt bis zum Glühen, vermengt den Rückstand mit dem Drei- bis Vierfachen schwarzen Flusses und glüht die Mischung in einem bedeckten Porcellantiegel. Das Wismuthoxyd wird hierbei zu Metall reducirt, welches durch Abschlemmen mit Wasser leicht abgesondert werden kann.

Ist der fragliche Körper dickslüssig, zähe, breiig oder überhaupt mehr oder weniger consistent, so suche man ihn, in letzterem Falle, so viel wie möglich zu zerkleinern und koche ihn dann wiederholt mit einer hinreichenden Menge von der chlorentwickelnden Mischung von 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in erhitzte Salpetersäure eingetragen, abermals eingetrocknet und die Hitze bis nahe zum Glühen gesteigert. Der Rückstand wird mit Wasser, wozu 4 des Volums reine Salzsäure zugesetzt ist, ausgekocht, darauf filtrirt und das Filfrat mit Schweselwasserstoff wie im Vorhergehenden behandelt.

Wismuthweiss.

Das sogenannte Wismuthweiss, welches zuweilen auch, obwohl höchst unpassend, als weisse Schminke benutzt wird, ist entweder basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, oder basisches Chlorwismuth (d. h. eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthchlorid). Das erstere lässt beim Erhitzen in der Glasröhre salpeterigsaure Dämpfe entweichen, das letztere nicht, beide schmelzen aber dabei und werden gelb. Auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, liefert es reducirtes Metall, welches für sich erhitzt sich, wie im Vorhergehenden angegeben, verhält. In mässig verdünnter Salz- und Salpetersäure ist das Wismuthweiss, von welcher Art es auch sei, löslich, die Auflösung zeigt das oben bemerkte Verhalten.

Das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, welches die einzige als Arzneimittel angewandte Wismuthzubereitung ist, wird vom Wasser in geringer Menge gelöst, so dass das damit geschüttelte, und noch mehr das damit gekochte Wasser die Eigenschaft besitzt, Lackmuspapier zu röthen und durch Schwefelwasserstoff schwarz getrübt zu werden. Es wirkt daher sowohl innerlich als äusserlich weit heftiger und ätzender als das basische Chlorwismuth, welches in Wasser ganz unlöslich ist.

Organische Gemenge, welche Wismuthweiss enthalten könnten, werden in ähnlicher Weise untersucht, wie im Vorhergehenden beim

Wismuthoxyd angegeben ist.

Silbergifte.

§ 147. Zu den giftigen Silberzubereitungen, welche Gegenstand gerichtlich - chemischer Nachforschung werden können, gehört vor allen das salpetersaure Silberoxyd, sowohl in krystallisirter Form (Silbersalpeter), als auch in Form von sogenanntem Höllenstein. In beiden Zuständen ist das Präparat an seinem äussern Ansehn und seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs leicht erkenntlich (vgl. Th. I. S. 190) wenn es rein vorliegt. Die wässerige Lösung ist, bei Abwesenheit anderer Substanzen, farb- und geruchlos, schmeckt herb und 'gleichzeitig sehr ätzend, wird durch die meisten organischen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Theeaufguss, Milch) mehr oder weniger reichlich in käsigen Flocken gefällt, besonders aber durch alle Substanzen, welche Salzsäure oder salzsaure Salze (Chlorhaloidsalze) enthalten. Der letztere Niederschlag ist weiss, wird am Lichte schwärzlich violett, ist in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, und hinterlässt beim Erhitzen mit kleesaurem Ammoniak im Porcellantiegel metallisches Silber. Letzteres ist auch der Fall, wenn es auf der Kohle, mit etwas Colophonium bestreuet und darauf mittelst des Löthrohrs erhitzt wird, Schwefelwasserstoffwasser fällt die Silbersalpeterlösung schwarz.

Organische Substanzen haltige Flüssigkeiten, zu den salpetersaures Silberoxyd in Uebermaas zugesetzt worden, halten einen Theil desselben zurück, färben sich aber, dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, bald violett, weinroth, werden dann wieder farblos, während das Silber als grauschwarzes Pulver sich abscheidet. Entweder ist nun alles Silbersalz zersetzt und die Flüssigkeit enthält nichts mehr davon, oder ein Theil davon ist noch in der Flüssigkeit, welche nun nichts Organisches mehr enthält, vorhanden. In solchem Falle wird die Flüssigkeit jetzt durch Kochsalzlösung rein weiss niedergeschlagen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass man in organischen Gemengen das Silber theils in der Flüssigkeit, theils in den unlöslichen Gemengtheilen aufzusuchen hat. Ist der fragliche Körper eine Flüssigkeit, so wird sie klar filtrirt, darauf mit reiner Salzsäure bis zur starksauren Reaction versetzt und ruhig hingestellt. Hat sich durchaus kein Niederschlag gebildet, so war die Flüssigkeit silberfrei. Gegenfalls giesst man die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar ab, sammelt diesen in ein kleines Filtrum und süsst ihn mit reinem Wasser aus. Man lässt das Filtrum trocken werden, schneidet es dann, ohne den Inhalt heraus zu nehmen, mit der Scheere in Stücken und trägt diese successive in einen über der Weingeistlampe glühend gemachten kleinen Porcellantiegel ein. Sobald kein Rauch mehr aufsteigt, lässt man

den Tiegel erkalten, und löst den Inhalt mittelst etwas mässig verdünnter Salpetersäure auf. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Man versetzt die Auflösung mit Salzsäure; entsteht hierdurch ein weisser käsiger Niederschlag, welcher ohne Rückstand in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit löslich, so kann es nur Chlorsilber sein, woraus man leicht durch Glühen mit oxalsaurem Ammoniak metallisches Silber herstellen kann.

Hat man auf diese Weise kein Silber entdecken können, so sammle man den Bodensatz, welcher sich in der ursprünglichen Flüssigkeit gebildet hatte, in ein Filtrum, süsse ihn zuerst mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser aus, lasse trocken werden und unterwerfe das Filtrum sammt Inhalt ganz derselben Behandlung, welche im Vorhergehenden beschrieben worden.

Wenn die fragliche Substanz mehr oder weniger consistent ist, koche man sie mit Wasser aus, und untersuche dann die Flüssigkeit und das Ungelöste successiv auf die so eben angegebene Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass man die Verkohlung des Ungelösten, wenn die Menge nicht ganz gering ist, nicht über der Weingeistlampe, sondern über Kohlenfeuer vornimmt, die Kohle dann zuerst mit reinem Wasser auszieht, um die etwa zurückgebliebenen salzsauren Salze zu entfernen, und darauf erst mit erhitzter mässig verdünnter Salpetersäure behandelt.

Goldgifte.

§ 148. Zu den Metallgiften mit Gold als Basis ist allein wegen seiner Anwendung als Heilmittel und in den Künsten das Chlorgold in krystallisirter und flüssiger Form zu rechnen. Wenn es ausser Vermengung mit organischen Substanzen vorliegt, ist es an seinem Verhalten gegen Eisenoxydullösung leicht erkenntlich (vgl. Th. I. S. 208). Wenn der fragliche Körper anderweitige anorganische Salze enthält, welche die unmittelbare Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nicht gestatten, so versetze man die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und darauf mit schwefeliger Säure und erhitze die Mischung allmälig bis zum Sieden. Das Gold wird metallisch in Gestalt von feinen metallisch glänzenden Blättchen abgeschieden. In organischen Gemengen, den ursprünglich Chlorgold zugesetzt worden ist, ist es selten noch als solches enthalten, sondern das Gold befindet sich darin meistens zu Metall reducirt. Wenn das Gemenge flüssig ist, so schwimmt gewöhnlich das Gold als ein feines Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Ist dies nicht der Fall und hat sich ein Bodensatz in der Flüssigkeit gebildet, so sammle man diesen in einem Filter, lasse trocken werden, und glühe das Filter sammt Inhalt in einem kleinen Porcellantiegel. Der Rückstand wird zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit heissem Königswasser ausgezogen. Das Gold, wenn solches in dem Bodensatze vorhanden war, geht nun in diese letztere Lösung über und kann dann leicht erkannt werden.

Ist der fragliche Körper mehr oder weniger consistent, so wird er vollends eingetrocknet, sodann in einem Porcellantiegel verkohlt. Der Rückstand wird zuerst mit reinem und darauf mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Was nun ungelöst zurückgeblieben, wird mit Königswasser behandelt, welches das Gold, wenn es vorhanden, aufnimmt. Mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls oder schwefeliger Säure kann es aus dieser Lösung rein metallisch abgesondert werden.

Eisengifte.

§ 149. Die in Wasser leicht löslichen Verbindungen des Eisens mit Mineralsäuren wirken, in grösseren Dosen gereicht, giftig und verursachen heftige örtliche Entzündungen. In medico-legaler Beziehung ist aber vorzüglich das schwefelsaure Eisenoxydul zu berücksichtigen, da es in Folge seiner vielseitigen Anwendung in Künsten

und Gewerben besonders sehr verbreitet ist.

Das schwefelsaure Eisenoxydul, gewöhnlich auch grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser genannt, bildet durchsichtige grüne Krystalle, welche fast immer schmutzig weiss und gelb beschlagen sind, und sich in Wasser nur trüb auflösen. Die klar filtrirte Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt, durch Galläpfeltinctur violett gefärbt; die Färbung geht allmälig in blau und schwarz über. Durch salzsauren Baryt wird sie reichlich weiss gefällt. Nicht selten ist der grüne Vitriol des Handels kupfer- und zinkhaltig, wodurch derselbe noch im höheren Grade befähigt wird, nachtheilig zu wirken. Aetzkalilösung der wässerigen Lösung des Eisenvitriols bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, veranlasst Anfangs einen reichlichen schmutzig weissen oder grauen, bald ins Grüne und endlich in das Rothbraune übergehende Niederschlag. Wird das Gemisch erhitzt und filtrirt, darauf dem Filtrate etwas Schwefelammonium zugesetzt, so entsteht eine weisse Trübung, wenn der Vitriol zinkhaltig war. Das Kupfer entdeckt man, wenn in die durch Zusatz von etwas freier Schwefelsäure sauer gemachte Lösung eine blanke Messerklinge eingetaucht und eine Zeitlang darin gelassen wird. Sie überzieht sich bei vorhandenem Kupfer mit einer Kupferhaut.

Organische Gemenge, welche schwefelsaures Eisenoxydul in ihrer Mischung enthalten, werden beim Uebergiessen mit Galläpfelaufguss blauschwarz, mit verdünnter Blutlaugensalzlösung heliblau, mit verdünntem Schwefelammonium schwarz gefärbt. Behufs näherer Ermittelung lässt man das Gemeng eintrocknen, mischt dann den Rückstand mit gleichviel reinem Salpeter, trägt die Mischung successiv in einen glühenden Tiegel ein und unterhält das Glühen so lauge als noch Dämpfe entweichen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, die vereinigten Abkochungen werden filtrirt, mit reiner Salzsäure übersättigt und mit salzsaurem Baryt ausgefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt. Aus dem was das Wasser ungelöst zurückgelassen, kann nun durch heisse Digestion mit Salzsäure das Eisen ausgezogen werden. Die salzsaure Lösung wird, um die überschüssige Säure auszutreiben, verdunstet, dann von Neuem mit Wasser verdünnt, eine angemessene Menge essigsauren Natrons zugesetzt und die Mischung gekocht. Während des Kochens fällt das Eisen als Oxyd in braunrothen Flocken nieder. Das Gemisch wird siedend heiss filtrirt, der Inhalt des Filters mit siedendem Wasser ausgesüsst, dann

getrocknet und geglüht. Kupfer und Zink, wenn sie neben dem Eisen gegenwärtig waren, finden sich in dem essigsauren Filtrat, woraus durch Kochen das Eisenoxyd abgeschieden worden, und können darin leicht durch die geeigneten Reagentien erkannt werden.

Chromgifte.

150. Die in Wasser leicht löslichen Verbindungen der Chromsäure mit Kali, welche in Künsten und Gewerben, besonders in der Färberei, vielfältig benutzt werden, üben eine sehr energische zerstörende Wirkung auf den Organismus aus, und es sind, bei der grossen Verbreitung dieser Präparate, bereits mehrfach dadurch hervorgerufene Vergiftungsfälle beobachtet worden.

Die chromsauren Kaliverbindungen sind, wenn sie in reiner Form

vorliegen, leicht am äussern Ansehn erkenntlich.

Das einfachchromsaure Kali ist entweder in gelben Krystallen krystallisirt, oder es ist ein feurig-citrongelbes Salzpulver, in Wasser leicht zu einer intensiv citrongelben Flüssigkeit löslich, schmeckt bitter, unangenehm, lang anhaltend. Wird die Auflösung mit Salzsäure und etwas Weingeist versetzt und gekocht, so geht die gelbe Farbe endlich in das Grasgrüne über.

Das zweifach chromsaure Kali bildet orangerothe Krystalle oder ein ähnliches Pulver, ist in Wasser schwerer löslich als das Vorhergehende, schmeckt aber weit schärfer, fast ätzend; mit Salzsäure und Weingeist versetzt und gekocht, zeigt es dieselbe Farben-

änderung.

Organische Gemenge, welche das eine oder das andere von den genannten Salzen enthalten, verrathen diess schon durch die Farbe. Werden sie mit einem Uebermaass von Salzsäure versetzt und das Gemenge im Chlorcalciumbade bei Siedehitze verdunstet, so geht die Farbe ebenfalls in das Grüne über. Wird die syrupige Masse endlich mit dem vierfachen Volum starkem Weingeist vesmischt, so nimmt dieser das entstandene Chlorchrom (salzsaures Chromoxyd) auf. Der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet zuletzt doppelt so viel salpetersaures Kali und Aetzkalilauge zugefügt, die Mischung nochmals eingetrocknet und endlich in einem irdenen Tiegel geglüht. Die geglühete Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden filtrirt, die gelbgefärbte Flüssigkeit wird bis auf einen geringen Raum verdunstet, dann mit Essigsäure neutralisirt, und endlich mit dem dreifachen Volum stärksten Weingeist's vermischt, wodurch neutrales gelbes chromsauses Kali als krystallinisches Pulver gefällt wird.

Narkotische Gifte.

§ 151. Zu den wohl characterisirten narkotischen chemischen Giften, wenn sie in reiner Form vorliegen, gehören die cyanwasserstoffhaltigen Zubereitungen und die narkotischen Alkaloiden. Mit grossen, nicht selten unüberwindlichen Schwierigkeiten ist aber die Constatirung dieser Gifte verknüpft, wenn der fragliche Körper ein Gemenge aus mannigfaltigen organischen Substanzen ist, indem in solchen Fällen die blossen Reactionen nicht allein sich selten rein darbieten, sondern Dutles Apothekerbach II.

auch in manchen Fällen da mit täuschender Aehnlichkeit eintreten, wenn auch keine Spur des Giftes vorhanden ist. Es ist daher die Isolirung des Giftes in seiner reinen Form unerlässlich; bei der geringen Quantität aber, welche von solchen Giften zur Hervorrufung lebensgefährdender Wirkungen gnügend ist, ist jene Isolirung am häufigsten nicht ausführbar, auch ist diese sogar nicht immer beweisend, da, wie wir wissen, auch einige von diesen Substanzen nicht selten als Produkte der chemischen Reaction auftreten, wo sie ursprünglich nicht vorhanden waren, und zwar ist diess mit dem verbreitetsten unter diesen Giften, welches daher auch am häufigsten Gegenstand chemischgerichtlicher Nachforschung ist, nämlich mit der Blausäure der Fall, Welchem chemischen Inquirenten ist die Erzeugung von Blausäure unbekannt, durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe auf nassem, und durch Einwirknng von Alkalien auf stickstoffhaltige Pflanzen - und Thiertheile auf trockenem Wege. Nirgends mehr als hier, erfordert daher die chemische Expertise die grösste Umsicht und Zurückhaltung, und bei nur einigermaassen zweifelhaften Resultate, eine umsichtige Inbetrachtnahme der beobachteten pathologischen Erscheinungen.

Cyanhaltige Zubereitungen.

§ 152. Zu den mit giftigen Eigenschaften, welche durch Blausäuregehalt oder Blausäurebildung bedingt werden, begabten cyanhaltigen Präparaten gehören namentlich die Blausäure selbst, die blausäurehaltigen ätherischen Oelen und destillirten Wässern, endlich das Cyankalium und das Cyanzink.

Blausiture.

1. Die Blausäure oder richtiger Cyanwasserstoffsäure ist in reinem Zustand eine höchst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,69 specif. Gew. bei + 18° C., welche schon bei einer verhältnissmässig sehr niedrigen Temperatur (25-26,42") siedet und in einen farblosen Dampf sich verwandelt; sie besitzt einen sehr betäubenden Geruch und wirkt höchst giftig. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösung ist farblos, von gleichem Geruch wie die reine Säure, nur minder betäubend, zersetzt sich unter gewissen Verhältnissen leicht, färbt sich braun, wird trübe und erstarrt endlich ganz zu einem braunen Magma, wenn sie sehr concentrirt war. Waren die Lösungsmittel sehr rein, oder enthielt die Lösung kleine Spuren irgend einer andern kräftigern Säure, so kann die Lösung sehr lang aufbewahrt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. In einem Destillirapparat erwärmt, destillirt die Blausäure gleichzeitig mit dem Lösungsmittel leicht über und zwar auch dann wenn der Lösung Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt worden. Dieses kommt einer Auflösung von Chlorwasserstoffsäure nicht zu.

Der Geruch der verdünnten Blausäure ist zwar charakteristisch und wird gewöhnlich mit dem Geruche einer mit Wasser zubereiteten Emulsion von Bittermandeln verglichen. Solcher Geruch ist aber einer blausäurehaltigen Flüssigkeit nicht ausschliesslich eigenthümlich, denn derselbe kommt auch dem vollkommen blausäurefreien ätherischen Mandelöl und den Auflösungen desselben in Wasser oder Weingeist zu, auch ist dieses Oel (Benzoylwasserstoff) nicht selten ein Product gewisser chemischer Entmischungsprocesse (vgl. Th. I. S. 183).

Lackmuspapier wird durch die Blausäurelösung entweder gar nicht oder nur ganz vorübergehend schwach geröthet, wenn nicht etwa

darin eine Spur einer stärkeren Säure sich vorfindet.

Silberoxydlösung erzeugt in der Blausäurelösung einen käsigen weissen Niederschlag. Dieser letztere ist Cyansilber; es ist in Wasser und kalter Salpetersäure unlöslich, löslich in Aetzammoniak und erscheint beim Zusatz von Salpetersäure wieder. Wird das Cyansilber mit der Salpetersäure bis zum Kochen der Mischung erhitzt, so wird es aufgelöst, gleichzeitig aber theilweis zersetzt, sogar vollständig, wenn die Salpetersäure sehr überwiegend war, denn in solchem Falle bleibt die saure Flüssigkeit sowohl beim Erkalten als auch bei der Saturation durch Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letztern, klar. Führt man das Kochen in einem kleinen Kolben oder in einer kleinen Retorte aus, welche mit einem Gasentwickelungsrohr versehen ist, dessen äusserer Schenkel in eine sehr verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd taucht, so erleidet letztere eine weisse Trübung in Folge entstehenden Cyansilbers. - Wird etwa 1 Gr. Cyansilber in einem kleinen Kolben mit der Auflösung von höchstens halb so viel Chlorkalium und 1 Unze Wasser 5 - 6 Minuten lang gekocht, so entsteht durch Wechselzersetzung Chlorsilber und Cyankalium. Wird die erkaltete Mischung filtrirt und das Filtrat mit etwas frischbereitetem Eisenoxydulhydrat digerirt, so bildet sich Kalium-Eisencyanür und die Flüssigkeit giebt nach abermaligem Filtriren mit Eisenoxydlösung eine blaue, mit Kupferoxydlösung eine rothe Färbung *).

Noch empfindlicher ist folgende von Lassaigne angegebene Prüfung, welche noch 1/100 Gran Cyansilber als solches erkennen lässt. Man bringt in eine wohl ausgetrocknete, an einem Ende verschlossene Glasröhre von etwa 1/12 Zoll Länge und 1/12 Linie Weite ein kleines Stückehen Kalium von der Grösse eines grossen Senfkorns, darüber das Cyansilber und erhitzt hierauf das Röhrenende bis zum dunkeln Rothglühen. Man lässt erkalten, schneidet das Röhrenstück, wo sich die erhitzte Masse befindet ab, übergiesst letztere in einem Probircylinder mit einigen Tropfen Wasser, fügt dann dazu einige Tropfen von einer verdünnten schwefelsauren Eisenoxydullösung und darauf etwas Salzssäure — es entsteht alsbald Berlinerblau, wenn der Silberniederschlag Cyansilber gewesen war. — So wie sich aber hier Cyansilber verhält, so verhält sich auch jeder andere Silberniederschlag, dem etwas von einer stickstoffhaltigen organischen Substanz eingemengt befindet. Dieses ist mit der vorhergehenden, von O. Henry angege-

benen Probe nicht der Fall.

Eisenoxydulsalze werden durch die Blausäurelösung nicht gefällt, setzt man aber zu dem Gemisch einige Tropfen Aetzkalislüssigkeit, schüttelt die Mischung eine Zeitlang gut untereinander und fügt

^{*)} Orfila, Traité de Toxicologie. II. S. 306.

dann etwas reine Salzsäure bis zur merklichen sauern Reaction zu, so wird Berlinerblau abgeschieden, oder die Mischung erscheint blau und

erst nach längerer Zeit bildet sich ein blauer Niederschlag.

Salpetersaure Quecksilberoxydullösung bringt in verdünnter Blausäure eine grauschwarze Trübung hervor und allmälig setzt sich ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber ab. Die Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber, was sich dadurch kund giebt; dass Aetzkalilösung bis zur starken alkalischen Reaction zugefügt das Quecksilber entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig niederschlägt.

Blausäure in organischen Gemengen. Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von freier Blausäure mit Sicherheit nachzuweisen ist es unerlässlich, das fragliche Gemenge der Destillation aus dem Chlorcalciumbade zu unterwerfen. Zu diesem Behufe wird dasselbe, falls es nicht etwa schon an und für sich flüssig ist, vorher mit einer hinreichenden Menge Wassers in einen dünnen Brei verwandelt und in eine tubulirte Retorte von passender Grösse gegossen, die Retorte wird mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden, in den Tubus der Vorlage aber ein Gasableitungsrohr eingesetzt und dessen äusserer Schenkel in einen Cylinder, worin sich etwas stark verdünnter Salmiakgeist befindet, eingesenkt. Die Vorlage wird sorgfältig mit nassen Tüchern umgeben und ausserdem noch in eine Schüssel mit kaltem Wasser eingesetzt. Die Chlorcalciumlösung wird nun bis zum Sieden erhitzt und dabei fortdauernd erhalten, bis ein grosser Theil von der Flüssigkeit überdestillirt, während dem aber zuweilen siedendes Wasser in das Chlorcalciumbad nachgegossen, um dasjenige, was während des Kochens verdampft, zu ersetzen. Sobald man beabsichtigt, die Operation zu unterbrechen, nimmt man zunächst, vor Entfernung des Feuers, den Cylinder mit der vorgeschlagenen alkalischen Flüssigkeit hinweg, entfernt erst dann das Feuer und lässt das Ganze abkühlen.

Man prüft nun zunächst den alkalischen Inhalt des Cylinders.
a. Man setzt zu einem Theile desselben etwas Eisenoxyduloxydlösung und darauf reine Salzsäure bis zur sauern Reaction — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht bald oder nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag. b. Man setzt zu einem Theil etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd und darauf verdünnte reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht ein käsiger weisser Niederschlag.

Sind die eben beschriebenen Versuche affirmativ ausgefallen, so muss der Inhalt der Vorlage ebenfalls Blausäure enthalten und diese sich durch den Geruch, durch eine weisse Trübung beim Zusatze von salpetersaurem Silberoxyd, und endlich durch Bildung von Berlinerblau zu erkennen geben. Die Berlinerblaubildung findet aber statt, wenn man zu etwas von der Flüssigkeit zuerst etwas kaustisches Kali, darauf Eisenoxyd-oxydullösung und endlich reine Salzsäure bis zur sauren Reaction gefügt.

Die Menge der in dem Destilate enthaltenen Blausäure kann aus der Quantität des gewonnenen Cyansilbers (vgl. S. 186) berechnet Blausäure.

373

werden, wofern nämlich kein Chlorsilber sich eingemengt findet, was durch Erwärmen des Niederschlages mit mässig verdünnter Salpetersäure erkannt werden kann. Das Cyansilber löst sich auf, nicht aber das Chlorsilber. Auch können Chlor- und Cyanwasserstoffsäure auf die Art von einander geschieden werden, dass man das Gemisch mit Aetzammoniak übersättigt und die Mischung aus einer kleinen tubulirten Retorte im Chlorcalciumbade abdestillirt. In der kleinen Vorlage wird eine mit überschüssiger Salpetersäure versetzte verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vorgeschlagen. Das Cyanammonium destillirt über und erzeugt in der Vorlage von Neuem Cyansilber, das Chlorammonium aber bleibt in der Retorte zurück.

Wenn alle diese Versuche negativ ausgefallen, so ist eine weitere Prüfung des Rückstandes von der ersten Destillation auf Blausäure überflüssig. Denn würde man nun diesen Rückstand mit einem Zusatze irgend einer Mineralsäure (Phosphorsäure) von Neuem destilliren, oder wie Orfila vorschlägt, mit einer Auflösung von Silberoxyd direct niederschlagen, so könnte man leicht Blausäure finden, wo ursprünglich keine war, so z. B. wenn der fraglichen Substanz Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanür) beigemengt gewesen war, welches bekanntlich nicht giftig ist. Auch wenn die fragliche Substanz ursprünglich sehr sauer war und Blausäure bei der Destillation lieferte, könnte diese letztere leicht nur ein secundäres Product sein. Jedenfalls würde aber bei Anwesenheit von Blutlaugensalz in dem ursprünglichen Körper letzterer beim Zusatz von Eisenoxydlösung eine blaue Färbung erleiden. Solche Prüfung darf daher niemals unterlassen werden. Noch weniger endlich ist die Destillation mit Salpetersäure anzuwenden, denn fast immer entsteht durch Wechselwirkung zwischen dieser und organischen Substanzen Blausäure, wo auch nicht die entfernteste Spur irgend einer Cyapverbindung gewesen ist, so z. B. bei der Destillation eines Gemisches aus Zucker und Salpetersäure.

Blausäurehaltiges ätherisches Oel.

2. Die Saamen, die Rinde, die Blätter mehrerer Pflanzen aus den Gattungen Prunus und Cerasus, so unter anderen die bitteren Mandeln, die Pfirsich- und Pflaumenkerne, die Blätter des Kirschloorbeer- und des Traubenkirschbaumes und ebenso deren Rinde, liefern bei der Destillation mit Wasser ein schweres ätherisches Oel, welches reich ist an Blausäure, und beim Genuss dieselben giftigen Wirkungen auf den Organismus ausübt wie die Blausäure. Diese Oele sind im reinsten Zustande farblos, gewöhnlich aber mehr oder weniger gelblich gefärbt, sinken im Wasser unter, schmecken äusserst scharf, besitzen einen ganzen eigenthümlichen Geruch nach Blausäure, doch ist dieser Geruch unabhängig von ihrem Blausäuregehalt, denn er bleibt ihnen, auch nachdem dieser ihnen entweder durch chemische Mittel oder durch eine fractionirte Destillation entzogen worden.

Mit dem Blausäuregehalt verliert aber auch das Oel gleichzeitig seine Giftigkeit. Der Blausäuregehalt geht also, wie gesagt, durchaus nicht aus dem Geruche hervor, sondern er kann nur auf chemischen Wege evident herausgestellt werden. Zu diesem Behufe schüttelt man etwas von dem Oele mit etwa dem zwanzigfachen Gewichte Wasser, wozu man einige Tropfen Aetzkalilösung zugefügt, giesst oder filtrirt dann von dem ungelösten Oele ab, fügt zu dem Filtrate etwas Eisenoxyd-Oxydullösung zu und darauf nach starkem Umschütteln, reine Salzsäure bis zur sauern Reaction — bei Gegenwart von Blausäure erscheint das Gemisch nun grünlichblau und nach einiger Zeit sammelt sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) am Boden. Setzt man zu der Mischung aus Oel und Wasser etwas Salmiakgeist, anstatt des Aetzkali's, dann Silberlösung und darauf reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction, so wird Cyansilber abgeschieden, welches sich von dem durch reine Blausäurelösung erhaltenen nur dadurch unterscheidet, dass es durch den Zutritt des Lichtes viel schneller sich färbt, im Uebrigen aber diesem ganz ähnlich verhält.

Soll die Anwesenheit von blausäurehaltigem ätherischen Oele in organischen Gemenge ermittelt werden, so muss man diese der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen, und das Destillat der so eben beschriebenen Prüfung mit Eisenoxyd-oxydullösung und

Silberoxydlösung unterworfen werden.

Blausaurehaltige destillirte Wässer.

3. Das über bitteren Mandeln, Kirschloorbeerblättern, Traubenkirschenblättern und —rinde abdestillirte Wasser verhält sich als eine
mehr oder weniger gesättigte Lösung von blausäurehaltigem ätherischen
Oele in Wasser oder weingeisthaltigem Wasser, wenn ausser Wasser
noch Weingeist in das Destillationsgefäss zugefügt worden war. Sie
besitzen daher den Geruch des Oels und auch dessen giftige Wirkung,
natürlicherweise aber in weit geringerem Grade, dem weit geringern
Blausäuregehalt angemessen. Auch diese Wässer können durch Rectification über basische Köper, ganz besonders aber durch Rectification
über etwas mit Aetzkalk im Ueberschuss versetzte Eisenoxydullösung
blausäurefrei gemacht werden, und zwar ebenfalls ohne erhebliche
Beeinträchtigung des Geruches. Sie wirken dann ebenfalls nicht mehr
giftig.

Um eine Flüssigkeit, deren eigenthümlicher Geruch den Verdacht erregt, dass sie ein blausäurehaltiges Wasser von der so eben erwähnten Art sein könnte, als solches zu bezeichnen, reicht daher solcher Geruch nicht hin, sondern man muss dieselbe einer ähnlichen chemischen Prüfung, wie das ätherische Oel, unterwerfen. Die vorherige Verdünnung mit Wasser ist dann natürlicher Weise überslüssig.

Cyankalium.

4. Das Cyankalium (Kalium cyanatum s. Cyanetum kalicum), zuweilen auch blausaures oder cyanwasserstoffsaures Kali (Kali hydrocyanicum) genannt, gehört zu den im ausgezeichnetsten Grade giftigen Körpern und hat bereits zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben. Die durch den Genuss von Cyankalium verursachten Vergiftungssymptome kommen mit den überein, welche durch Blausäure hervorgerufen werden, die veranlassende Ursache ist auch in der That dieselbe. Das Cyankalium ist nämlich bei

Blausäure.

375

Anwesenheit von Wasser sehr leicht einer Entmischung unterworfen. deren Producte Kali und Blausäure sind. Besonders schnell wird aber diese Zersetzung hervorgerufen, wenn ausser Wasser gleichzeitig noch ein Körper vorhanden ist, welcher nur einigermaassen Neigung hat. mit dem Kali eine Verbindung einzugehen, wie z. B. jede Säure, und

selbst das organische Gewebe.

Das reine Cyankalium ist entweder eine feste krystallinische weisse Masse oder ein krümmeliges weisses Pulver, welches in Berührung mit der Luft sehr begierig Feuchtigkeit absorbirt, endlich zerfliesst und einen starken Geruch nach Blausäure aushaucht. Es löst sich sehr leicht in Wasser auf; in solcher Lösung ist aber das Cvankalium zum grössten Theile in Kali und Blausäure umgewandelt, und zwar ist die Umwandlung um so vollständiger, je wasserreicher die Auflösung war. Mit der Luft in Berührung, entweicht die Blausäure fortdauernd in die Luft, und das Kali zieht Kohlensäure an, gleichzeitig erleidet aber auch ein Theil der producirten Blausäure eine secundäre Umwandlung in Ammoniak und Ameisensäure.

Das Ammoniak entweicht und die Ameisensäure bleibt in Verbindung mit Kali zurück. Es wird also das Cyankalium allmälig ganz in kohlensaures und ameisensaures Kali umgewandelt, zwei an und für sich nicht giftige Körper. Diese Umwandlung geht aber, wie gesagt, nur sehr allmälig vor sich, und auch nach längerem Außbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefässen besitzt das Präparat noch

sehr starke giftige Eigenschaften.

Wird zur wässerigen Lösung des Cyankaliums ein wenig Eisenoxydullösung und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder die Flüssigkeit färbt sich grünlich-blau und der blaue Absatz entsteht erst

nach einiger Zeit.

Die durch Cyankalium vorgefallenen Vergiftungen sind meistens dadurch veranlasst worden, dass, als der präscribirende Arzt den Namen Kali hydrocyanicum gebrauchte, nicht dieses, sondern das nicht giftige Kalium ferrocyanatum (sogenanntes Blutlangensalz) zu verordnen gedachte. Für diesen Körper war aber früher ebenfalls die Benennung Kali hydrocyanicum üblich, weil man das darin enthaltene Eisen nicht als wesentlich, sondern als eine zufällige Einmengung betrachtete. Aber gerade durch die Gegenwart dieses Eisens wird die Verbindung des Cyans mit dem Kalium so constant, dass weder das Wasser, noch die atmosphärische Kohlensäure, noch endlich auch die schwach sauren Flüssigkeiten der inneren Wege eine Zersetzung desselben, also auch keine Blausäurebildung herbeizuführen vermögen. -Das evaneisenhaltige Cyankalium (Kalium-Eisencyanür) ist wesentlich durch folgende Merkmale vom reinen Cyankalium unterschieden:

Es bildet blass-gelbe, tafelföfmige schwer zerreibliche Krystalle. welche in warmer Luft zu einem trockenen geruchlosen weissen Pulver zerfallen. - Das eisenfreie Cyankalium bildet weisse würfelige Krystalle, oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches stark nach Blausäure riecht und an der Luft feucht wird und endlich zerfliesst zu einer Flüssigkeit von stark alkalischer Reac-

tion und starkem Blausäuregeruch.

Es ist in Wasser etwas schwierig löslich, die Auflösung ist blass-gelb, neutral, geruchlos, wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht verändert, erst nach längerer Zeit färbt sich die Mischung schwach grünlich-blau; Eisenoxydlösung färbt die Flüssigkeit intensiv blau und es lagert sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ab. — Das eisenfreie Cyankalinm ist in Wasser sehr leicht löslich, die Auflösung ist farblos, reagirt stark alkalisch, riecht nach Blausäure, verdünnte Mineralsäuren veranlassen darin Aufbrausen und entwickeln den Geruch nach Blausäure noch in weit stärkerem Maasse, Eisenoxydlösung wird braunroth gefällt, durch Zusatz einer Mineralsäure wird der Niederschlag (Eisenoxydhydrat) ohne Rückstand gelöst. Eisenoxydullösung wird schmutzig-grün gefällt, zugesetzte Mineralsäuren verwandeln den Niederschlag in Blau.

Organische Gemenge, welche eisenfreies Cyankalium als Gemengtheil enthalten, riechen nach Blausäure, reagiren alkalisch, liefern durch Destillation aus dem Wasserbade ein Destillat, welches, mit Aetzkali, sodann mit Eisenoxyd-oxydullösung und endlich mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, Berlinerblau giebt. Eine Mineralsäure darf zu dem zu prüfenden Gemenge vor der Destillation nicht zugesetzt werden aus dem bereits S. 373 angeführten Grunde. Ohne Nachtheil kann man aber zur Erleichterung der Blausäureentwickelung doppelt kohlensaures Ammoniak zusetzen, es destillirt dann blausaures Ammoniak (Cyanammonium) über. Man hat daher dann nur nöthig, Behufs der Prüfung auf Blausäure, das Destillat mit Eisenoxyd-oxydullösung und dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen.

Cyanzink.

5. Das Cyanzink (Zincum cyanatum, Cyanetum zincicum), gewöhnlich auch blaus aures Zink (Zincum hydrocyanicum) genannt, ist ebenfalls eine leicht zersetzbare Cyanverbindung; ein Product solcher Zersetzung ist aber Blausäure, daher dieses Präparat auch in kleinen Dosen leicht acute Vergiftungszufälle veranlassen kann. Man darf es daher nicht mit dem zuweilen unter gleichem Namen vorkommenden Cyan-Eisen-Zink (Zincum ferro-cyanatum) verwechseln, welches eine viel stabilere, auch in bedeutender Dose nicht giftig wirkende Verbindung ist.

Das eisenfreie Cyanzink ist ein weisses Pulver, in reinem Wasser unlöslich, von schwachem Geruch nach Blausäure, in erhitzter Essigsäure, besonders leicht aber in Mineralsäuren unter Erzeugung von Blausäure auflöslich. Von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wird es ohne Rückstand gelöst, durch Aetzammoniak wird die Lösung nicht

gefällt,

Das Cyan-Eisen-Zink ist ein weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, wird durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung unter Zurücklassung eines gelben Opium. 377

Rückstandes (Eisenoxyds) aufgenommen, die filtrirte Lösung wird durch Aetzammoniak in Ueberschuss gelb getrübt.

In organischen Gemengen ermittelt man das Vorhandensein von Cyanzink, indem man diese mit verdünnter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction anrührt, das Gemisch ohne Anwendung von Wärme digeriet, darauf durch Leinwand presst, den Rückstand noch von Neuem mit frischem Wasser anrührt und abermals durchpresst. Das Durchgeseihete wird mit einem gleichen Volum stärkstem Weingeist vermischt und filtrirt. Das Filtrat wird hierauf aus dem Chlorcalciumbade abdestillirt bis der Rückstand fast Syrupsconsistenz erlangt hat. In dem Destillat wird Quecksilberoxyd aufgelöst, bis alle saure Reaction verschwunden, darauf abermals abdestillirt. Auf den Rückstand in der Retorte wird nun durch den Tubus reine Chlorwasserstoffsäure gegossen und nach gewechselter Vorlage abermals destillirt, in die Vorlage selbst wird aber ein wenig stark verdünnte Aetzlauge gegossen. Nach beendigter Destillation versetzt man das Destillat mit etwas Eisenoxyd-oxydullösung und darauf mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Die Entstehung von Berlinerblau giebt das Vorhandensein von Blausäure zu erkennen.

Ist nun dieser Versuch affirmativ ausgefallen, so forscht man nach, ob in dem bei der ersten Destillation in der Retorte zurückgebliebenen Rückstand Zink sich vorfindet, und verfährt zu diesem Behufe wie S. 356 näher angegeben ist.

Morphin.

§ 153. 1. Opium. Das Opium, der erhärtete gummiharzige Milchsaft, welcher aus den eingeschnittenen frischen unreifen Saamenkapseln des Mohns aussliesst, kommt im Handel in Gestalt von platten rundlichen, 1-2 Pfund schweren Kuchen vor. Diese sind gewöhnlich mit verschiedenen Saamen bestreut und mit Mohn- oder Ampferblättern umwickelt. Es bildet eine dichte, auch in kleinen Stücken und an den Rändern undurchsichtige, zwischen den Fingern sich erweichende, in der Kälte bröckelnde, auf dem Bruch etwas glänzende, mehr oder weniger homogene Masse von gleichartig röthlich gelbbrauner Farbe; der Geschmack ist anfangs widerlich bitter, später scharf und beissend, der Geruch ist eigenthümlich, durchdringend, ekelhaft und betäubend. Es macht den Speichel beim Kauen grünlich und schaumig, giebt auf dem Papier einen unterbrochenen hellbraunen Strich, brennt, in die Lichtslamme gehalten, mit heller Flamme, liefert ein hellbraunes, leicht wieder zusammenbackendes Pulver.

Kaltes Wasser löst mehr als die Hälfte vom Opium auf, die filtrirte Flüssigkeit ist mehr oder weniger gelbbraun, durchsichtig und klar, besitzt den Geruch und Geschmack des Opiums, röthet Lackmuspapier, wird durch wenig Ammoniak in grau-weissen Flocken gefällt, welche sich nach einiger Zeit zu einem krystallinisch-körnigen Niederschlage vereinigen; wird zu der Lösung etwas dünner Stärkekleister, wozu man einige Tropfen aufgelöste Jodsäure zugefügt, zugesetzt, so nimmt die Mischung eine bläulich-grüne Farbe an. Eisenchloridlösung färbt sie weinroth.

Die am meisten characterisirten Bestandtheile des Opiums, durch welche auch die so eben beschriebenen durch Aetzammoniak, Jodsäure und Eisenoxydlösung veranlassten Reactionen bedingt werden, sind die Mekonsäure und das Morphin. Die Isolirung und Reindarstellung dieser beiden Körper ist daher zur unzweifelhaften Constatirung des Opiums von besonderer Wichtigkeit, wenn der fragliche Körper gemischter Art ist. Solche Opium haltige Mischungen sind z. B.

Die einfache Opiumtinctur (Tinctura Opii simplex), welche nach der früheren Preussischen und den meisten Pharmacopöen 1/s, nach der letztern preuss. Pharmacopöe aber nur 1/10 Opium enthält.

Die safranhaltige Opiumtinktur, oder Sydenham's flüssiges Laudanum, welche nach der ursprünglichen Vorschrift ebenfalls 16, nach der neuern Preussischen Pharmacopöe aber auch nur das im Malagawein Auflösliche von 110 Opium enthält, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass nach der früheren, 16 Opium verordnenden, Vorschrift zerkleinertes rohes, daher mehr Feuchtigkeit und fremdartige Theile enthaltendes Opium verordnet war, nach der gegenwärtigen aber gepülvertes, daher vollkommen trockenes und reineres Opium angewandt werden soll. Bei genauer und gewissenhafter Befolgung der Vorschrift würde also der Gehalt an rohem Opium = 19 zu setzen sein.

Behufs der Isolirung und Reindarstellung des Morphins und der

Mekonsäure verfährt man folgendermaassen.

Die klare Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch dadurch eine Trübung entsteht. Das trübe Gemisch wird filtrirt, der Bodensatz im Filtrum gesammelt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgesüsst, bis dieses farblos abfliesst. Die gesammten Filtrate werden zusammengegossen und bis auf das ursprüngliche Volum verdunstet, um den Weingeist zu entfernen, wenn man es mit einer Weingeist haltigen Flüssigkeit zu thun hat. Die wässerige Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, durch Schwelwasserstoff von dem darin zurückgebliebenen Bleioxyd getrennt, abermals filtrirt und mit einer wässerigen Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali so lange versetzt, bis das Gemisch eine merkliche alkalische Reaction erlangt hat, was man am besten mittelst gerötheten Lackmuspapiers erkennt. Wenn durch das Kalisalz eine Trübung bewirkt worden, so muss abermals filtrirt werden.

Die klare Flüssigkeit wird endlich im Wasserbade verdunstet, wodurch das Morphium allmälig krystallinisch-körnig sich abscheidet. Dieser Niederschlag wird gesammelt und durch Auflösen in heissem höchst rectificirtem Weingeist gereinigt, um nun bezüglich seiner, weiter unten ausführlich beschriebenen, characteristischen Reactionen

näher geprüft zu werden.

Der durch essigsaures Bleioxyd gewonnene und wohl ausgewaschene Niederschlag, welcher die Mekonsäure entält, wird in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es entsteht Schwefelblei und die Mekonsäure geht in die Flüssigkeit über. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme verdunstet und endlich an einem kühlen Orte sich

Opium. 379

selbst überlassen. Gelingt es nicht, Krystalle (weisse, perlmutterglänzende, durchsichtige, glimmerartige Schuppen und Blättchen) zu gewinnen, so muss man sich begnügen, die Flüssigkeit mittelst Eisenoxydlösung und essigsaurer Silberoxydlösung zu prüfen.

Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, möglichst frei von überschüssiger Säure, färbt die Lösung der Mekonsäure ohne Trübung

blutroth oder auch braunroth.

Essigsaures Silber giebt einen weissen oder gelblich-weissen flockigen Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure aber leicht löslich ist. Wird die salpetersaure Auflösung ge-

kocht, so trübt sie sich und Cyansilber scheidet sich ah.

2. Reines Morphin. Das säurefreie Morphin ist ein fester krystallinischer Körper, farblos, graulich-weiss oder gelblich gefärbt, je nach der grösseren oder geringeren Reinheit. Es ist geruchlos und von schwach bitterem Geschmacke, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, bei stärkerem Erhitzen wird es zerstört, fängt leicht Feuer und hinterlässt einen kohligen Rückstand, welcher endlich vollständig verbrennt, wenn das Morphin frei von feuerbeständigen Einmengungen war. — Es ist in Wasser sehr wenig, in Aether gar nicht löslich, ziemlich löslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnten Säuren und Auflösungen von fixen kaustischen Alkalien.

Die Säure haltigen Auflösungen haben einen intensiv bittern Geschmack. Concentrirte Mineralsäuren zersetzen das Morphium leicht, Salpetersäure färbt sich dabei tief hyacintroth, Schwefelsäure weinroth, letztere Erscheinung ist jedoch nicht constant. Jodsäure wird auch in verdünnter Lösung vom Morphium desoxydirt und die Mischung färbt sich durch freigewordenes Jod braun oder blau, wenn vorher zu dem einen oder dem andern etwas Stärkekleister zugesetzt worden.

Wird feinzerriebenes Morphin mit Eisenchloridlösung übergossen, so färbt es sich dunkelblau; die Farbe verschwindet aber bald wieder, und zwar sehr bald, wenn eine freie Säure oder Weingeist zugesetzt wird.

3. Morphinsalze. Das Morphin verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, welche meistens in Wasser sehr leicht löslich sind, daher weit giftiger wirken, als das so schwer lösliche säurefreie Morphin. Im Handel kommen besonders das essigsaure und dass salzsaure oder chlorwasserstoffsaure Morphin vor. Das essigsaure Mor-

phin giebt meistens eine etwas trübe Auflösung.

Die Auflösung der Morphinsalze ist farb- und geruchlos, schmeckt sehr bitter, wird durch kaustische und einfach-kohlensaure Alkalien gefällt, nicht durch doppelt-kohlensaure. Die Niederschläge sind in einem Uebermaasse von fixen kaustischen Alkalien leicht, in Aetzammoniak etwas schwieriger löslich. Galläpfelaufguss fällt aufgelöste Morphinsalze grauweiss, der Niederschlag ist in vielem Wasser, noch leichter in einem Uebermaass des Reagens löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt die Morphinsalzlösung gelbroth, Eisenchloridlösung färbt sie blau; Jodsäure wird dadurch desoxydirt, die Mischung färbt sich dann durch ausgeschiedenes Jod kermes-braun oder blau, wenn man

vorher etwas Stärkekleister zugesetzt hatte. — Die Morphinsalze sind auch in Weingeist, nicht aber in Aether löslich.

4. Morphin in organischen Gemengen. Um Gemenge von organischen Substanzen auf Morphin zu prüfen, wird am besten fol-

gendermaassen verfahren:

a. Die fragliche Substanz ist eine klare oder auch trübe Flüssigkeit. Man lässt im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten, vermischt den Rückstand innig mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes und giesst die Mischung in ein Filtrum. Das Filter selbst süsst man, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, einige Male mit rectificirtem Weingeist aus. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in rectificirtem Weingeist geprüft. Bringt dieses Reagens eine Trübung darin hervor, so wird davon so lange zugesetzt, als noch solche Trübung stattfindet. Darauf wird filtrirt, aus dem Filtrat alles darin noch vorhandene Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt und endlich aus dem Wasserbade der Weingeist abdestillirt. Die blei- und weingeistfreie Flüssigkeit wird mit etwas reinem kohlensaurem Kalk innig vermischt, die Mischung im Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand zuletzt zu Pulver zerrieben. Dieses Pulver wird auf ein Filtrum geschüttelt und wiederholt mit kaltem destillirtem Wasser ausgezogen, bis das Abfliessende durch kohlensaures Kali nicht mehr getrübt wrd. Das Filter sammt Inhalt wird dann getrocknet, und darauf mit höchst rectificirtem Weingeist ausgekocht. Der heiss-filtrirte weingeistige Auszug wird endlich bei gelinder Wärme verdunsten gelassen. Das Morphin, wenn es vorhanden war, bleibt nun in krystallinischer Form zurück. Kleine Proben von diesem Rückstande werden successiv mit concentrirter Salpetersäure, Eisenoxydlösung und jodsäurehaltigem Stärkekleister geprüft.

b. Die fragliche Substanz ist eine consistente oder breitge Mischung. Man verdünnt die Mischung mit einer hinreichenden Menge Wassers, setzt dann Essigsäure bis zur merklichen sauren Reaction zu und erhitzt unter stetem Umrühren bis zum Kochen. Das Gemisch wird hierauf durch Leinwand geseiht, der Rückstand auf dem Seihetuche noch einige Male mit reinem Wasser ausgesüsst und die gesammten Colaturen endlich im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet. Dieser Syrup wird mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen und dann weiter, wie im Vorhergehenden, ver-

fahren.

Bezüglich der Unterscheidung der übrigen minder characterisirten, in toxikologischer Hinsicht auch minder wichtigen krystallisirbaren Bestandtheile des Opiums vgl. m. Th. I, S. 421.

Strychnin und Brucin.

§ 154. Das Strychnin und Bruein gehören zu den giftigsten chemischen Erzeugnissen des Pflanzenreiches und sind die Träger der giftigen Wirksamkeit der vegetabilischen Producte, in dem sie vorgefunden werden, und wohin besonders die Brechnüsse, die Ignazbohnen, die falsche Augusturarinde und das Schlangenholz gehören.

1. Das säurefreie Strychnin kommt vor als ein mehr oder weniger rein-weisses, krystallinisches Pulver, oder als kleine unterscheidbare Krystalle, welche vierseitige Prismen mit vierslächiger Zuspitzung sind. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es nicht, sondern bläht sich auf, raucht und verwandelt sich endlich in eine voluminöse Kohle, welche bei fortgesetztem stärkerem Glühen endlich vollständig verbrennt. Das Strychnin ist geruchlos, schmeckt aber äusserst bitter, dieser Geschmack entwickelt sich aber wegen der Schwerlöslichkeit desselben nur allmälig. Vom kalten Wasser erfordert es gegen 6000 Theile zur Auflösung, in Aether und wasserfreiem Weingeist ist es ganz unlöslich, ebenso in kaustischen Alkalien; ziemlich leicht dagegen wird es vom wässerigen Weingeist gelöst und am leichtesten von verdünnten Säuren, welche davon neutralisirt werden. Concentrirte Salpetersäure löst es, wenn es ganz rein ist, mit gelber oder grünlichgelber Farbe auf, welche durch Zinnchlorurlösung nicht verändert wird: enthält es aber noch Brucin, so färbt sich die Auflösung schön amarantroth, dann gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt es braunroth, später violett. Diese Erscheinung ist aber nicht constant. Setzt man zu Schwefelsäure, welche mit ungefähr 1 4 Wasser verdünnt und wozu dann etwa 100 Salpetersäure zugesetzt worden, ein Minimum von Strychnin in Substanz oder in Auflösung und darauf etwas braunes Bleihyperoxyd, so erscheint augenblicklich eine tief-blaue Farbe.

Die Strychninsalze sind meistens leicht und deutlich krystallisirbar. Die Lösung besitzt einen ausnehmend bitteren Geschmack; sie wird durch säurefreie und einfach-kohlensaure Alkalien, ebenso durch Galläpfelaufguss weiss niedergeschlagen. Der gerbsaure Niederschlag entsteht jedoch nicht, wenn die Strychninlösung sehr verdünnt ist. Die nicht allzu verdünnte Strychninsalzlösung wird ausserdem noch gefällt durch Jodkalium, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Platinchlorid und Schwefelcyankalium. Die Niederschläge sind sämmtlich krystallinisch, und zwar um so deutlicher, je langsamer bei einer gewissen Verdünnung der Flüssigkeit, sie sich bilden. Bei einer Verdünnung von zon bis zon erscheint kein Niederschlag mehr. Am empfindlichsten ist die Reaction des Bleihyperoxyds, welche zuerst von Eugene Marchand mitgetheilt worden ist. Die allerkleinste noch fassbare Quantität Strychnin oder eines Strychninsalzes reicht hin, um dieselbe hervorzubringen. Eisenoxydlösung wird durch Strychnin nicht

gebläuet.

2. Das säurefreje Brucin ist weiss, krystallinisch, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, raucht und zersetzt sich unter Zurücklassung von Kohle, welche bei fortgesetzter Erhitzung bei Luftzutritt endlich vollständig verbrennt. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet sich der grösste Theil des Aufgelösten krystallinisch wieder ab. Durch Alkali wird die Auflöslichkeit in Wasser eher vermindert als vermehrt. In wasserleerem und wasserhaltigem Weingeist ist es leicht löslich, nicht in Aether. Sehr leicht wird es durch säurehaltiges Wasser gelöst und letzteres kann dadurch vollkommen neutralisirt werden. Jodsäure wird dadurch nicht desoxydirt. Concen-

trirte Salpetersäure färbt es erst hochroth, dann gelb; durch aufgelöstes Zinnchlorür wird diese Lösung schön violett Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelb-grün; ein Zusatz von Salpetersäure und braunem Bleihyperoxyd, bringt die beim Strychnin beschriebene Reaction nicht hervor. Eisenoxydlösung wird dadurch

nicht gebläuet.

Die Brucinsalze sind meistens in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung schmeckt sehr bitter, doch bei weitem nicht in dem Maasse, wie eine gleich-starke Strychninlösung. Säurefreie und ebenso einfach-kohlensaure Alkalien, nicht aber die doppelt-kohlensauren, fällen die Lösung weiss, ebenso Gallusaufguss; die Niederschläge sind in vielem Wasser, leichter noch in Weingeist löslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen gegen Brucinsalze und deren Lösung ein ähnliches Verhalten, wie gegen säurefreies Brucin.

3. Strychnin und Brucin in organishen Gemengen.
Das Gemenge ist eine klare oder trübe Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, der Rückstand wird mit der vierfachen Menge oder darüber stärkstem Weingeiste

wird mit der vierfachen Menge oder darüber stärkstem Weingeiste vermischt und die Mischung in ein Filtrum gegossen. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen wird das Filtrum noch einige Male mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in rectificirtem Weingeist geprüft. Wird dadurch eine Trübung hervorgerufen, so wird davon so lange zugesetzt, als noch solche Trübung stattfindet. Darauf wird filtrirt und aus dem Filtrat alles darin noch vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Man filtrirt vom Schwefelblei ab, entfernt den Weingeist durch Destillation oder Verdunsten, vermengt den Rückstand mit kohlensaurem Kalk und lässt die Mischung im Wasserbade vollständig trocken werden. Man zerreibt zu Pulver und zieht im Filtrum durch Uebergiessen mit kaltem Wasser vollständig aus. Sobald das Abfliessende durch kohlensaures Kali nicht mehr getrübt wird, lässt man das Filtrum sammt Inhalt trocken werden und kocht es dann in einem kleinen Kolben mit höchst rectificirtem Weingeiste aus. Den heiss-filtrirten spirituösen Auszug lässt man bei gelinder Wärme vollständig verdunsten. Bleibt nun etwas zurück, so prüfe man zunächst den Geschmack. Ist dieser sehr bitter, so übergiesse man eine ganz kleine Quantität von dem Rückstande auf einem Uhrglase mit concentrirter Salpetersäure - findet eine tiefrothe Färbung statt, so könnte diess wohl von Brucin herrühren. Andererseits übergiesst man eine zweite kleine Probe mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (vgl. S. 381) und setzt dann braunes Bleihyperoxyd zu, - entsteht eine blane oder violette Färbung, so deutet es auf Strychnin.

Sind die so eben beschriebenen Prüfungen affirmativ ausgefallen, so nimmt man den gesammten noch vorhandenen Rückstand mit etwas Wasser und einigen Tropfen verdünnter reiner Salpetersäure auf, filtrirt durch ein kleines Filter, wenn es nothwendig sein sollte, spühlt das Filter mit wenigem Wasser nach und lässt nun die vereinigten Filtrate in einem gläsernen Schälchen bei gelindester Wärme verdunsten. — Das salpetersaure Strychnin krystallisirt in feinen biegsamen

Veratrin. 383

Nadeln, das schwer löslichere Brucinsalz in kleinen körnigen Krystallen. Gelingt es nicht, deutlich ausgebildete Krystalle zu isoliren, so muss man sich begnügen, zu prüfen, in wiefern die fragliche Substanz rücksichtlich des Geschmacks und des Verhaltens zu ätzenden und doppelt-kohlensauren Alkalien, zu Gallusaufguss, Platinchloridiösung, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure mit dem übereinstimmt, was von den Strychnin-Alkaloiden in diesen Beziehungen bekannt ist.

Veratrin.

Das Veratrin (vgl. Th. 1. S. 526) ist das giftige Princip der weissen Nieswurzel und des Sabadillsaamens, welches ganz besonders durch seine niesenerregende Wirkung ausgezeichnet ist, indem die kleinste Menge davon in die Nase gebracht, das heftigste und anhaltendeste Niesen mit Kopfweh und Uebelkeit verbunden, hervorruft. Es stellt gewöhnlich ein weisses oder grauweisses Pulver dar, welches auf Platinblech gelinde erhitzt, schmilzt, bei stärkerem Erhitzen aber zersetzt wird, verkohlt und endlich, wenn es rein ist, vollständig verbrennt. Es ist in reinem und alkalischem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Aether. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit hochroth, später gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit Anfangs gelb, dann blutroth, später violettroth.

Verdünnte Säuren werden durch Veratrin neutralisirt; die Auflösung hat einen schwachen brennenden Geschmack, wird durch Galläpfelaufguss weiss, durch Platinchlorid nur bei grosser Concentration gefällt. Aetzende und einfach-kohlensaure Alkalien veranlassen einen weissen flockigen, doppelt-kohlensaure Alkalien keinen Niederschlag.

Um gemengte Substanzen auf Veratrin zu prüfen, verdünnt man dieselben mit Wasser, falls das Gemenge nicht etwa schon an und für sich hinreichend dünnslüssig ist, setzt verdünnte Phosphorsäure bis zur merklichen sauren Reaction zu und lässt unter öfterem Umschütteln 1-2 Stunden digeriren. Darauf wird das Ganze durchgeseiht, der Rückstand im Seihetuch einige Male mit reinem Wasser ausgesüsst, das Durchgeseihte endlich im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Dieser Syrup wird mit stärkstem Weingeist behandelt, der weingeistige Auszug filtrirt und das Filtrat mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd geprüft. Bringt dieses Reagens eine Trübung hervor, so muss das Ganze damit versetzt werden, so lange als noch solche Trübung stattfindet, worauf man abfiltrirt, den Weingeist abdestillirt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, das Blei mit Schwefelwasserstoff ausfällt, abermals filtrirt, um das entstandene Schwefelblei zu entfernen, und das Filtrat endlich in gelinder Wärme langsam verdunsten lässt. Von dem Rückstande werden nun kleine Proben mit concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure geprüft. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so nimmt man den Rest mit Wasser auf, fällt die Lösung mit Aetzammoniak, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter von glattem Fliesspapier, süsst ihn mit kaltem Wasser aus und lässt bei ganz gelinder Wärme trocken werden.

Coniin.

& 156. Das Coniin, das giftige Princip des Schierlings, ist eine farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, sehr starkem, widrigem Geruche, der in der Entfernung dem des frischen Schierlings einigermaassen ähnlich ist, die Augen thränen macht und Kopfweh und Schwindel verursacht. Ins Auge gebracht, verursacht es keine Erweiterung der Pupille. Ein Tropfen auf solche Weise applicirt, tödtete aber ein Kaninchen in 9 Minuten. Der Geschmack ist scharf, brennend und widerlich. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bei gelindem Erwärmen verschwindet und an der Luft braun wird. Auf Platinblech erhitzt verdampft es; die Dämpfe fangen leicht Feuer und es verbrennt dann mit heller russender Flamme. In einem Destillationsgefasse mit Wasser erhitzt, destillirt es über und schwimmt nun theilweise auf das wässerige Destillat, ein Theil ist aber in letzterem aufgelöst. Dasselbe findet statt, wenn es mit weniger als dem 100fachen Gewichte Wasser geschüttelt wird. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallusaufguss getrübt und setzt nach und nach braune Flocken ab. Auf Zusatz von Jodlösung geräth sie in ein scheinbares Kochen; es entsteht ein safrangelber, schnell wieder verschwindender Niedersehlag, und es bedarf einer grossen Menge Jods, um die Flüssigkeit dauernd braun zu färben. Von Alkalien wird es nicht verändert, auch befördern diese nicht seine Löslichkeit in Wasser; concentrirte Mineralsäuren dagegen, zersetzen es mit grosser Energie. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirte Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; beim grösseren Zusatze kommt die Mischung ins Kochen und färbt sich unter Entwickelung von salpeteriger Säure orange. Durch trockenes Chlorwasserstoffgas wird es im Anfange purpurroth, dann indigblau gefärbt. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weisse Nebel, wird dunkel-grün, später braun und extractartig. Mit Jod bildet es unter Erwärmung dicke weisse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Jod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Lichte schwarzroth, endlich dick und extractartig.

Verdünnte Säuren werden dadurch neutralisirt; die entstehenden Salzlösungen lassen sich nur schwierig durch Verdunsten krystallisiren und färben sich durch Zersetzung braun, roth und violett; sie geben mit Jodauslösung einen safrangelben, bald wieder verschwindenden, mit Gallusaufguss einen flockigen Niederschlag, ebenso mit Platinchlorid. Mit einem Zusatze eines fixen Alkali's destillirt, liefern sie ein ammoniak- und coniinhaltiges Destillat, woraus Aether einen Theil des Coniins aufnimmt.

In organischen Gemengen ist das Vorhandensein von Coniin sehr schwer zu constatiren, wenn es nicht etwa in sehr erheblicher Menge sich darin vorfindet. Man muss das Gemenge mit gelöschtem Kalk bis zur stark alkalischen Reaction vermischen und das Gemisch hierauf der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen. Das alkalisch reagirende Destillat wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, darauf im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Syrup mit einer Mischung aus 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist ausgezogen, der Auszug im Wasserbade abdestillirt, wobei man zuletzt, um das Entweichen des Weingeistes zu erleichtern, etwas Wasser durch den Tubus nachgiesst. Der concentrirte Rückstand wird endlich in derselben Retorte mit concentrirter Kalilauge vermischt und die Destillation von Neuem begonnen. Das Destillat wird nun rücksichtlich des Geruches, seiner Wirkung auf kleine Thiere und seines Verhaltens zu concentrirten Mineralsäuren geprüft.

Aconitin.

§ 157. Das Aconitin, das giftige Princip des Sturmhuts, ist ein körnig-krystallinisches, oder ein feines weisses, oder bräunlich-weisses Pulver, geruchlos, schmeckt bitter, scharf und kratzend, bewirkt ins Auge gebracht eine nur kurze Zeit anhaltende Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Es ist in 150 Th. kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich, ebenso in Weingeist und Aether; die wässerige Lösung reagirt alkalisch, wird durch Jodlösung kermesfarbig getrübt, durch Gallusaufgus in weisslichen Flocken reichlich gefällt, nicht aber durch Platinchlorid. Concentrirte Salznund Salpetersäure mit Aconitin zusammengebracht, veranlassen keine besonders auffallende Färbungen; concentrirte Schwefelsäure färbt es weinroth. Verdünnte Säuren werden dadurch neutralisirt; die entstandenen Salzlösungen trocknen zu einer amorphen Masse ein, deren Auflösung durch säurefreie, und einfach-kohlensaure Alkalien, nicht aber durch doppelt-kohlensaure, in weissen Flocken niedergeschlagen wird.

In organischen Gemengen ist der Nachweis des Aconitins schwer, da es in Wasser verhältnissmässig leicht löslich ist und wenige oder keine characteristischen Reactionen darbietet. Es müsste das mit Phosphorsäure angesäuerte Gemenge im Wasserbade verdunstet, sodann mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug abdestillirt, der Rückstand mit gebraunter Magnesia angerührt, getrocknet und dann mit Aether heiss behandelt werden. Der Aether würde dann beim freiwilligen Verdunsten das Aconitin zurücklassen.

Atropin.

\$ 158. Das Atropin, das narkotisch-giftige Princip von Atropa Belladonna, erscheint krystallisirt in weissen, oder schwach bräunlichweissen, durchsichtigen, seidenglänzenden, büschelförmig gehäuften feinen Nadeln, zuweilen ist es auch nur ein amorphes Pulver. Es ist in reinem Zustande geruchlos, im minder reinen besitzt es jedoch unter Umständen einen widerlichen Geruch. Es schmeckt widerlich bitter und bewirkt, auch in der kleinsten Quantität ins Auge gebracht, eine starke und langdauernde Erweiterung der Pupille. Beim Erhitzen auf Platinblech, schmilzt es, verdampft und wird zum grössten Theile zersetzt. Die gebildete Kohle verbrennt bei fortgesetztem Erhitzen ohne Rückstand.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Weingeist und Aether; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Jodlösung kermesfarben gefärbt, durch Gallusaufguss reichlich gefällt. Das Atropin ist in solcher wässerigen Lösung besonders leicht der Zersetzung unterworfen; durch die Berührung mit anorganischen wässerigen Alkalien wird diese Zersetzbarkeit sehr gesteigert, daher es auch sehr schwer, wenn es nicht unmöglich sein dürfte, das Atropin aus organischen Gemengen, z. B. Speisebrei, in unzweifelhaft erkennbarem reinem Zustande zu isoliren. Dazu kommt noch die verhältnissmässige leichte Löslichkeit in Wasser, und der Mangel sehr charakteristischer Reactionen, denn auch concentrirte Mineralsäuren werden dadurch nicht besonders characteristisch gefärbt. Nur die Wirkung auf das Katzenauge tritt sehr kräftig hervor, aber dieselbe kommt auch in ähnlich starkem Grade dem Hyoscyamin und dem Daturin zu, welche überhaupt in ihrem chemischen Verhalten dem Atropin sehr nahe stehen.

Solanin.

§ 159. Das Solanin, das mit alkalischen Eigenschaften begabte giftige Princip mehrerer Solanumarten, kommt als weisses, perlmutterglänzendes, mehr oder weniger deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver vor; im minder reinen Zustande ist es wohl auch mehr oder weniger gefärbt. Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt widerlich bitter und anhaltend kratzend scharf, bewirkt ins Auge gebracht keine Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, und wird zersetzt. Es ist in Wasser und Aether schwer löslich, in absolutem Aether fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt wenig alkalisch, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gallustinctur nicht getrübt. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure entsteht keine characteristische Färbung; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun, dann violettroth.

Verdünnte Säuren lösen das Solanin leicht auf, werden aber dadurch nicht vollständig neutralisirt, auch hinterlassen sie heim Verdunsten meistens eine unkrystallinische Salzmasse, welche in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, leicht löslich ist. Die Lösung schmeckt der wässerigen Lösung des reinen Solanins ähnlich, nur stärker, wird durch Gallusaufguss in weissen Flocken, durch Platinchlorid gelb gefällt.

In organischen Gemengen ist beigemischtes Solanin sehr schwer mit Bestimmtheit nachzuweisen; es gelang mir nicht, dasselbe in einem Kartosselbrei, welcher mit geschmorter Butter übergossen war und wozu auf 4 Unzen 10 Grane Solanin zugesetzt worden waren, wieder aufzusinden.

Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vorhanden sind.

§ 160. Wenn das eine oder das andere der in den vorhergehenden SS genannten Gifte in reiner isolirter Form, oder auch in einfacher Auflösung zur Untersuchung vorliegt: so kann es ohne besondere Schwierigkeit an den beschriebenen Kennzeichen erkannt werden; mit grosser Schwierigkeit ist aber oftmals die Untersuchung verbunden, wenn das Gift ohne besondere Indicien in irgend einem Gemenge aufgesucht werden soll, indem in solchem Falle die characterisirenden Reactionen durch die nebenbei vorhandenen anderweitigen Substanzen sehr mannigfaltig modificirt werden können, besonders wenn diese zu den neutralen organischen gehören. Nur die freien Säuren und Alkalien geben durch die Wirkungen, welche sie auf Reagenspapier ausüben, unter allen Verhältnissen ihre Anwesenheit im Allgemeinen zu erkennen. Ist daher die Aufgabe von der Art, wie ich sie so eben angedeutet, d. h., dass die Frage ganz im Allgemeinen nach der An- oder Abwesenheit eines Giftes überhaupt ohne irgend eine Andeutung gestellt, so unterwerfe man den fraglichen Körner successiv den nachstehenden Prüfungen. - Man prüft auf

1. freie Säure — mit Lackmuspapier: keine oder nur eine sehr schwache Röthung spricht für die Abwesenheit einer freien Säure; eine starke Röthung dagegen für deren Anwesenheit. In letzterem Falle hat man demnächst mit kleinen Antheilen des fraglichen Körpers

zu erforschen, ob die freie Säure ist:

a. Schwefelsäure (§ 114), b. Salpetersäure (§ 115),

c. Chlorwasserstoffsäure (§ 116.),

d. Phosphorsäure (§ 117), e. Kleesäure (§ 118), f. Weinsteinsäure (§ 120),

g. Citronsäure (§ 121), h. Essigsäure (§ 122);

2. freies Alkali — mit Curcumepapier: keine Bräunung spricht für die Abwesenheit von reinen, kohlensauren, geschwefelten und von Chloralkalien; starke Bräunung zeigt das Vorhandensein einer der genannten alkalischen Verbindungen. — Man prüft in letzterem Falle auf

a. kaustisches Alkali (§ 124), b. fluchtiges Alkali (§ 124), c. kohlensaures Alkali (§ 125), d. geschwefeltes Alkali (§ 126),

e. Chloralkali (§ 127).

3. Blausäure, wie in § 152 angegeben.
4. Narkotische Alkaloide. — Man vermengt den fraglichen Körper mit einem Ueberschuss weisser Magnesia, lässt das Gemisch, wenn es flüssig ist oder sonst eine dünne Consistenz besitzt, im Chlorcalciumbade unter fortwährendem Umrühren bis zur Honigdicke

verdunsten, vermischt es dann mit der 3, 4 bis 5fachen Menge starken Weingeistes, erhitzt das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden, filtrirt, süsst das Filter mit schwachem Weingeist aus, vermischt die vereinigten Filtrate mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, verdunstet abermals, bis aller Weingeist verflüchtigt, und versetzt nun die rückständige essigsaure Flüssigkeit mit frischbereitetem Gallusaufguss, so lange als noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, das Filter sammt Inhalt in einem kleinen Destillirkolben mit Weingeist übergossen, dazu 10-20 Grane in kaltem destillirtem Wasser gelöstes zweifach-kohlensaures Kali zugefügt. Die giftigen Alkaloide bleiben unter diesen Verhältnissen gelöst, während z. B. die nicht-giftigen Chinaalkaloide gefällt werden. Versetzt man nun die Auflösung mit Aetzammoniak in einigem Uebermaass, so fallen Strychnin, Brucin, Veratrin nieder, Morphin bleibt gelöst und scheidet sich erst bei allmäligem Verdunsten krystallinisch ab.

5. Metallgifte: man unterwirft den fraglichen Körper nach-

stehenden Behandlungen.

a. Der fragliche Körper ist eine ungefärbte oder gefärbte klare

Flüssigkeit.

a. Man versetzt die Flüssigkeit tropfenweise mit reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur merklichen sauren Reaction. Entsteht während des Zumischens der Säure irgend eine Trübung, so muss mit dem Zusetzen der Säure so lange fortgefahren werden, als noch solche Trübung stattfindet. Man lässt den abgeschiedenen Körper sich am Boden ansammeln, filtrirt dann die überstehende Flüssigkeit klar ab, sammelt zuletzt den Bodensatz in dem Filter, spühlt es mit etwas Wasser aus, tränkt das Filter sammt Inhalt mit einer concentrirten Auflösung von reinem kohlensaurem Natron, lässt scharf austrocknen, bringt es dann in eine kleine Glasretorte und erhitzt diese nach angelegter kleiner Vorlage über der Weingeistlampe allmälig bis zum starken Glühen. Man lässt erkalten und prüft, ob in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte metallisches Quecksilber sich vorfindet, in welchem Falle der durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebrachte Niederschlag Quecksilberchlorür (Kalomel) gewesen sein würde, in Folge einer in der Flüssigkeit vorhanden gewesenen Quecksilberoxydulverbindung.

War dieses nun nicht der Fall, so untersucht man den in der Retorte zurückgebliebenen Glührückstand, indem man ihn zunächst in der Retorte selbst mit reinem Wasser, und dann, wenn das Wasser, nichts mehr aufnimmt, was man daran erkennt, dass das Abfliessende Silberoxydlösung ungetrübt lässt, mit mässig verdünnter reiner Salpetersäure auskocht. Die salpetersaure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat auf Silber, Blei und Wismuth untersucht. Das Wismuth würde sich schon beim Verdünnen der salpetersauren Flüssigkeit mit Wasser zu erkennen geben, besonders wenn man ein zu grosses Uebermaass von Salpetersäure möglichst vermieden

oder beseitigt hat.

β. Wenn Chlorwasserstoffsäure keine Trübung hervorgerufen,

oder in dem entstandenen Niederschlage sich nichts Verdächtiges vorgefunden, so leite man nun so lange Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit ein, his diese nach starkem Umschütteln stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Man lässt hierauf die Mischung, nachdem das Gefäss lose mit Papier bedeckt worden, 6, 8, 12 bis 24 Stunden in Ruhe stehen, je nachdem in kürzerer oder längerer Zeit ein Niederschlag sich einstellt. Wenn nach Verlauf der längsten Frist, nachdem aller freie Schwefelwasserstoff entwichen, kein Niederschlag in der Flüssigkeit sich gebildet hat, so ist diese frei von allen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen, welche in gegenwärtigen Fällen zu berücksichtigen sind, nämlich Arsen, Zinn, Antimon, Quecksilber, Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, und man hat darin von Metallen nur noch auf Zink zu prüfen.

Ist hingegen durch Schwefelwasserstoff früher oder später ein Niederschlag veranlasst worden, von welcher Beschaffenheit er auch sei, so sammele man diesen auf ein Filter und wasche ihn zu wiederholten Malen mit reinem frisch ausgekochtem Wasser aus, bis das Absliessende Silberlösung ungetrübt lässt. Man durchsticht hierauf das Filter mit einem Glasstabe, spühlt den Inhalt desselben mit Hülfe der Spritzflasche in einen kleinen Digerirkolben aus, lässt absetzen, giesst das Wasser so weit ab, als sich ohne Verlust an Niederschlag thun lässt, giesst dann letztern in ein Schälchen ab und erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, indem man dazu in kleinen Portionen von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Chlorwasserstoffsäure und 20 Wasser zufügt, bis alles zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst ist, oder nur noch gelbe Schwefeltropfen ungelöst vorhanden sind. Man fährt hierauf mit dem Kochen noch so lange fort, ohne das verdampfende Wasser zu ersetzen, bis kein Chlorgeruch weiter entwickelt wird. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt, spühlt das Filter mit reinem Wasser nach und versetzt das vermischte saure Filtrat mit Aetzammoniakslüssigkeit bis zur alkalischen Reaction. In das also gewonnene alkalische Gemisch, dasselbe mag beim Zusatz des Aetzammoniaks getrübt worden sein oder nicht, wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks eingeleitet, das trübe Gemisch auf ein Filter gegossen und der Rückstand A sorgfältig mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, wenn nämlich ein solcher Rückstand verblieben.

7. Die im Vorhergehenden gewonnene geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit, welche von durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen: Arsen, Antimon und Zinn enthalten kann, wird in einem Becherglase mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, und Behufs des Austreibens des frei gewordenen Schwefelwasserstoffs im warmen Sandbade einige Stunden lang hingestellt:

aa. keine oder eine geringe weisse Trübung und Fällung, welche von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens herrührt, verräth die Abwesenheit aller der genannten Metalle;

 $\beta\beta$. eine orangerothe Trübung und Fällung giebt Antimon zu erkennen (vgl. S. 355);

yy. eine gelbe Trübung und Fällung kann durch anwesendes Arsen oder Zinn verursacht sein; sie könnte aber auch nur zufallig sein und von einem Rückhalt an organischer Substanz in der ammoniakalischen Lösung herrühren. Um dieses näher zu ermitteln, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus und übergiesst ihn dann in dem Filter selbst mit erwärmter verdünnter Aetzammoniakslüssigkeit. Man lässt das ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen bis zur Trockene verdunsten, übergiesst dann mit einer angemessenen Menge reiner Chlorwasserstoffsäure, erwärmt unter zuweiligem Zusatz sehr kleiner Mengen chlorsauren Kali's und verdünnt endlich, nachdem Alles aufgelöst und aller Chlorgeruch verschwunden, mit etwas Wasser. Die saure Auflösung wird hierauf mit so viel aufgelöstem essigsaurem Natron versetzt, dass das Natron zur Neutralisation der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure mehr als hinreicht. Hierdurch wird das Zinn, wenn es gegenwärtig war, als Zinnoxydhydrat gefällt.

Ist aber durch essigsaures Natron keine Trübung erfolgt, so wird die saure Flüssigkeit weiter auf Arsenik geprüft, und zwar entweder durch Behandlung im Marsh'schen Apparate, oder durch nochmaligen Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoffes und Behandlung des Niederschlages im Berzelius'schen Apparate, wie in § 314

näher angegeben worden.

ô. Der im Schwefelammonium unlösliche Rückstand (ô. A.), worin das eine oder das andere von den in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen (Quecksilber, Blei, Wismuth, Cadmium) enthalten sein kann, wird in den Digerirkolben zurückgegeben, mit mässig verdünnter Salpetersäure übergossen und eine Zeit lang in gelinder Wärme digerirt, zuletzt kann die Wärme etwas gesteigert werden. Bleibt ein unlöslicher sehwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelquecksiber, und das Metall kann daraus entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisenfeile und trockenem kohlensaurem Natron in einer retortenförmig gebogenen Glasröhre (vgl. S. 339) oder auf nassem Wege durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali und Versetzen der vom überschüssigen Chlor durch Erwärmen befreieten Lösung mit Zinnchlorür regulinisch hergestellt werden (vgl. a. a. O.).

e. Die salpetersaure Auflösung des von der Salpetersäure aufgenommenen Antheils vom schwarzen Niederschlage wird geprüft auf: αα. Wismuth: man verdunstet die Flüssigkeit in einem Becherglase so weit als thunlich und verdünnt sie hierauf mit destillirtem Wasser — eine weisse Trübung und Bildung eines

weissen Niederschlages zeigt das Vorhandensein von Wissmuth (vgl. S. 365).

ββ. Blei: man setzt zu der durch Wasser nicht getrübten Flüssigkeit einige Tropfen reiner Schwefelsäure — eine weisse Trübung und Bildung eines schweren weissen Niederschlages verräth die Anwesenheit von Blei (vgl. S. 358).

77. Kupfer: man setzt zu der weder durch Wasser noch

durch Schwefelsäure getrübten Flüssigkeit einige Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanür zu - eine rothe Trübung und ein allmälig sich bildender ähnlicher Niederschlag giebt Kupfer zu erkennen,

δδ. Kadmium: man versetzt die wismuth-, blei- und kupferfreie Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser - bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein citrongelber Niederschlag.

 ζ . Die saure Flüssigkeit (β), worin Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht, oder welche von dem dadurch erzeugten Niederschlage absiltrirt ist, kann noch Zink enthalten. Man ermittelt dieses, indem man einen Antheil von dieser Flüssigkeit, woraus aller Schwefwasserstoff durch Aufkochen entfernt worden, mit kohlensaurem Ammoniak im Uebermaass versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat sodann von Neuem mit Schwefelwasserstoffwasser anschwängert - eine weisse Trübung und Fällung verräth Zink (vgl. S. 364).

b. Die fragliche Substanz ist breiig oder mehr oder weniger con-

sistent.

a. Man verdünnt die Substanz mit einer hinreichenden Menge Wasser, setzt Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, giesst alles in eine tubulirte Retorte von passender Grösse und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Man vermischt den Rückstand mit dem doppelten bis dreifachen Volum stärksten Weingeistes, giesst die Mischung auf ein dichtes Seihetuch, presst durch und wäscht das Ungelöste noch einige Male mit rectificirtem Weingeiste aus. Die vereinigten Colaturen werden filtrirt, der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt u. s. w. genau so wie S. 388

unter a angegeben.

8. Ist man auf die eben angegebene Weise zu keinem positiven Resultate gelangt, so übergiesst man sämmtliche Rückstände (den Rückstand, welcher beim Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser zurückgeblieben, ferner das aus dem essigsauren Auszuge durch Weingeist Niedergeschlagene, endlich die mit Schwefelwasserstoff vergeblich behandelte salzsaure Flüssigkeit, nachdem sie bis zur Syrupsdicke verdunstet worden) in einer tubulirten Retorte mit einer angemessenen Menge von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 officineller Chlorwasserstoffsäure und 20 Wasser und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Honigconsistenz ab. Das Destillat wird auf Arsenik geprüft. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser zu wiederholten Malen ausgekocht, sämmtliche Abkochungen dann filtrirt, das Filtrat aber in der auf Seite 389 angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoffgas u. s. w., behandelt.

7. Ist nun auf die so eben beschriebene Weise ebenfalls kein positives Resultat gewonnen worden, so muss die salzsaure Flüssigkeit abermals verdunstet, darauf der von der Chlormischung nicht aufgenommene Antheil zugefügt, das Ganze mit kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction vermischt, und endlich in einem Porcellantiegel mit Feldspathglasur eingetrocknet und die Hitze zuletzt allmälig bis zum Glühen gesteigert werden. Sobald sich keine Dämpfe mehr entwickeln, lässt man erkalten, kocht dann die Kohle zuerst wiederholt mit reinem Wasser aus, bis die durch das Filter abfliessende Flüssigkeit Silberlösung ungetrübt lässt, sodann mit mässig verdünnter Salpetersäure. Die salpetersaure Flüssigkeit wird verdunstet, um die überschüssige Salpetersäure auszutreiben, sodann mit Wasser anfgenommen und aufgelöstes reines Kochsalz zugesetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann dieser möglicherweise Silber, Blei oder Wismuth enthalten, was man auf die bekannte Weise ermittelt.

Wenn aber Kochsalz in der salpetersauren Flüssigkeit keine Fallung veranlasst hat, so wird letztere mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, und der Niederschlag, wenn ein solcher entstanden, auf Kupfer und Blei geprüft, denn irgend ein anderes Metall könnte nicht

wohl darin vorkommen.

Die im Obigen gewonnene alkalische Abkochung kann nochmals auf Arsenik geprüft werden. Sie wird zu diesem Behufe mit Salpetersäure fast vollständig neutralisirt, und hierauf mit gutem Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Man lässt die Mischung in einem Becherglase sich absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, löst den Bodensatz in reiner Salzsäure auf und prüft nun diese Lösung im Marsh'schen Apparate.

6. Salzige Gifte. Wenn alle unter 1 bis 5 beschriebenen Versuche zur Auffindung irgend eines Giftes ohne Erfolg geblieben, so sind nur noch die in § 128 näher beschriebenen salzigen Gifte aufzusuchen übrig, zu welchem Behufe ein aliquoter Theil der noch keinem Versuche unterworfen gewesenen fraglichen Substanz verwandt werden muss. Man verfährt hierbei genau so wie a. a. O. angegeben.

Specielle Fälle der forensischen Analyse.

Prüfung des Mehles.

§ 162. Das Mehl ist mannigfaltigen Verfälschungen und Verunreinigungen unterworfen. Eine häufige, jedoch meistens unabsichtliche Verunreinigung ist die mit Sand, von der Abnützung der Mühlsteine herrührend. Sie giebt sich durch das Knirschen zwischen den Zähnen zu erkennen.

a. Die absichtlichen Verfälschungen des Mehls (Weizenmehls) finden theils mit organischen, theils mit anorganischen Stoffen statt. Die ersteren sind Bohnen- und Erbsenmehl und Kartoffelstärke. Sie sind durch chemische Mittel minder leicht als die organischen zu entdecken, und geben sich mehr durch die abnorme Beschaffenheit des aus solchem Mehl gebackenen Brotes zu erkennen, dem übrigens dadurch keinesweges der Gesundheit gefahrdrohende Eigenschaften verliehen werden, wie es mit manchen anorganischen Stoffen derFall ist.

Bohnen- und Erbsenmehl dem Getreidemehl zugesetzt, geben schlecht gehenden Teig und sehr schweres und dichtes Brot. Der Teig aus solchem Mehl entwickelt beim Kneten den bekannten eigenthamlichen Geruch dieser Mehlarten und wird zu Ende der Operation

ausnehmend klebend und teigig.

Kartoffelmehl dem Weizenmehl in erheblicher Menge beigemischt, giebt bei nachheriger Verwendung solchen Mehls zum Brotbacken ein weit weniger nährendes Brot, da dem Kartoffelmehl der Kleber, ein wesentlich nahrender Bestandtheil des Getreidemehls, mangelt. Auch macht erfahrungsgemäss ein grosser Zusatz davon das Brot feucht und leicht schimmelnd, während dagegen Brot aus reinem Weizenmehl leicht austrocknet. Man hat viele Mittel vorgeschlagen, um eine Beimengung von Kartoffelmehl zu dem Getreidemehl zu entdecken, allein keins entspricht auf eine untrügliche Weise dem Zwecke. Den besten Dienst leistet noch die von Raspail vorgeschlagene mikroskopische Untersuchung, insofern in der That die Kartoffelstärkekügelchen weit grösser, durchscheinender und glänzender sind, als die Stärkemehlkörner von Weizen und Roggen. Man knete eine Probe von dem Mehle mit wenig Wasser zu einem steifen Teige, binde das Klumpchen in einen Zipfel eines nicht allzufeinen leinenen Tuches und quetsche es in einem Schälchen mit reinem Wasser einige Zeit zwischen den Fingern, so dass die Stärke ausgewaschen wird. Hat sich die Stärke in dem Schälchen abgesetzt, so bringe man ein kleinwenig davon, besonders von der untersten Lage, in einem Tröpfchen Wasser aufgeschwemmt unter ein Mikroskop. Die Körnchen der Kartoffelstärke lassen sich nun an ihrer viel bedeutenderen Grösse und der unregelmässigen eiförmigen Gestalt von den sehr kleinen, kugelrunden Körnchen der Weizenstärke sehr leicht und sicher unterscheiden. - Im Jahre 1835 stellte die Société d'encouragement einen Preis auf ein Verfahren zur Erkennung der Verfälschung des Getreidemehls mit Kartoffelstärkemehl aus. Von den eingereichten Abhandlungen wurde allein die des Bäckermeisters Boland zu Paris zwar nicht des ausgesetzten Preises, aber der Ertheilung einer goldenen Medaille würdig erkannt. Boland schlägt folgende Methode vor. Man nimmt 20 Gramm. (ungefähr 5 Drachmen) Mehl, macht es mit Wasser zu einem Teige von mittlerer Consistenz, den man in der Hand unter einem dünnen Wasserstrahle malaxirt, wobei unter der Hand ein umgekehrt kegelförmiges mit einem seinen Siebe bedecktes Gefäss steht. Das Gefäss nimmt das stärkemehlhaltige Wasser, das Sieb den körnigen Kleber auf, der elastische Kleber bleibt in der Hand. Man lässt die Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang ruhig stehen, zieht mit einem Heber klar ab, lässt noch 2 Stunden stehen und zieht abermals ab. Man bemerkt dann eine untere weisse Schicht von reinem Stärkemehl und eine obere grauliche von körnigem Kleber. Man nimmt nach einiger Zeit mittelst eines Kaffeelöffels die obere lockere Schicht so vollständig als möglich fort und lässt das Stärkemehl im Glase eintrocknen; nach etwa 12 Stunden löst man die kegelförmige Stärkemehlmasse von den Wänden ab, indem man sie mit dem Finger behutsam nach einer Seite hindrückt. Das etwa vorhandene Kartoffelstärkemehl wird, da es ein grösseres specifisches Gewicht (0,75) besitzt als das Weizenmehl (0,61) zu unterstem sich befinden und die Spitze des Kegels bilden. Man entdeckt nun seine Gegenwart am besten, wenn man die Spitze abnimmt, mit kaltem Wasser in einem Achatmörser abreibt, dann filtrirt und mit Jodwasser prüft. Im Fall Kartoffelstärkemehl vorhanden ist, entsteht die bekannte blaue Färbung, sonst nur eine schwache gelbliche. Um nun das quantitative Verhältniss des Kartoffelstärkemehls ausfindig zu machen, nimmt man eine zweite Schicht vom Kegel ab, und prüft sie ebenso und sofort, bis sich nur reines Getreidestärkemehl findet. Das Verhältniss des kubischen Inhalts der Stärkemehlspitze, welche sich als aus Kartoffelstärkemehl bestehend gezeigt, zu dem des ganzen Kegels ist nicht sehwer approximativ zu bestimmen. Man trifft meistens nur Verfälschungen von 10 — 25 Proc. und eine von 5 zu 5 Proc. gehende Genauigkeit reicht hin. Diese aber wird erreicht, wenn man zu jeder Prüfung 1/20 der ganzen Masse verwendet. - Endlich sind auch Fälle vorgekommen, wo Mehl mit feinen Holzsägespähnen verfälscht worden war. Um dieses zu erkennen rührt man etwa 100 Grane von dem fraglichen Mehl mit kaltem Wasser zu einem dünnen Syrup und giesst diesen allmälig in eine kochende Mischung aus 20 Gr. concentrirter Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser; man spühlt das Gefäss, worin der Mehlsyrup enthalten war, mit etwas Wasser nach, lässt die Mischung etwa 15 Minuten sieden und giesst endlich auf ein Filter, dessen Inhalt mit heissem Wasser ausgesüsst wird. Die Holzspähne bleiben auf dem Filter zurück.

Zu den bis jetzt beobachteten anorganischen Verfalschungsmitteln des Mehls gehören Kreide, Gyps, Knochenasche, Schwerspath, Quarz, und Kochsalz. Im Allgemeinen lässt sich das Vorhandensein des einen oder des andern dieser Körper im Mehl an dem hohen specifischen Gewichte und noch deutlicher an der verhältnissmässig grossen Menge Asche erkennen, welche ein solches Mehl nach dem Verbrennen hinterlässt. Behufs solcher Prüfung wägt man von dem fraglichen vollkommen ausgetrockneten Mehle 100 Grane ab, streut es auf ein blankes Eisenblech mit umgeschlagenen Rändern und erhitzt dasselbe, wenn es dünn und nicht allzugross ist, über der Weingeistlamne mit doppeltem Luftzuge, oder im Gegenfalle über glühenden Kohlen bis zum Glühen, und erhält es dabei, bis Alles zu Asche verbrannt ist. Wenn man sich im Besitz einer kleinen Platinschaale befindet, so lässt sich der Versuch damit mit grösserer Nettigkeit ausführen. Nach dem Verbrennen wird die Asche gewogen, welche höchstens 1 Proc. vom Gewichte des angewandten Mehls betragen darf; beträgt sie weit mehr,

so ist das Mehl verfälscht, und zwar durch

Kochsalz (Chlornatrium): man kocht die von einer grösseren Portion Mehl erhaltene Asche in einem Porcellanpfannchen oder Glaskölbehen mit reinem Wasser aus, filtrirt und prüft eine Probe von der Auflösung mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd — ein reichlicher käsiger weisser Niederschlag, welcher beim Zusatz einiger Tropfen reiner Salpetersäure nicht verschwindet, verräth die Gegenwart eines Chlormetalls und somit höchstwahrscheinlich die des Kochsalzes, Absolute Gewissheit erlangt man, wenn man die Auflösung verdunstet, den Rückstand mit rectificirtem Weingeist aufnimmt, filtrirt und das Filtrat langsam verdunsten lässt — es bleiben kleine Kochsalzwürfel zurück. Gyps (schwefelsaurer Kalk): man giesst etwas von der wässe-

rigen Abkochung in 2 Probirgläser ab und prüft die eine Portion mit aufgelöstem salpetersaurem Baryt, die andere mit kleesaurem Ammoniak — eine durch beide Reagentien hervorgebrachte weisse Trübung, verräth im ersten Falle, wenn sie durch einige Tropfen reiner Salpetersäure nicht verschwindet, die Anwesenheit von Schwefelsäure, im zweiten Falle, wenn sie durch destillirten Essig nicht aufgehoben wird, die Anwesenheit von Kalk, und somit die des Gypses.

Kreide (kohlensaurer Kalk): man kocht den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil der Asche mit destillirtem Essig aus, filtrirt, lässt bis auf einen geringen Rückstand verdunsten, nimmt letzteren darauf mit rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und fügt nun zu dem weingeistigen Filtrat verdünnte Schwefelsäure zu — ein bald oder nach kurzer Zeit entstehender weisser Niederschlag ist Gyps und verräth, dass das Mehl Kreide oder überhaupt kohlensauren Kalk enthält, welcher zwar nicht vom Wasser, aber vom Essig aufgelöst wurde.

Knochenasche (weissgebrannte Knochen, phosphorsaurer Kalk). Man übergiesst die mit Wasser und verdünnter Essigsäure behandelte Portion in einem Becherglase mit der zehnfachen Menge reiner Salzsäure von 1,12, digerirt eine Zeit lang in der Wärme, verdünnt dann das Gemisch mit Wasser, filtrirt, süsst das Filter gut aus, lässt die gesammten Filtrate bis auf einen geringen Rückstand verdunsten, und vermischt dann mit der doppelten bis dreifachen Menge stärkstem Weingeist, wodurch die Knochenasche, wenn sie gegenwärtig war mit

weisser Farbe niedergeschlagen wird.

Schwerspath (schwefelsaure Baryterde) und Quarz (Kieselerde). Wenn sämmtliche im Vorhergehenden beschriebenen Versuche ohne Resultate geblieben, die reichliche Aschenmenge aber doch auf das Vorhandensein einer organischen Substanz hinweist, so könnte diese nur entweder von Schwerspath, oder Kieselsäure in Form von feingemahlenem Quarz oder von durch Säuren nicht aufschiessbaren kieseligen Mineralien, z. B. Feldspath, Thon, Talk u. d. m., herrühren. Der Schwerspath wird erkannt, wenn man die mit Säuren vergeblich behandelte Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron anhaltend kocht, unter zuweiligem Ersetzen des verdampfenden Wassers, das Ungelöste dann nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die salzsaure Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure prüft — ein weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit von Baryt und folglich die von Schwerspath zu erkennen.

β. Absichtliche Verunreinigungen oder Verfälschungen des Mehls mit Substanzen, welche auch in geringer Menge schädlich wirken, wie z. B. durch Metallgifte, als weisses Arsenik, Blei-, Zink- und Wismuthoxyd, dürften wohl kaum vorkommen, es sei denn in Folge von verbrecherischen Absichten, grober Unwissenheit und Nachlässigkeit. Vorkommenden Falls kann aber eine solche Vergiftung folgendermaassen ermittelt werden.

Man rühre etwa 1000 Grane von dem verdächtigen Mehle mit Wasser zu einem dünnen Brei an, giesse diesen in einen Trichter, dessen untere Oeffnung man mit einem Korke verschlossen hat, spühlt

den Mörser oder die Schaale, worln man die Mengung vorgenommen hat, mit etwas Wasser nach, rühre das Ganze noch im Trichter mit einem Glasstabe um und lasse es nun 25-30 Minuten sich absetzen. Nach Verlauf dieser Zeit lüftet man den Kork und lässt ungefahr 1/6 bis 1/4 von dem Bodensatze zur vorläufigen Prüfung in ein zur Hälfte mit gutem Schwefelwasserstoffwasser angefülltes Becherglas abfliessen färbt sich die Masse, grau, braun oder gar schwarz, so ist sicher von den genannten Metallen entweder Blei oder Wismuth vorhanden. Gegenfalls oder auch behufs der genaueren Ermittelung giesst man den Inhalt des Becherglases in ein Porcellanschälchen, erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, setzt während des Kochens etwas reine Salzsäure zu und unterhält das Kochen noch einige Zeit hindurch; hierauf verdünnt man den Rückstand mit Wasser, giesst das Ganze auf ein Filter, süsst dasselbe zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, und leitet endlich in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruchs. Wenn keine Fällung stattfindet, so sind sicherlich weder Arsenik, noch Blei, Wismuth noch Kupfer vorhanden. Ist aber ein Niederschlag entstanden, so lässt man diesen sich ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit (a) zur weitern Untersuchung in ein anderes Gefäss ab, und den Bodensatz in ein Filter. Nachdem alle Flüssigkeit abgetropft, spühlt man den zurückgebliebenen Inhalt des Filters, welches man in der äussersten Spitze mit einem Glasstabe durchsticht, mittelst der Spritzslasche in ein Porcellanpfännchen ab, setzt etwas reine Salzsäure zu, erhitzt den trüben Inhalt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, und unterhält dieses so lange, bis alles aufgelöst ist, welches man zuletzt durch Zusatz einiger Grane chlorsauren Kali's befördern kann. Die Auflösung wird filtrirt, Pfännchen und Filter mit reinem Wasser sorgfältig ausgespühlt und die saure Flüssigkeit siedendheiss mit einer Auflösung von reinem Aetzkali bis zum starken Uebermaasse versetzt. Entsteht hierbei ein bleibender weisser Niederschlag, so ist in demselben das Wismuth enthalten, wenn solches vorhanden war, und kann mit Sicherheit erkannt werden, wenn man die alkalische Flüssigkeit (β) davon abgiesst, den Bodensatz durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen aussüsst, dann in möglichst wenig Salpetersäure auflöst und diese Lösung mit einer verdünnten Auflösung nachstehender Reagentien prüft:

Kochsalz erzeugt, wenn Wismuth vorhanden, eine weisse Trübung von basischem Chlorwismuth, welche durch viel Wasser nicht verschwindet, wohl aber durch ein Uebermaass von Salzsäure.

Jodkalium bringt in gleichem Falle einen braunen Niederschlag von basischem Jodwismuth hervor, das sich in einem Uebermaasse des Fällungmittels wieder auflöst.

Chromsaures Kali verursacht in gleichem Falle eine Fällung von chromsaurem Wismuthoxyd, welches in verdünnter Salpeterauflöslich ist.

Die klare alkalische Flüssigkeit (β), welche das Blei und Arsen enthält, wenn das eine oder das andere vorhanden war, wird mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert; bleibt sie klar und ungetrübt,

so ist kein Blei vorhanden, gegenfalls entsteht durch Bildung von Schwefelblei eine schwarze Trübung. Die klar gebliebene, oder vom Schwefelblei durch Filtration getrennte Flüssigkeit, welche Arsen im Zustande von Schwefelarsen enthalten kann, wird mit Salzsäure übersättigt: bleibt sie klar, oder wird sie nur schwach milchweiss durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt, so ist kein Arsen vorhanden. Entsteht aber eine gelbliche Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, so hat man die Gegenwart des genannten Giftes zu argwohnen. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit ausgekochtem Wasser aus, übergiesst endlich das Filter mit etwas erwärmtem Salmiakgeist, wodurch sein Inhalt, wenn er Schwefelarsen war, aufgelöst wird, lässt dieses ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen verdunsten, mischt den Rückstand (wovon man übrigens, wenn er viel beträgt, höchstens 1 Gran zu dem eben beschriebenen Versuche anzuwenden braucht) mit der 6-Sfachen Menge schwarzen Flusses, schüttet diese Mischung in ein an einem Ende verschlossenes Reductionsröhrchen (vgl. § 85.), trocknet den Inhalt durch Ueberschütten des Röhrchens mit heissem Sande so viel als möglich aus und erhitzt ihn endlich über der Weingeistlampe bis zum starken Glühen - ist Schwefelarsen vorhanden, so wird es reducirt und verdampft, und das Metall lagert sich im kälteren Theile der Röhre in Gestalt eines grauen metallisch glänzenden Sublimats ab.

Die oben mit α bezeichnete saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff mit oder ohne Erfolg behandelt worden ist, kann von den oben genannten giftigen Metallen noch Zink, welches durch Schwefelwasserstoff aus mineralsauren Flüssigkeiten nicht gefällt wird, enthalten. Man erforscht dieses am unzweideutigsten, wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak in merklichem Ueberschusse versetzt, den dadurch bewirkten etwanigen Niederschlag abfiltrirt und nun in das klar alkalische Filtrat von Neuem Schwefelwasserstoffgas einleitet — ein weisser flockiger Niederschlag ist Schwefelzink; entsteht derselbe aber nicht, so war auch das genannte Gift

nicht vorhanden.

Prüfung des Brotes.

§ 163. Das Brot ist nicht minder, als das Mehl, mancherlei betrügerischen, der Gesundheit mehr oder weniger schädlichen Verfälschungen mit anorganischen Stoffen unterworfen, welche in der Absicht geschehen, theils um das Volumen und das Gewicht desselben auf eine wohlfeile Weise zu vergrössern, theils um die schlechte Beschaffenheit des Mehls, woraus das Brot gebacken wird, zu verlarven, so dass sich daraus ein anscheinend gutes Brot backen lässt.

Die Beimengungen der ersten Art geben sich, da sie natürlicher Weise in damit verfälschtem Brote in nicht ganz geringer Menge vorhanden sind, im Allgemeinen schon durch die verhältnissmässig grosse Menge Asche zu erkennen, welche ein solches Brot hinterlässt. Man lässt eine gewogene Menge, etwa 500 Gran von dem fraglichen Brote so weit trocken werden, dass es zu Pulver gerieben werden kann, und verfährt mit diesem genau so wie es S. 394 von dem Mehle angegeben

ist; beträgt die Menge weit mehr als 1 Proc., so ist eine Verfalschung, wie die erwähnte ausser Zweifel. Das Verfalschungmaterial kann aber sein Gyps, Knochenasche, Kreide, Magnesit, Thon, Kieselsäure in Form von Quarzsand oder gewissen durch Säuren nicht aufschliessbaren Mineralien, Schwerspath. Die Ermittelung dieser Stoffe geschieht ganz in derselben Weise, wie beim Mehl S. 394 angegeben.

Die mehr oder weniger schädlichen Substanzen, welche Behufs der Verlarvung gewisser üblen Eigenschaften des Mehls oder des Brotteiges demselben von gewissenslosen Bäckern in geringer Menge zugesetzt zu werden pflegen, sind kohlensaure Alkalien, Magne-

sia, Alaun und Kupfervitriol.

a. Kohlensaure Alkalien. Kohlensaures Kali oder Natron benimmt einem zu sauren Brotteige die Säure und begünstigt durch die daraus sich entwickelnde Kohlensäure das Gehen, und das gewonnene Brot trocknet nicht so leicht aus, besonders wenn man kohlensaures Kali (Pottasche) angewandt hatte, wegen der Entstehung von essigsaurem Kali, einem sehr zerfliesslichen Salze. Diese Zusätze gehören übrigens zu den unschädlichen, wenn sie nur in geringer Menge angewandt werden, so dass dadurch der gute Geschmack des Brotes nicht beeinträchtigt wird. Man erkennt einen solchen Zusatz sehr leicht, wenn man etwa 200 Gr. des verdächtigen Brotes, nachdem es, gut ausgetrocknet, in ein feines Pulver verwandelt worden ist, auf die oben erwähnte Weise einäschert (S. 394), die Asche auf einem kleinen Filter mit wenigem Wasser auslaugt und das Filtrat mit Curcumepapier und Gypslösung prüft. Wird das Papier stark gebräunt und braucht man zur Ausfällung mehr als ein halbes Loth gesättigten klaren Gypswassers'), so ist der absichtliche Zusatz von kohlensaurem Alkali zu dem Brote wahrscheinlich. Sammelt man den erzeugten kohlensauren Kalk in einem gewogenen Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus, lässt scharf austrocknen, wägt und multiplicirt das gefundene Gewicht mit 1,37, so erhält man als Factor die entsprechende Menge kohlensauren Kali's. Kohlensaures Ammoniak wirkt ähnlich, aber noch kräftiger als kohlensaures Kali oder Natron, daher es auch von den Bäckern häufiger zu gleichen Zwekken benutzt wird. Es ist unschädlich und auch in dem Gebäcke nicht nachzuweisen, da es sich in der Ofenhitze sammt der Essigsäure verflüchtigt.

b. Kohlensaure Magnesia. Die weisse Magnesia stumpft nicht allein, den vorbenannten Alkalien ähnlich, die im Uebermaas vorhandene freie Essigsäure ab, sondern sie soll auch nach der übereinstimmenden Angabe von E. Davy und Vogel das Brot leichter aufgehend, weisser und lockerer machen, wenn man zwischen 20

und 40 Gran davon auf 1 Pfund Mehl mischt.

^{*)} Gypswasser ist eine gesättigte Auflösung von Gyps (schwefelsaurem Kalk) in Wasser, welches man durch Schütteln von Gypspulver mit Wasser und Abfiltriren erhält; es enthält ungefähr 300 Gyps in Auflösung. 5 Gyps erfordern 4 kohlensaures Kali zur Zerlegung.

Man ermittelt die Magnesia im Brote folgendermaassen: die mit Wasser ausgelaugte Asche wird in einem kleinen Tiegel von Porzellan oder Platin mit etwas Wasser, wozu man eine wenig?reine Schwefelsäure zugesetzt hat, übergossen, umgerührt, eingetrocknet und bis zum Glühen erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, das Filtrat erst mit etwas aufgelöstem Salmiak und dann mit Aetzammoniak, um die Thonerde, darauf mit oxalsaurem Ammoniak, um die Kalkerde niederzuschlagen, und endlich, nachdem von Neuem filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt worden, mit kohlensaurem Natron versetzt. Wenn kohlensaure Magnesia dem Brote zugesetzt war, wird diese sich jetzt in Gestalt einer weissen Gallerte sich abscheiden. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit kochendem Wasser aus, lässt trocken werden und wägt. Sein Gewicht entspricht dem Gehalte des Brotes an weisser Magnesia.

c. Alaun. Der Zusatz von Alaun zum Brote soll besonders in England üblich sein, um ein schönes weisses Brot selbst aus einem mit Bohnen- und Erbsenmehl gemengten Mehle zu bereiten; auch soll das Brot lockerer und weniger leicht teigig werden. Die verschiedenen Angaben über die Verhältnisse des angewandten Alaunzusatzes schwanken zwischen 127 und 164 des angewandten Mehls oder 145 bis 1077 des daraus zu erhaltenden Brotes. Da ein mit Alaun versetztes Brot verstopfend wirkt, so ist auch noch ein zweiter Betrug vorgekommen, nämlich durch Zusatz von et-

was Jalappenpulver diese Wirkung aufzuheben.

Zur Ermittelung des Alauns in einem, einer derartigen Verfälfälschung verdächtigen Brote, haben wir folgendes Verfahren als das zweckmässigste befunden, insofern damit auch gleichzeitig die Forschung auf Kupfervitriol verbunden werden kann. 2000 Gran von dem verdächtigen Brote werden stark ausgetrocknet, darauf zu feinem Pulver zerrieben, mit 50 Gran wasserleerem kohlensauren Natron innig gemischt und diese Mischung successiv in einer Platinschaale über der Weingeistlampe, oder in einer Porzellankruke über Kohlenseuer bei nach und nach bis zum Glühen gesteigerter Hitze so lange geröstet, als sich noch Dämpfe entwickeln. Der kohlige Rückstand wird in einer Porzellankruke mit einer Mischung aus 4 Loth Wasser, 1 Loth reiner Salzsäure von 1,12 und 20 Gran chlorsaurem Kali übergossen, das Ganze unter stetem Umrühren bis nahe zur Trockene verdampft, abermals mit 4 Loth Wasser aufgenommen, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgesüsst. Die vermischten sauren Flüssigkeiten werden bis auf etwa 2 Loth eingeengt und der Rückstand zuerst mit aufgelöstem salzsauren Barvt geprüft: entsteht keine oder nur eine sehr unbedeutende Trübung, so fehlt die Schwefelsäure, folglich auch der Alaun in dem verdächtigen Brote; gegenfalls wird so lange salzsaurer Baryt zugesetzt, als noch eine Trübung entsteht, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht, gewogen und 341 Proc. vom Gewichte als Schwefelsäure berechnet.

Aus der mit salzsaurem Baryt behandelten Flüssigkeit wird zuerst der im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch verdüunte Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit abermals filtrirt und nun mit Aetzammoniak übersättigt: entsteht kein Niederschlag, so ist dies ein Beweiss für die Abwesenheit der Thonerde und abermals für die des Alauns. Ist aber ein Niederschlag entstanden, so muss seine Beschaffenheit näher untersucht werden, denn es könnte derselbe auch nur phosphorsaure Kalk- oder Talkerde sein, wovon das Brot jederzeit eine geringe Menge, ungefähr 1 Proc. enthält. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, dann, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas abgespühlt, etwas reine Aetzkalilösung zugesetzt, eine Weile in gelinder Wärme digerirt und hierauf abermals filtrirt. Das Filtrat wird mit reiner Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und darauf von Neuem mit Aetzammoniak übersättigt; entsteht nun ein weisser gallertartiger Niederschlag, so kann dieser nur Thonerde sein; ist aber das Gemisch klar geblieben, so war keine Thonerde, folglich auch kein Alaun vorhanden. Das Gewicht der Thonerde giebt durch Multiplication mit 9,25 die entsprechende Menge Alaun, dessen Ge-

halt an Schwefelsäure $\frac{1}{3}$ seines ganzen Gewichts beträgt.

d. Kupfervitriol oder schwefelsaures Kupferoxyd. Der Zusatz von Kupfervitriol zum Brotteige, und zwar ausschliesslich zum Weissbrote, ist vor einigen Jahren besonders in Belgien sehr im Schwunge gewesen. Er wirkt ausnehmend kräftig fördernd auf die Gährung und das Gehen des Brotes und erhöht die Festigkeit des Teiges, was sich auf die augenfälligste Weise selbst dann noch äussert, wenn es nur zu ungefähr $\frac{1}{70000}$ in das Brot eingeht, was ungefähr 1 Theil metallisches Kupfer auf 300,000 Theile Brot beträgt. Das Verhältniss von Kupfervitriol, bei welchem der Teig von Weizenmehl am besten geht, ist nach Kuhlmann von $\frac{1}{30000}$ bis $\frac{1}{15000}$; das Maximum, welches es verträgt, $\frac{1}{4000}$; geht man über dieses Verhältniss hinaus, so wird das Brot zu feucht, seine Weise mindert sich, zugleich nimmt es einen eigenthümlichen unangenehmen sauerteigähnlichen Geruch an. Auch lässt sich erfahrungsgemäss mit Hilfe des Kupfervitriols leicht ein gut gehendes Brot auch aus feuchten Mehlsorten erhalten, und dasselbe

kann 1 Wasser mehr als sonst zurückhalten.

Unter allen Verbesserungen des Brotteiges ist aber der Kupfervitriol wegen seiner grossen Giftigkeit die unverantwortlichste, und
nur höchst gewissenslose Bäcker können sich durch die Vortheile,
welche er gewährt, zur Anwendung desselben verleiten lassen.
Seine Ermittelung unterliegt indessen keinen anderen Schwierigkeiten, als dass die dahin führende Operation mit besonderer Genauigkeit durchgeführt werden muss, wenn man beabsichtigt, auch
die allergeringste Menge des Giftes zu erkennen.

Ist das verdächtige Brot Weissbrot, und wünscht man in der möglichst kürzesten Zeit zu erfahren, ob es Kupfer in einer der

Gesundheit gefährlichen Menge enthält, so geschieht diess am besten folgendermaassen. Man schneidet ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll lauges Stück von dem Brote ab, taucht es zur Hälfte in eine sehr verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz (1 Theil Salz auf 100 Theile Wasser), nimmt es schnell heraus und legt es auf eine weisse Untertasse. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrothe Färbung an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theile deutlich wahrnehmbar ist, auch wenn der dem Brote zugesetzte Vitriol nur 10000 von ersterem beträgt. Findet aber diese Reaction nicht statt, so kann man überzeugt sein, dass das Kupfer nicht in einer gefahrdrohenden Menge vorhanden ist. Wünscht man jedoch die Gegenwart noch weit geringerer Mengen von Kupfer zu erkennen, oder ist das zu untersuchende Brot Schwarzbrot, so verbindet man sehr zweckmässig die bezügliche Prüfung mit der im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchung auf Alaun. Die salzsaure, mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzte und von dem dadurch entstandenen Niederschlag abfiltrirte, Flüssigkeit wird nämlich von Neuem mit etwas Salzsäure sauer gemacht, sodann in einem verschliessbaren Glase mit Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruchs angeschwängert. Man verschliesst das Gefäss und lässt das Gemisch durch 24 Stunden stehen. Ist nach Verlauf dieser Zeit kein Sediment in dem Gefässe sichtbar, so war das Brot sicherlich frei von Kupfer; hat sich hingegen ein bemerklicher brauner Niederschlag gebildet, so giesse man die überstehende klare Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest behutsam davon ab, bringe den letztern auf ein kleines Filter, süsse dieses mit etwas Schwefelwasserstoffwasser aus, lasse dann das Filter trocken werden und verbrenne es endlich in einem kleinen Platin- oder Porcellantiegel zu Asche. Diese letztere wird mit möglichst wenig verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die noch mit etwas Wasser verdünnte Auflösung mit einem Tropfen aufgelösten Blutlaugensalzes geprüft - die Anwesenheit des Kupfers giebt sich sogleich durch eine Röthung und allmälige Entstehung eines bräunlichrothen Niederschlages zu erkennen, auch wenn die Menge des vorhandenen Kupfers nur 150000 vom Gewichte der geprüften Flüssigkeit beträgt. Nicht minder sicher, als die Prüfung mit Blutlaugensalz, ist die Prüfung mittelst des Löthrohrs, wozu man unmittelbar die Asche ohne vorherige Auflösung in Salpetersäure anwenden kann. Man schmilzt zu diesem Behufe eine Boraxperle auf dem zu einem Oehre umgebogenen Ende eines Platindrathes, taucht die Perle zuerst in Wasser, sodann in die Asche und schmilzt sie von Neuem abwechselnd in der äusseren und inneren Flamme des Löthrohrs - bei Vorhandensein von Kupfer erscheint die Perle in der äusseren Flamme grün, in der inneren schmutzig braunroth. Ist die Menge des Kupfers sehr gering, so entsteht die braunrothe Farbe leicht, wenn die Perle mit etwas Stanniol umgeschmolzen wird.

Zinkvitriol soll nach Kuhlmann's Versuchen keine auffallende Duflos Apothekerbuch II. 26 günstige Wirkung beim Brotbacken äussern, daher der Gebrauch desselben beim Einteigen wohl nicht vorkommen dürfte. Die Aufsuchung des Zinks kann übrigens sehr leicht mit der des Kupfers verbunden werden, denn es bleibt in der sauren Flüssigkeit zurück, woraus das Kupfer, wenn es vorhanden war, mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen ist. Man macht diese Flüssigkeit durch Aetzammoniak etwas alkalisch und setzt darauf etwas Schwefelammonium zu — ist Zink vorhanden, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag von Schwefelzink. Andere schädliche Metalle, als Blei, Wismuth, Arsenik') finden sich, wenn sie vorhanden waren, in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit erzeugtem Niederschlage, und können darin in ähnlicher Weise, wie bei der Untersuchung des Mehls angegeben, ermittelt werden.

Prüfung des Weines.

§ 165. Die Zahl der schädlichen Stoffe, welche dem Weine theils mit Absicht, theils durch Zufall, der Natur der Sache gemäss, beigemengt sein können, ist nicht gross, und sie können auch nur in unbedeutender Menge darin enthalten sein, wenn sie sich nicht schon durch den Geschmack verrathen sollen. Dahin gehören einige Metalle (Blei, Wismuth, Kupfer, Arsenik), Alaun und kohlensaures Alkali.

Prüfung auf Metalle: Man nimmt 8-16 Unzen von dem zu prüfenden Weine, setzt dazu so viel reine Salzsäure, dass eine deutliche saure Reaction eintritt, und leitet Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten des Geruches hinein. Man lässt das Gemisch lose mit Papier bedeckt an einem lauwarmen Orte durch 6, 8 bis 12 Stunden stehen, giesst die klare Flüssigkeit von dem etwanigen Sedimente vorsichtig ab, sammelt letzteres auf einem Filter, wäscht es mit frisch gekochtem reinem Wasser aus, durchsticht dann das Filter mittelst eines Glasstabes und spühlt es mittelst der Spritzslasche in ein Porzellanpfännchen ein. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit so weit ab, als sich ohne von dem Niederschlage überzugiessen thun lässt, und erhitzt den Rückstand zuletzt über der Weingeistlampe zum Sieden und, ohne dass es dadurch unterbrochen werde, setzt von der chlorentwickelnden Mischung aus Chlorwasserstoffsäure, chlorsaurem Kali und Wasser allmälig zu, bis aller Bodensatz aufgelöst ist, worauf man etwas reine Chlorwasserstoffsäure zufügt und mit dem Erhitzen fortfährt, bis kein Chlorgeruch sich mehr wahrnehmen lässt. Die Auflösung wird filtrirt, das Filter mit ein wenig kochendem Wasser ausgesüsst, das Filtrat hierauf in ein Fläschchen gegossen, mit reiner kaustischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und endlich Schwefelwasserstoffgas in die Mischung eingeleitet. Man verschliesst das Fläschchen und lässt die Substanzen eine kurze Zeit in wechselseitiger Berührung.

^{&#}x27;) Nach Bekanntmachung der Regierung zu Erfurt (Erfurter Amtsblatt 1828, St. 4, S. 22) sind Nachtheile dadurch vorgekommen, das Backöfen mit Holz geheitzt wurden, welches mit blei-, kupfer-, und arsenikhaltigen Farben angestrichen war.

Wenn der Wein Blei, Wismuth oder Kupfer enthält, so wird ein mehr oder weniger dunkel gefärbter Niederschlag in der alkalischen Flüssigkeit entstanden sein. Ist diess nicht der Fall, so fehlen die genannten Metalle und es könnte nur noch Arsenik in der alkalischen Flüssigkeit sich vorfinden, was sich leicht ergiebt, wenn man diese alkalische Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit verdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt — das Arsen, wenn es vorhanden ist, scheidet sich in kurzer Zeit, besonders wenn man die Mischung im offenen Glase etwas warm stellt, als Schwefelarsenik in gelben Flocken ab, woraus dann nach einer der in § 135 angegebenen Weise metal-

lisches Arsenik hergestellt werden kann.

Wenn Schwefelwasserstoff gleich von vorn herein keinen Niederschlag in dem mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Weine verursachte, oder der etwanige Niederschlag nur von den organischen Substanzen herrührte, was sich daraus ergiebt, dass er in zweiter Instanz nicht wieder erscheint: so war der Wein natürlicher Weise frei von allen den genannten Metallen, und es ist vollkommen überflüssig, diese durch andere Reagentien aufzusuchen. Nur Zink könnte von schädlichen Metallen allein noch in dem Weine enthalten sein, denn dieses Metall wird aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Behufs seiner anderweitigen Aufsuchung muss man eine nene Portion von dem Weine, oder auch dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und mit Schwefelwasserstoff ohne Erfolg behandelte Portion mit einer angemessenen Menge concentrirter Schwefelsäure vermischen, die Mischung in einem Porcellantiegel unter einem gut ziehenden Schornsteine verdunsten und zuletzt die Hitze bis nahe zum Glühen des Tiegels steigern. Man lässt erkalten, kocht den Rückstand mit reinem Wasser aus, übersättigt die Abkochung mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt abermals und leitet Schwefelwasserstoff in das alkalische Filtrat - bei Vorhandensein von Zink entsteht eine flockige weisse Trübung.

Prüfung auf Alaun. Alaun soll ein sehr häufiges, wenn nicht allgemeines Zusatzmittel zu dem Rothweine sein, theils in der Absicht, die rothe Farbe desselben zu erhöhen, theils um ihm mehr Dauerhaftigkeit und einen zusammenziehenden Geschmack zu geben. Da die Bestandtheile des Alauns (Kali, Schwefelsäure, Thonerde) ursprünglich auch in jedem Weine in geringer Menge enthalten sind, so muss man bei dessen Ermittelung besonders auf die Quantifät Rücksicht nehmen.

Man macht zu diesem Behufe eine angemessene Quantität, etwa 8 Unzen, von dem fraglichen Weine durch einen Zusatz von Salzsäure merklich sauer, fügt dann dazu so lange salzsauren Baryt, als noch eine Trübung verursacht wird, lässt absetzen, sammelt den entstandenen Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus, trocknet und wägt ihn. Die vom schwefelsauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit wird bis zur Trockene verdunstet, der trockene Rückstand in einem kleinen Porzellantiegel bis nahe zum Glühen erhitzt, die geglühte Masse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, das Gemisch wiederum eingetrocknet, aber nicht geglüht, dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat der Selbstverdunstung überlassen. Bei Vorhanden-

sein von Alaun entstehen kleine aber deulich ausgebildete oktaedrische Krystalle. Man kann aber auch die schwefelsaure Auflösung geradesweges mit einer geringen Menge Salmiakauflösung, um eine etwaige Fallung von Talkerde zu verhindern, und dann mit Aetzammoniak versetzen; ein weisser gelatinöser Niederschlag kann unter diesen Umstanden nur Thonerde sein. Man sammelt, trocknet und wägt ihn:

11 Theile sind = 100 Theile Alaun und bedingen die Bildung von 94 Theile Schwerspath, dessen gewonnene Menge, bei wirklichem Vorhandensein von Alaun wegen des natürlichen Gehaltes des Weines an schwefelsauren Salzen, dieses angeführte Verhältniss eher übersteigen

wird, als umgekehrt.

Prüfung auf kohlensaures Alkali. Um sauer gewordenen Weinen die freie Säure zu entziehen, werden sie wohl mit kohlensaurem Kali, Natron, Kalk oder Magnesia versetzt, welche die freie Essigsäure neutralisiren. Man erkennt dies dadurch, dass man den verdächtigen Wein bis zur Consistenz eines Syrups verdampft und diesen letzteren mit der 8fachen Menge starken Weingeistes eine Zeit lang schüttelt; die essigsauren Salze werden aufgelöst. Man filtrirt ab, lässt die weingeistige Flüssigkeit verdunsten und äschert den Rückstand ein. Die Asche wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und bis zur Trokkene verdunstet. Der Rückstand enthält kohlensaures Kali oder Natron, dessen Menge nach Abzug des etwa eingemengten Kochsalzes gleich ist derjenigen, welche dem Weine zur Abstumpfung der entstandenen Essigsäure zugesetzt wurde.

Der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil der Asche wird mit concentrirtem Essig ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filter mit Wasser ausgesüsst und die Filtrate mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt: der Niederschlag ist kohlensaurer Kalk, welcher als solcher dem Weine zugesetzt war. Die vom kohlensauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht: der entstandene Niederschlag ist kohlensaure Magnesia. Manche Weinhändler sollen auch dem Weine zur Entfernung der freien Säure weinsteinsaures Kali zusetzen, besonders wenn die freie Säure Weinsteinsäure ist. Es entsteht hierdurch saures weinsteinsaures Kali, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit allmälig als Weinstein sich

abscheidet.

Prüfung des Bieres.

§ 166. Die schädlichen Beimengungen, welche das Bier enthalten, und deren Aufsuchung die Aufgabe einer polizeilich-chemischen Untersuehung des Bieres sein kann, lassen sich in zwei Klassen theilen, nämlich:

a. zufällige schädliche Beimengungen, d. h. solche Beimengungen, die aus blosser Nachlässigkeit, Unreinlichkeit oder Unwissenheit des Brauers entstehen, ohne dass dabei eine eigennützige, betrügerische Absicht zum Grunde liegt. — Die hierdurch entspringende fehlerhafte Beschaffenheit des Bieres kann schon aus dem unangenehmen Geruch und Geschmack, dem trüben Aussehen u. s. w., erkannt werden, und es ist hierzu eine chemische Untersuchung nicht erforderlich; nur

ein geringer Gehalt von schädlichen Metallen, von den bei der Fabrication mehr oder minder unzweckmässig angewandten metallenen Gefässen, als Kupfer, Blei, Zink, herrührend, dürfte sich nicht immer durch diese Merkmale erkennen lassen, würde aber desto mehr gefahrbringend für den Geniessenden sein. Im Falle des Verdachtes ermittelt man die Gegenwart dieser letztern Beimischungen auf folgende Art.

Ein Pfund von dem verdächtigen Biere wird in einer Porzellanschaale über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, dazu 1 Loth reine Salzsäure, dann 1 Loth chlorsaures Kali allmälig zugesetzt und das Ganze bis auf den vierten Theil und darunter eingedampft; der Rückstand wird durch Wasserzusatz bis zum ursprünglichen Volum zurückgebracht, klar abfiltrirt, hierauf Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet, und die Mischung zur Ablagerung des möglicherweise entstehenden Niederschlages bei Seite gestellt. Hat sich nach mehreren Stunden kein Niederschlag gebildet, ausser etwa einem weissen, von abgeschiedenem Schwefel aus dem Schwefelwasserstoffgas herrührend, so fehlen sicherlich Kupfer und Blei, und man hat nur noch auf Zink zu prüfen. Ist hingegen ein gefärbter Niederschlag entstanden, so lasse man denselben vollständig absetzen, giesse die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesse den Bodensatz von Neuem mit Schwefelwasserstoffwasser, lasse abermals absetzen u. s. w. Endlich wird der ausgewaschene Bodensatz in ein Kölbehen gebracht, eintrocknen gelassen, darauf etwas concentrirte Salzsäure aufgegossen und gekocht, bis alles Farbige verschwunden. Man lässt abermals eintrocknen, kocht dann mit etwas reinem Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat portionenweise mit Schwefelsäure auf Blei, mit Kalium-Eisencyanur auf Kupfer.

Behus der Prüfung auf Zink lässt man das mit Salzsäure und Schweselwasserstoß behandelte Bier so weit als möglich verdunsten, fügt dann zu dem syrupigen Rückstande ein gleiches Gewicht reiner concentrirter Schweselsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, und erwärmt das Gemisch von Neuem in einer gut glasirten Porzellanschaale über allmälig gesteigertem Kohlenseuer bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt ist. Man kocht nun den sauren Rückstand mit Wasser aus und filtrirt; erscheint die Flüssigkeit noch sehr dunkel gesärbt, so muss etwas Salpetersäure zugesetzt und abermals verdunstet werden, was aber nur über der Weingeistlampe geschehen kann. Zuletzt wird die Erhitzung gesteigert bis keine salpetersauren Dämpse mehr bemerklich sind. Der Rüchstand wird mit Wasser ausgenommen, mit kohlensaurem Ammoniak bis zur stark alkalischen Raaction vermischt, darauf filtrirt und nun etwas Schweselammonium zusügt — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse

Trübung und endlich ein flockiger weisser Niederschlag.

b. absichtliche schädliche Beimengungen, welche von den Brauern oder Bierwirthen in der Absicht zugesetzt werden, um schwaches oder fehlerhaftes Bier scheinbar zu verstärken, oder zu verbessern, oder auch um den Appetit zu reitzen. Derartige Beimengungen sind:

a. Aufgüsse von betäubenden Pflanzentheilen, als Kockelskörner,

wilden Rosmarin, Bilsenkraut, Brechnüssen u. s. w.*). Diese Verfälschungen können leider auf chemischen Wege nicht ermittelt werden.

β. Kreide, Magnesia, Pottasche und Soda, als Verbesserungsmittel von sauer gewordenem Bier. Der Genuss eines sauren Bieres ist der Gesundheit offenbar nachtheilig, allein ein solches giebt sich auch beim Genusse deutlich genug durch seinen Geschmack zu erkennen; nicht so aber bei dem, wo die Säure fortgeschafft und an deren Stelle Salze getreten sind, welche durch ihre harntreibende, abführende und schwächende Eigenschaften selbst eben so nachtheilig werden können. Die Gegenwart dieser Zusätze wird folgendermaassen erforscht:

Pottasche oder Soda. Man lässt ¼ bis ½ Pfd. von dem fraglichen Bier bis zur Trockene verdunsten, und glüht den Rückstand bei freier Luft in einer offenen Schaale, bis alles vollständig verkohlt ist. Die kohlige Masse wird fein gerieben und mit destillirtem Wasser ausgezogen. Bleibt beim Verdampfen dieser filtrirten Lösung eine nicht ganz geringe weisse Salzmasse zurück, deren Auflösung in wenigem reinen Wasser Curcumepapier bräunt, rothes Lackmuspapier bläuet, bei Zusatz irgend einer Säure aufbraust und in Kalkwasser einen weissen Niederschlag verursacht, so war dem Bier ein kohlensaures Alkali, sei es nun Pottasche oder Soda, zugesetzt worden. Ist aber jener Rückstand nur sehr gering und zeigt derselbe keine von den bemerkten Reactionen, so hat man keinen Grund, eine Verfälschung dieser Art zu argwöhnen.

Kalk und Magnesia. Der im vorigen Versuche vom Wasser nicht aufgenommene Antheil des kohligen Rückstandes, wird mit einer der des in Arbeit genommenen Biers gleichkommenden Menge destillirten Essigs ausgekocht, hierauf filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten bis auf einen geringen Raum eingeengt, dann mit Aetzammoniak übersättigt, abermals filtrirt und nun zu dem Filtrate phosphorsaures Ammoniak zugesetzt: ein reichlicher weisser Niederschlag giebt das Vorhandensein der einen oder der andern der genannten Erden zu erkennen, und zwar ist es Kalk, wenn in einer andern Probe des Filtrats oxalsaures Ammoniak ebenfalls eine Trübung verursächt.

7. Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz. Es sollen diese Substanzen ein in England sehr üblicher Zusatz (beer-heading) zum Bier, besonders zum Porter, sein, wahrscheinlich um demselben einen adstringirenden reitzenden Geschmack zu verleihen. Man erforscht ihre Gegenwart einzeln folgendermaassen:

Schwefelsäure an Basen gebunden. Man setzt zu einer Portion, etwa 🖟 Pfund, des zu prüfenden Bieres so lange aufgelösten sal-

^{*)} In London werden von den Droguisten unter scheinbar sehr unschuldigen Namen mancherlei dergleichen giftige Zusatzmittel für das Bier an die Brauer verkauft. So Kockelskörnerextract, unter dem Namen "schwarzes Extract"; ein Gemisch aus diesem, Lakritzensaft, Enzianextract und Eisenvitriol heisst "bitteres Extract" oder auch Multum.

petersauren Baryt zu, als noch dadurch eine Trübung entsteht, lässt den Niederschlag absetzen, giesst die Flüssigkeit behutsam ab, erwärmt den Bodensatz mit verdünnter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, sammelt auf einem Filter, wäscht mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht den Inhalt in einem Porzellantiegel bei offener Luft: 10 Grane von dem geglühten Niederschlage ent-

sprechen 3,5 Gran Schwefelsäure.

Kochsalz. Die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porzellanschaale eingetrocknet, und der Rückstand in einer Porzellankruke beim Zutritt der Luft vorsichtig verkohlt. Der kohlige Rückstand wird zu feinem Pulver zerrieben, mit Weingeist von 80 Proc. heiss ausgegossen und der geistige Auszug in einer Porzellanschaale mit Papier bedeckt an einem warmen Orte der Selbstverdunstung überlassen; das Kochsalz, wenn es vorhanden, wird sich in Gestalt von kleinen Würfeln krystallinisch absondern.

Eisen. Der vom Weingeist nicht aufgenommene Antheil des kohligen Rückstandes wird mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht, die vermischten Filtrate werden mit halb so viel concentrirter reiner Schwefelsäure, als Salzsäure angewendet worden, versetzt, die Mischung in einer Porzellanschaale in offener Lust bis beinahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit höchst wenigem Wasser aufgenommen, mit Weingeist von 90 Proc. innig vermischt, absetzen gelassen, 'die geistige Flüssigkeit sammt dem Bodensatz auf ein Filter gebracht, der Inhalt des letzteren noch einige Male mit demselben Weingeist ausgesüsst und endlich mit reinem, heissen Wasser übergossen. Man versetzt nun dieses letztere wässerige Filtrat mit einem merklichen Ueberschusse von Aetzkaliflüssigkeit und erwärmt - ein voluminöser, braunrother Niederschlag ist Eisenoxyd. Wünscht man dessen Menge annähernd kennen zu lernen, so giesse man die trübe alkalische Flüssigkeit auf ein Filter, wasche den Inhalt gut aus, löse ihn endlich in verdünnter Salzsäure auf, fälle die Auflösung mit Aetzammoniak, sammle den abermaligen Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser gut aus, trockne und glühe ihn. 10 Gran von Glührückstand sind gleich 32,5 krystallisirtem Eisenvitriol. - Der Gehalt eines Bieres an Eisenvitriol giebt sich übrigens schon durch die schwärzlich-bläuliche Färbung zu erkennen, welche Galläpfelaufguss in einem solchen Biere veranlasst,

Thonerde. Die im vorhergehenden Versuche erhaltene, mit Aetzkali-Flüssigkeit versetzte und vom Eisenoxyd-Niederschlage, wenn ein solcher entstanden, getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt, und dann mit Aetzammoniak versetzt—ein reichlicher gelatinöser weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit der Thonerde zu erkennen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das gefundene Gewicht entspricht der 10fachen Menge krystallisirten Alauns.

d. Freie Schwefelsdure soll zuweilen theils für sich allein, theils in Vereinigung mit Alaun angewandt werden, um dem Weissbier einen angenehmen Geschmack (?) und ausgezeichnete Klarheit zu geben. Um eine derartige Beimischung zu ermitteln, lässt man etwa 1 Pfund von dem verdächtigen Biere in einer Porzellanschaale bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke verdunsten, giesst dann den Syrup in eine tubulirte Retorte von passender Grösse und destillirt den Inhalt aus dem Chlorcalciumbade bis fast zur Trockene ab. Der Hals der Retorte wird möglichst tief in die Wölbung der Vorlage gesenkt, und in letztere einige Unzen schwefelsäurefreies Chlorwasser vorgeschlagen. Nach beendigter Destillation giesst man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas aus, und prüft ihn mit einer klaren Lösung von salzsaurem Baryt — ein weisser Niederschlag setzt die Anwesenheit von freier Schwefelsäure in dem untersuchten Biere ganz ausser Zweifel.

Prüfung des Branntweins.

§ 167. Der Branntwein und ebenso manche zusammengesetzten Liqueure enthalten nicht selten mehr oder weniger schädliche und verwerfliche Beimengungen, theils von einem nachlässigen Verfahren bei der Bereitung, herrührend, theils in Folge absichtlichen Zusatzes. Dahin gehören besonders Essigsäure, Ammoniak, Alaun, Blei-, und

Kupfersalze, endlich sogar Arsenik.

Die Essigsäure rührt meistens aus der Maische her, welche stets eine geringe Menge davon enthält, indem ihre Bildung sich nie vollständig vermeiden lässt. Diese Menge Essigsäure kann zwar an und für sich dem Branntwein keine schädlichen Eigenschaften ertheilen, und man pflegt sogar Branntwein mit einem Zusatze von Essig zu rectificiren, um den Geruch und Geschmack zu verbessern. Solcher Branntwein nimmt aber um so leichter Kupfer aus den Kühlgeräthschaften, wenn diese, wie es fast immer der Fall ist, aus Kupfer bestehen, daher auch ein Branntwein, welcher Lackmuspapier röthet, mehr als jeder andere dem Verdacht eines Kupfergehaltes unterliegt. Die Ueberzeugung, dass die saure Reaction eines Branntweins von Essigsäure herrührt, erlangt man, indem man solchem Branntwein tropfenweise Actzkaliflüssigkeit bis zur schwachen alkalischen Reaction zufügt, die Mischung bis zur Trockene verdunstet und den trockenen Rückstand mit reinem Weingeist auszieht. Der weingeistige Auszug wird filtrirt und von Neuem verdunstet. Wenn Essigsäure vorhanden war, bleibt essigs ures Kali zurück, welches sehr bald zersliesst und einer Eisenoxydlösung eine rothe Färbung ertheilt.

Ammoniak rührt ebenfalls aus der Maische her, worin sich während der Gährung aus der stickstoffhaltigen Hefe stets etwas Ammoniak erzeugt, welches bei der Destillation zum Theil mit übergeht und ganz besonders in dem Falle, wo der Maische behufs der Abstumpfung der freien Säure kohlensaures Natron, Pottasche oder Kreide zugesetzt wird; dieser geringe Ammoniakgehalt ist an sich ebenfalls für die Gesundheit des Geniessenden ohne Nachtheil, macht aber noch mehr als die Essigsäure den Branntwein fähig, Kupfer aufzulösen. Man

prüft den Branntwein auf Ammoniak, indem man ½ bis ½ Pfund davon mit reiner Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und sodann bis zur Trockene verdunsten lässt. Man nimmt den Rückstand mit etwas wenigem Wasser auf, filtrirt und überlässt das Filtrat in gelinder Wärme der Verdunstung — man erhält federartige Krystalle, welche, wenn sie in einer engen an einem Ende verschlossenen Glasröhre mit Kalkpulver überschüttet und dann erhitzt werden, durch den Geruch erkennbares Ammoniak entwickeln.

Alaun soll dem Branntwein zuweilen zugesetzt werden, um die Klärung zu befördern, wenn er durch Verdünnen mit Wasser trübe geworden ist, oder auch um ihm einen süsslich-herben Geschmack zu verleihen. Um dies zu erkennen, giesst man eine angemessene Quantität von dem Branntwein in eine tubulirte Retorte, destillirt den Weingeist ab, giesst hierauf den wässerigen Rest in eine Porzellanschaale ab und lässt bei gelinder Wärme vollends verdunsten. Der Alaun bleibt in Form kleiner aber deutlich ausgebildeter oktaëdrischer Krystalle zurück. Ist dies jedoch nicht in deutlich wahrnehmbarer Weise der Fall, so nehme man den Rückstand mit etwas reinem Wasser auf, filtrire und prüfe das Filtrat einerseits mit Aetzammoniak, andererseits mit Chlorbaryumlösung. Bei Vorhandensein von Alaun entsteht im ersten Falle ein weisser gallertartiger Niederschlag, welcher in Aetzkaliffüssigkeit löslich ist; durch das zweite Reagens wird eine weisse Trübung veranlasst, welche durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Metalle, Kupfer kann, wie schon erwähnt, durch die Kühlgeräthschaften in den Branntwein kommen, ausserdem ist auch schon der Fall vorgekommen, dass gewissenslose Fabrikanten die Farbe ihrer grünen Liqueure durch einen Zusatz von Grünspahn verbesserten. Stark kupferhaltiger Branntwein wird beim Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanür roth, durch Schwefelwasserstoffwasser schwärzlich-braun gefällt. Eine durch einige Stunden hineingehangene Nadel überzieht sich mit einer Kupferhaut.

Blei kann von bleihaltiger Löthung oder Verzinnung herrühren, soll aber auch absichtlich dem zum Branntwein verdünnten und dadurch milchig gewordenen Weingeiste, und zwar in Form von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker), zugesetzt werden, um die Klärung zu befördern. — Bleizuckerhaltiger Branntwein wird durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure weiss, durch Schwefelwasserstoff bräunlich schwarz gefällt.

Arsenik in Form von arseniger Säure sollen nach Berzelius manche Branntweinbrenner in die Blase werfen, um den Fuselgeruch zu zerstören. Die arsenige Säure geht zwar bei der Destillation nicht mit über, dem ungeachtet kann aber doch, abgesehen von andern möglichen Nachtheilen, bei solcher unpassenden und leichtsinnigen Anwendung eines derartigen Giftes das Destillat auf irgend welche Weise dadurch vergiftet werden.

Um Branntwein auf Metallgehalt überhaupt zu prüfen, bringt man eine angemessene Menge desselben in eine tubulirte Retorte, destillirt den Weingeist ab, giesst den wässerigen Rückstand in ein Bechergtas aus, fügt Wasser bis zum ursprünglichen Volum des Branntweins zu und leitet nun Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit bis zum starken Vorherrschen des Geruches. Man bedeckt das Glas lose mit Papier und stellt es durch 24 Stunden an einem warmen Orte bei Seite. Wenn nach Verlauf dieser Zeit irgend ein Niederschlag sich gebildet, so giesse man die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, bringe dann den Bodensatz in einen kleinen Kolben, fülle diesen mit frisch ausgekochtem Wasser voll, lasse absetzen und giesse ab, und wiederhole dieses noch 2-3mal. Ist endlich der Niederschlag auf diese Weise gut ausgesüsst, so lasse man ihn in dem Kölbehen vollständig eintrocknen, füge dann in kleinen Portionen höchst concentrirter Salzsäure zu und suche durch behutsames Erwärmen des Kölbchen entweder im Sandbade oder über der Weingeistlampe die Auflösung zu bewirken. Sobald alles Farbige verschwunden, wird der Ueberschuss an Salzsäure verjagt, der Rückstand mit wenigem Wasser ausgekocht und einzelne Tropfen von dieser Auflösung auf Uhrgläser mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Kalium-Eisencyanürlösung zusammengebracht. Sind diese Prüfungen negativ ausgefallen, so unterwerfe man den Rest von der Flüssigkeit der Prüfung auf Arsenik im Marsh'ehen Apparate.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte salzsaure Flüssigkeit könnte noch Zink enthalten. Um dieses zu ermitteln, lässt man die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunsten, fügt ein dem Gewichte des Syrups gleiches Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche man vor dem Zumischen mit gleichviel Wasser verdünnt, zu, und lässt endlich die Mischung bei allmälig gesteigertem Feuer so lange eintrocknen, bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt ist. Diese wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und das Filtrat, falls es noch sehr dunkel gefärbt sein sollte, mit einem Zusatz von Salpefersäure nochmals eingetrocknet. Die endlich gewonnene farblose oder wenig gefärbte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, filtrirt und mit Schwefelammonium geprüft — bei Vorhandensein von Zink entsteht ein flockiger weisser Niederschlag.

Prüfung der Milch.

§ 168. Das häufigste Verfälschungsmittel der Milch, wodurch deren nährende Kraft zwar verringert, derselben aber keine positiv schädlichen Eigenschaften ertheilt wird, ist Wasser. Der normale Wassergehalt der Milch schwankt zwischen 87 und 90 Proc. durch Wasserzusatz wird zwar das specifische Gewicht vermindert, doch besteht zwischen beiden kein einfaches Verhältniss, weil ein verhältnissmässig geringes specifisches Gewicht auch Folge eines reichen Rahmgehaltes sein kann; zeigt daher eine Milch, welche wenig Rahm absondert, demungeachtet doch ein specifisches Gewicht, welches mehr oder weniger unter dem normalen specif. Gewichte einer abgerahmten Milch (1,030) steht, so kann man wohl mit Zuversicht schliessen, dass dieselbe mit Wasser vermischt worden sei. Das Areometer darf daher nur gleichzeitig mit dem Galactometer zur approximativen Bestimmung

des Wassergehaltes der Milch benutzt werden.*) Anstatt des Wassers sollen auch Abkochungen von Reis, Habergrütze, Stärkemehl u. d., ferner Emulsionen von Hanf- und Mohnsaamen zum Verdünnen benutzt werden. Im Betreff des specifischen Gewichtes üben aber diese Flüssigkeiten keinen von dem des Wassers wesentlich verschiedenen Einfluss aus, und in specie können die ersteren leicht mittelst Jodwassers, die letzteren durch den Geschmack erkannt werden. Die erstere Art der Verdünnung habe ich mehrmals Gelegenheit gehabt zu beobachten, die letzteren sind mir noch nicht vorgekommen.

Die Milch wird aber auch zuweilen zur Abwendung der Säuerung, welche einmal begonnen, rasch sich steigert, mit kohlensaurem Alkali, und wohl auch mit kohlensaurem Kalk (Kreide) und kohlensaurer Magnesia versetzt. Die frische reine Milch reagirt zwar an und für sich gegen Reagenspapier deutlich alkalisch; eine verhältnissmässige sehr geringe Menge verdünnter Säure hebt aber diese Reaction sehr bald auf, was mit einer Milch, zu welcher Alkali zugesetzt worden in dem Maasse nicht der Fall ist. Zuversichtlichen Aufschluss wird aber erlangt, wenn man etwa 1000 Gran von der fraglichen Milch mit Essigsäure bis zur merklichen sauren Reaction versetzt, darauf bis zum Sieden erhitzt, um die Coagulation zu veranlassen, und endlich durchseiht. Das Coagulum wird auf dem Seihetuch mit etwas reinem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf einen geringen Rückstand, d. h. bis nur noch etwa 100 Gr. übrig sind, verdunstet, dieser Rückstand wird mit der 4-5fachen Menge stärkstem Weingeist vermischt, die Mischung filtrirt, das Filtrat endlich eingetrocknet und zuletzt in einem tarirten Platinschälchen bei Glühhitze eingeäschert. Beträgt die Asche erheblich mehr als 1 Proc. von der ganzen Milch, also erheblich mehr als 3 Gr. von 1000 Gr. Milch, so war derselben die eine oder die andere von den genannten Substanzen zugesetzt worden. Wasser nimmt aus der Asche das kohlensaure Natron oder Kali auf; der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil der Asche tritt nun an verdünnter Essigsäure den Kalk und die Magnesia ab.

Die wässerige Lösung wird daher behufs näherer Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, durch Verdunsten concentrirt und einzelne Antheile davon mit Platinchlorid und mit einer Auflösung von antimonsaurem Kali geprüft, oder man lässt die salzsaure Flüssigkeit eintrocknen und prüft den Rückstand vor dem Löthrohre — Chlorkalium färbt die Flamme violett, Chlornatrium färbt sie gelb.

Die essigsaure Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk, mit basisch-phosphorsaurem Ammoniak auf Magnesia geprüft.

Die Verunreinigung der Milch mit metallischem Gifte dürste wohl nur ganz zufällig oder in Folge der Aufbewahrung derselben in metallenen, besonders kupfernen oder zinkenen (vgl. S. 414. Anm. a. Ende) Gefässen stattfinden. Indess hat man doch auch die Erfahrung gemacht, dass Milch mittelbar, durch Uebergang eines, kurze Zeit vor

^{&#}x27;) m. vgl. A. Duftos und A. Hirsch: die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Acchtheit und Güte, u. s. w. S. 48.

dem Melken, dem Thiere beigebrachten Giftes in dieselbe, vergistet wurde.

Man ermittelt eine solche Verunreinigung, indem man eine bestimmte Menge, etwa 2000 Gran, von der Milch in einer Porzellanschaale eintrocknet, den Rückstand mit einer Mischung aus 1 Loth reiner Salzsäure und 4 Loth Wasser auskocht, filtrirt, das Ungelöste nochmals mit einer ähnlichen Mischung behandelt, die Filtrate bis auf einen geringen Rückstand einkocht, den Rest mit Wasser aufnimmt und endlich die vermischten Filtrate mit Scwefelwasserstoffgas anschwängert. Wenn nach mehren Stunden sich kein Niederschlag gebildet hat, so war die Milch frei von Kupfer, Blei und andern schädlichen Metallen, ausser Zink, welches in mineralsauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht angezeigt wird. Um dieses aufzusuchen, filtrirt man abermals, erhitzt bis zum Sieden, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, filtrirt und vermischt nun das Filtrat mit Schwefelwasserstoff: bleibt die Mischung so klar wie vorher, so ist kein Zink vorhanden, gegenfalls entsteht eine flockige weisse Trübung. Ein durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit hervorgebrachter Niederschlag kann in ähnlicher Weise, wie bei der Untersuchung des Mehls (S. 399.) angegeben, untersucht werden.

Prüfung der Butter.

§ 169. Absichtliche Verunreinigungen werden von Seiten der Butterhändler in der Absicht unternommen, das Volum oder Gewicht der Butter auf eine wohlfeile Weise zu vergrössern, oder die schlechte Beschaffenheit der Butter zu verlarven. Sie bestehen gewöhnlich in Einmengungen von zerriebenen Kartofleln, Mehl, Kreide, Gyps, Schwerspath, einem Ueberschuss von Käsestoff, Salz und Wasser, dessen Vereinigung mit der Butter durch einen geringen Zusatz von Alaun oder Borax bewerkstelligt wird. Die zufälligen Verunreinigungen können durch nachlässige und unvorsichtige Außbewahrung der Butter in metallenen Gefässen, deren Substanz sich in Berührung mit der Butter oxydirt und Oxyd an letztere abtritt, z. B. Kupfer und Zink, oder auch in irdenen Gefässen, welche mit einer fehlerhaften bleihaltigen Glasur überzogen sind, yeranlasst worden sein. Beide Arten von Verschlechterungen werden, sowohl im Allgemeinen als auch speciell, am sichersten folgendermaassen erforscht.

1. In einem hohen Cylinderglase, von der Form, wie sie gewöhnlich bei aräometrischen Versuchen mit Spindeln henutzt werden, und dessen Gewicht bekannt ist, wägt man 3. Pfund von der verdächtigen Butter und doppelt so viel reines Wasser ab. Man stellt die Mischung an einen warmen Ort, damit die Butter flüssig werde, verschliesst dann den Cylinder mit einem gut passenden, vorher benässten Propfen, welchen man durch Ueberbinden von Bindfaden vor dem Herausgedrängtwerden schützt, kehrt den Cylynder um und lässt das Ganze, in warmem Wasser eingesenkt, an einem kühlen Orte bis zum völligen Erkalten und Erstarren der Butter stehen. Nachdem diess eingetreten, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser heraus, ohne ihn umzuwenden, öffnet dann behutsam den Pfropfen, lässt die wässerige Flüssigkeit, welche sich angesammelt haben wird, in eine Porzellanschaale vollständig abfliessen und bestimmt nun durch Wägung des Cylinders, worin die erstarrte Butter zurückgeblieben, den Gewichtsverlust; bei guter Butter darf dieser letztere nur $\frac{1}{6}$, höchstens $\frac{1}{6}$ betragen.

2. Die im Vorhergehenden gewonnene Flüssigkeit wird auf ein Filter gegossen, mit reinem Wasser das Filter ausgesüsst, das Filtrat in einer tarirten Porzellanschaale bis zur Trockene verdunstet, der scharf getrocknete Rückstand mit etwas Wasser übergossen, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat von Neuem verdunstet und der Rest endlich gewogen. Das Gewicht desselben giebt den Salzgehalt der Butter zu erkennen. Um nun zu ermitteln, ob dieses Salz reines Kochsalz ist, oder ob es eine von den oben erwähnten salzigen Beimengungen enthält, unterwirft man es folgenden secundären Prüfungen:

a. auf Borax. Ein kleiner Theil des trockenen salzigen Rückstandes wird in einer kleinen Porzellanschaale mit etwas Weingeist übergossen, dazu einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung dann umgerührt und angezündet: eine grüne Färbung der Flamme, mehr am Saume und besonders kurz vor dem Verlöschen deutlich sichtbar, verräth die Gegenwart der Borsäure und folglich auch die des Borax's;

b. auf Alaun. Man löst den trocknen Rückstand in Wasser, filtrirt und versetzt mit Aetzammoniak im Ueberschuss; bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, so ist keine Thonerde, folglich auch kein Alaun vorhanden. Entsteht hingegen ein weisser gallertartiger Niederschlag, so prüfe man, ob derselbe durch Aetzkaliflüssigkeit aufgelöst wird, in welchem Falle derselbe nichts anderes als Thonerde sein kann. Was bei der zweiten Filtration zurückgeblieben, ist geronnenes Casein, aus der der Butter eingemengten Buttermilch herrührend.

3. Der beim Absiltriren der wässerigen Flüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand, wosern ein solcher zurück geblieben ist, wird vom Filter abgenommen, was am besten auf die Art geschieht, dass man das Filter an der äussersten Spitze mit einem Glasstäbchen durchsticht und nun den Inhalt desselben mittelst der Spritzsiasche in eine Porzellanschaale herausspühlt. Man kocht in derselben Schaale mit reinem Wasser aus, siltrirt abermals und sügt zu dem Filtrate Jodlösung zu: eine röthliche oder bläuliche Färbung giebt die Anwesenheit von Stärkemehl zu erkennen; sindet aber keine solche Reaction statt, so enthält die Butter weder Beimengungen von Stärkemehl noch von stärkemehlhaltigen Körpern, als Kartosseln, u. s. w.

4. Der bei dem vorherigen Auskochen nicht aufgelöste Antheil des Rückstandes wird scharf getrocknet, gewogen und endlich durch Glühen bei Luftzutritt auf einem Eisenblech eingeäschert. Was die Asche weniger wiegt als der nicht eingeäscherte getrocknete Rückstand, kann als der Butter eingemengt gewesenes geronnenes Casein in Rechnung gebracht werden, wofern nämlich die Butter keine

Einmengung von stärkemehlhaltigen Stoffen enthalten hatte. Beträgt die Asche mehr als 1 Proc. von der angewandten Butter, so war diese mit irgend einer erdigen Substanz verfälscht. Man kocht die Asche mit Salzsäure aus, filtrirt, lässt das Filtrat bis fast zur Trokkene verdunsten, nimmt von Neuem mit reinem Wasser auf, setzt etwas aufgelöstes essigsaures Natron zu, filtrirt abermals und versetzt die klare Flüssigkeit mit aufgelöstem oxalsauren Ammoniak - entsteht hierbei eine Trubung, so ist diese oxalsaurer Kalk, welchen man sammeln und durch mässiges Glühen in kohlensauren Kalk verwandeln kann, welcher, wenn er mehr als 1 Proc. vom Gewichte der Butter beträgt, dieser letztern betrügerischer Weise zugesetzt war. Wenn oxalsaures Ammoniak keinen Kalk oder nur geringe Spuren davon anzeigt, so wird die Flüssigkeit mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, entsteht hierdurch ein weisser gelatinöser Niederschlag, so war Thon das Verfälschungsmittel. Wenn das Gewicht der Asche durch die Auskochung mit Salzsäure keine erhebliche Verminderung erlitten, so muss das erdige Verfälschungsmittel Gyps oder Schwerspath sein. Man erkennt dieses bald, indem man die rückständige Asche mit Wasser auskocht und die filtrirte Abkochung portionweise mit aufgelöstem salpetersaurem Baryt und oxalsaurem Ammoniak prüft - eine weisse Trübung in beiden Fällen zeigt die Gegenwart des Gypses an. Um den Schwerspath zu erkennen, muss die Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht werden; die trübe Mischung wird filtrirt, der Inhalt des Filters mit Wasser ausgesüsst und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen; das saure Filtrat wird mit Gypswasser geprüft: eine weisse Trübung verräth die Anwesenheit des Baryts und somit die des Schwerspaths.

5. Andere 4 Loth der verdächtigen Butter werden Behufs der Aufsuchung metallischer Verunreinigungen mit einer Mischung von 8 Loth Wasser und ½ Loth reiner Salzsäure in einer Porzellanschaale übergossen, ¼ Stunde hindurch unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe im Sieden erhalten, erkalten gelassen und endlich das Ganze auf ein vorher benässtes Filter gegossen. In das klare Filtrat wird Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet: entsteht hierdurch weder bald, noch nach einiger Zeit irgend eine gefärbte Trübung, so fehlen alle schädlichen Metalle mit Ausnahme des Zinks, welches auf diese Weise nicht erkannt werden kann. Hat jedoch Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag veranlasst, so sammelt man diesen auf einem Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst von Neuem in erhitzter reiner Salpetersäure und prüft die filtrirte Lösung auf Kupfer und Blei, wie bei der Untersuchung der Milch angegeben.

6. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit wird bis zur Hälfte eingedampft, mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und zu dem Filtrate Schwefelwasserstoffammoniak zugesetzt: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Zink zu erkennen*).

^{*)} In jüngster Zeit ist vielfach darauf aufmerksam gemacht worden, dass Miich, welche Behufs der Absonderung des Rahms in Gefässen aus Zink gestanden, eine

Die im Frühjahr gewonnene Butter (sogenannte Maybutter) besitzt gewöhnlich eine angenehme, blassgelbe Farbe, welche zuweilen auch, da eine solche Butter geschätzt wird, durch Zusatz unschädlicher gelber Farbestoffe (Ringelblumen, Curcume, Orlean) zum Rahm vor dem Buttern nachgekünstelt wird. Eine solche künstliche Färbung giebt sich meistens dadurch zu erkennen, dass das Wasser, womit die Butter ausgelaugt worden ist, gelb gefärbt erscheint, was bei natürlicher gelber Farbe nicht der Fall ist.

viel grössere Ausbeute an Butter liesere, als Milch, die man zu gleichem Zwecke in irdenen Gefässen ausbewahrt habe. Diese Angabe, welche in einem gewissen Grade richtig ist, könnte Manchen verleiten, zinkene Gefässe zur Abrahmung der Milch anzuwenden. Wir können jedoch nicht umhin, vor solchem Versahren zu warnen. Man erhält zwar mehr Butter, aber die Butter ist zinkhaltig, und dieser Zinkgehalt ist eben die Ursache der grösseren Ausbeute. Es veranlasst nämlich die geringe Menge ausgelösten milchsauren Zinks die Gerinnung des Käsestoss, welcher der Butter sich beimengt und deren Gewicht vermehrt.

lelier geiler Parke utellt der Felt in Various Management rear metri thiane, als e alla horsez et a remainte and rije er Separate la vicinitation de remainent biselle de vicinitation de remainent biselle de vicinitation de remainent biselle de vicinitation de la vicinitation de l Louis Stranger, Might of Associated Strainers, State Strainers or conference of the Conference of the