



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

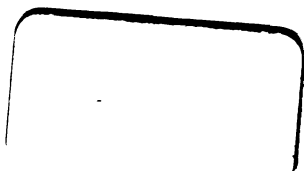
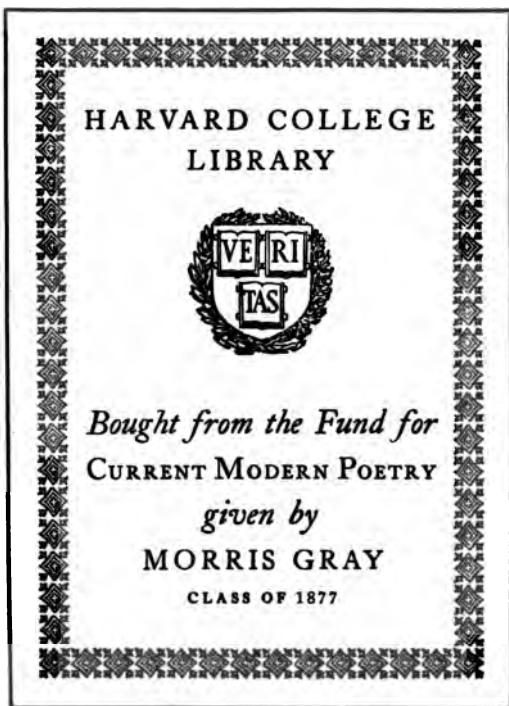
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

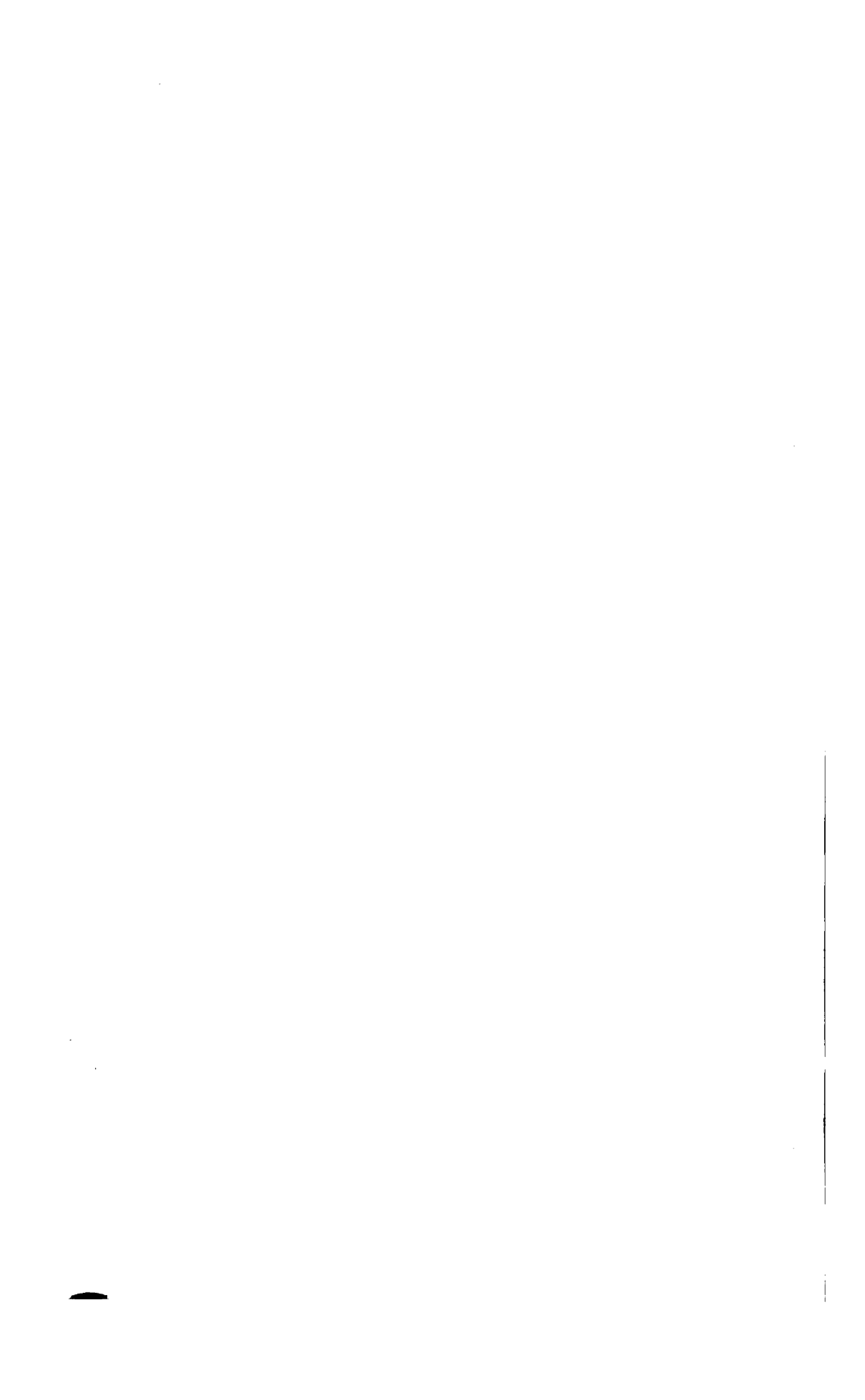
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Chem 1168.52







DIE
GERICHTLICHE CHEMIE,

FÜR
GERICHTSÄRZTE UND JURISTEN

bearbeitet

von

Franz Köstlin
D^r. **F. C. SCHNEIDER,**

Docenten der Chemie an der Wiener Universität.

Mit 21 Holzschnitten.

W I E N , 1 8 5 2 .

WILHELM BRAUMÜLLER,

Buchhändler des k. k. Hofes und der kaiserl. Akademie
der Wissenschaften.

Chem 1168, 52

1862, Aug. 12.

\$ 185

Gray Fund.

7882
53

(50)

Dem .

Hochwohlgebornen Herrn Herrn

WILHELM EDLEN VON WELL,

der Arzneikunde Doctor, k. k. wirklichem Ministerialrathe im Ministerium des Cultus
und Unterrichts, emeritirtem Rector magnificus der Wiener Universität und Präses
der medicinischen Facultät, mehrerer ärztlichen und gelehrten Gesellschaften
Mitgliede etc. etc.

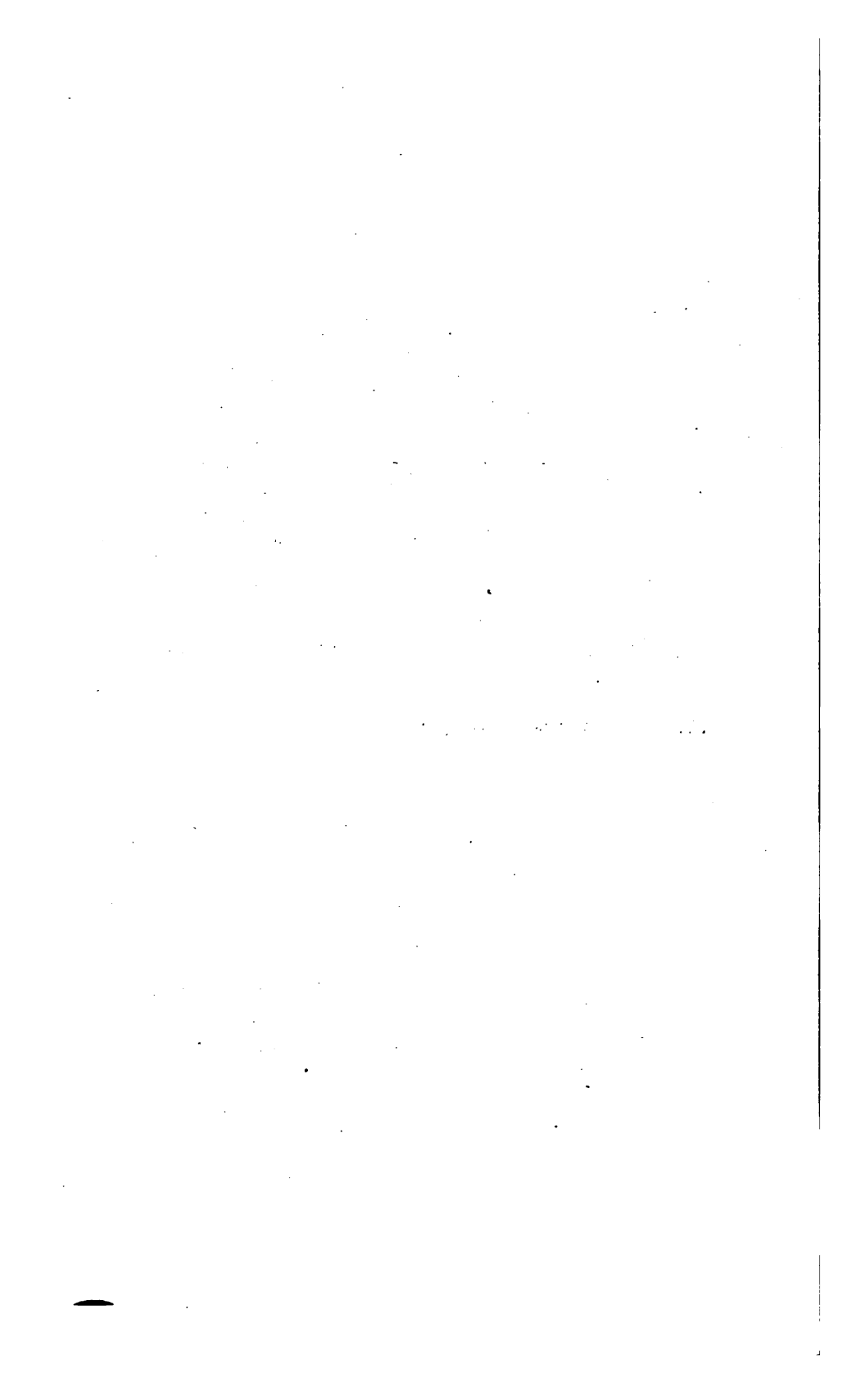
als

schwachen Beweis seiner tiefsten Hochachtung

g e w i d m e t

vom

Verfasser.

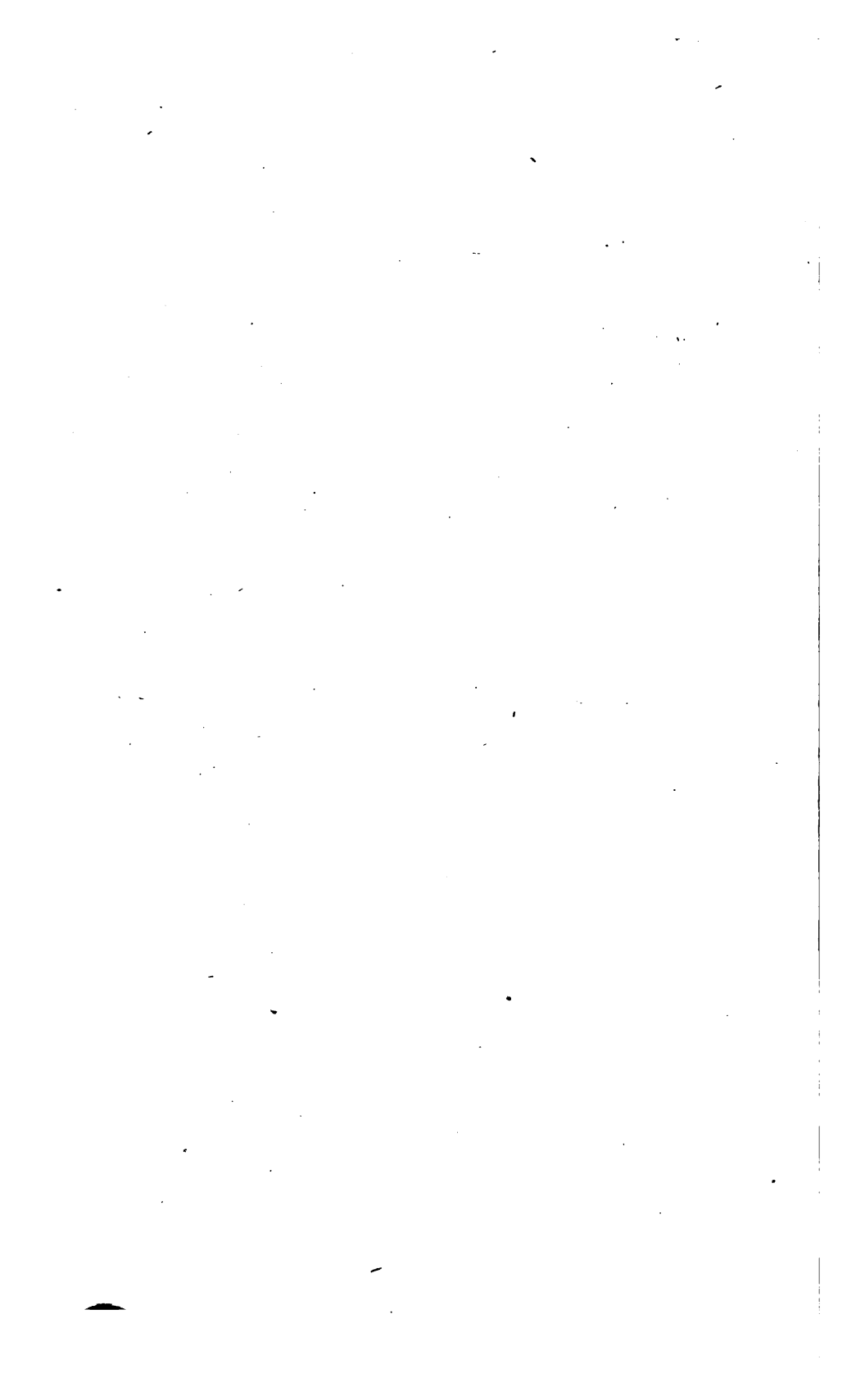


Euer Hochwohlgeboren!

Ihrer Unparteilichkeit danke ich es, dass die vom Herrn Regierungsrathe Professor Pleischl auf mich gefallene Wahl zum Assistenten der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie bestätigt und damit meinen bis dahin zersplitterten wissenschaftlichen Bestrebungen der langersehnte Sammelpunct gegeben wurde. Dadurch war es mir möglich, mich dem Drange des praktischen Lebens zu entziehen und in stiller Zurückgezogenheit mit ungetheilter Kraft den Studien zu leben. Es ist also nur ein Tribut schuldiger Verehrung und Dankbarkeit, wenn ich Dem die Früchte meiner wissenschaftlichen Thätigkeit widme, Der es mir möglich machte, dieselben zu pflegen. Möchte mein Glaube, eine gereifte Gabe darzubringen, durch Ihre Prüfung keine Widerlegung finden, und es mir gelungen sein, Ihre Zufriedenheit einigermassen erlangt zu haben!

Wien, am 1. November 1851.

F. Schneider.



V O R W O R T.

Das Erscheinen eines Buches, welches in der Literatur fast keinen Gefährten findet, bedarf einer Rechtfertigung. Der Verfasser entnimmt sie aus der offenkundigen Mangelhaftigkeit gerichtlich chemischer Untersuchungen, wiesie in erster Instanz so häufig vorkommt, und an welcher die ungenügende theoretische und praktische Befähigung der dazu berufenen Aerzte und Chemiker keine grössere Schuld trägt, als die nach den neueren Verordnungen der provisorischen Strafprocessordnung dem Sachverständigen verkümmerte Einsicht in die Acten, und die oft wunderlichen Fragestellungen und Zumuthungen der Untersuchungsrichter u. s. w., welche aus den irrigsten Vorstellungen über die Leistungsfähigkeit der Chemie hervorgehen.

Um nun einerseits den mit einer forensisch-chemischen Untersuchung betrauten Sachverständigen einen Leitfaden zu geben, nach welchem eine Analyse dem Standpuncte der Wissenschaft entsprechend auszuführen ist, und anderseits dem Juristen Anhalts- und Orientirungspuncte für seine Fragestellung zu bieten und ihm die Kriterien zu liefern, durch welche er eine gut gepflogene Untersuchung von einer schlechten unterscheiden kann, wurde dem vorliegenden Buche seine Einrichtung gegeben. Nach einer allgemeinen Einleitung, in der vorzüglich jene Grundsätze einer specielleren Besprechung unterzogen wurden, welche dem Verfasser nach seinem Standpuncte wichtiger erschienen, werden die vorzüglichsten Giftstoffe gesondert abgehandelt. Bei jedem einzelnen sind zuerst die chemischen Eigenschaften aufs genaueste angegeben; an sie möge sich zunächst der Chemiker halten, denn jede Nichtbeachtung derselben bei den Details seiner Untersuchung straft sich durch Unrichtigkeit im Resultate. Auf die chemische Charakteristik folgt die Angabe der Wirkungen des Giftes auf den Organismus, und die Anführung der Gegenmittel. Die Kenntniss beider ist auch für den Chemiker nothwendig, wenn er ein sachtreues Gutachten abgeben soll. Den Schluss jeder Abhandlung bildet die Angabe der analytischen Methoden, durch welche die Gegenwart des Giftstoffes in Gemengen entdeckt wird. In den daran geknüpften Bemerkungen wird der Jurist Materialien finden, um die Beweiskraft eines abgegebenen Kunstgutachtens zu beurtheilen.

Es liegt in der Natur des Gegenstandes, dass in einem Buche, welches ausschliessend judiciellen Zwecken dient, jede theoretische Schulan-sicht ausgeschlossen ist. Man wird dem Verfasser dieses nicht zum Vorwurfe machen. Wenn der Vertreter des Rechtes Aufschlüsse von Sachkundigen fordert, so richtet er seine Frage nicht so sehr an die Person des

Sachverständigen, als an die Wissenschaft, die letzterer vertritt, man soll daher nicht sein subjectives Meinen statt der objectiven Erkenntniss geben.

Im Buche fehlt ferner die genaue Angabe der Quellen, aus welchen der Verfasser geschöpft hat. Ein Leser, den es ergötzt, Citaten besondere Aufmerksamkeit zu widmen, sie zu verificiren, zu vervollständigen oder zu berichtigen, muss eine Bibliothek und viele freie Zeit zur Verfügung haben. Der Verfasser glaubt nicht, dass der bei weitem grössere Theil seiner Leser in solcher Lage sei, war es ihm doch selbst unmöglich, in den öffentlichen Bibliotheken Wiens die wichtigeren Werke Orfila's, Briand's, Christison's, Galtier's, Devergie's u. s. w. in neuer Ausgabe zu finden. Eine Ausschmückung seines Buches mit literarischen Citaten hätte allerdings dessen Umfang vermehrt, aber den inneren Gehalt nicht erhöht, und die Berufung auf Celebritäten ist eher geeignet das Urtheil des Lesers zu verrücken, als ihn zu überzeugen, desshalb unterliess er beides. Der kundige Fachmann wird demungeachtet erkennen, mit welcher Treue und Sorgfalt der Verfasser fremde Erfahrungen für seine Zwecke benützte und was als selbstständige Untersuchung hinzugekommen sei. Wer nach den gegebenen Vorschriften arbeitet, wird es zugeben, dass eine durch genaue Beobachtungen geläuterte Erfahrung allen Angaben, wie sie sich im Buche finden, zu Grunde liege. Der Verfasser hatte nämlich sowohl durch seine frühere Stellung als Assistent der Chemie an der Wiener Universität häufig Gelegenheit gehabt, forensische Untersuchungen theils selbst vorzunehmen, theils bei denselben mitzuwirken, und es war ihm auch durch Prof. Dr. Schroff's besondere Güte vergönnt, die von diesem eben so gründlichen, als vielseitig gebildeten Lehrer behufs pharmacologischer Zwecke an Thieren angestellten Versuche nach seinen Zwecken zu benützen.

Die im Anhange gegebene Anleitung zur Prüfung der wichtigeren Nahrungsmittel auf ihre Echtheit und Güte dürfte in so ferne keine ganz überflüssige Beigabe sein, als dieselben Sachkundigen, welchen gerichtliche Untersuchungen übertragen werden, meistens auch sanitäts-polizeiliche Erhebungen vorzunehmen haben. Der Verfasser war dabei bemüht, aus dem bunten Wüste von Vorschriften und Regeln, welche für derartige Untersuchungen anempfohlen werden, jene herauszuheben, die dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft entsprechen.

Möchte es dem Verfasser gelungen sein, wenigstens jenen groben Rechtsverletzungen zu begegnen, welche häufiger als man vielleicht glaubt durch Beizichung mangelhaft gebildeter Sachverständiger veranlasst werden!

Im Uebrigen wünscht sich der Verfasser denkende Leser und wahrheitstreue, sachkundige Kritiker.

Schneider.

Einleitung.

§. 1.

Unter den mannigfachen Rechtsverletzungen, welche Gegenstand einer gerichtlichen Untersuchung sind, begegnet der Richter häufig Thatverhältnissen, welche nur durch besondere naturwissenschaftliche Kenntnisse aufgeklärt und nach ihren gesetzlichen Beziehungen richtig beurtheilt werden können. In solchen Fällen ist der Richter, weil ihm die nöthige Sachkenntniss mangelt, gezwungen, sich in einem Theile der Untersuchung durch Sachkundige vertreten zu lassen. Diese haben die Aufgabe, in der Beweisführung jene Lücken auszufüllen, welche der Richter offen lassen musste, weil die Constatirung der Thatsachen nicht durch directe sinnliche Wahrnehmung, sondern nur durch Beziehung specieller wissenschaftlicher Kenntnisse und Untersuchungen möglich ist.

Die Vornahme der letzteren obliegt den Sachverständigen; ihr Zweck ist, durch das Ergebniss der angestellten Versuche den Inbegriff von Gründen für die Gewissheit der Thatsachen zu ergänzen und jene Erläuterungen zu geben, welche dem Richter und den Rechtsanwältten eine möglichst vollständige und klare Einsicht in die Natur irgend einer Rechtsverletzung gewähren.

§. 2.

Ärzte und Chemiker sind es insbesondere, welche von den Behörden zu Rathe gezogen, und deren Kenntnisse in Anspruch genommen werden, um in verwickelten und zweifelhaften Rechtsfällen Aufschluss zu erlangen.

§. 3.

Die Fälle, in welchen die Rechtspflege zur Fällung eines Urtheils chemischer Gutachten bedarf, können von der mannigfachsten Art sein, und die verschiedensten Gegenstände der Sinnenwelt können in den Kreis gerichtlich chemischer Untersuchungen gezogen werden. Nach den näheren Zwecken aber, welche durch die chemische Untersuchung erreicht werden sollen, lässt sich die unendliche Mannigfaltigkeit von Fällen in drei Kategorien bringen. Es handelt sich nämlich entweder:

1. um den Nachweis irgend welcher, insbesondere giftiger Substanzen, oder
2. um die Entscheidung, ob bestimmte Veränderungen an Körpern durch chemisch-wirkende Stoffe, und durch welche, gesetzt wurden, und endlich
3. um die Ausmittlung der chemischen Bestandtheile von Substanzen im Allgemeinen, und ihrer Echtheit und Güte insbesondere, in so ferne letztere durch die chemische Analyse auszumitteln ist.

In manchen Fällen von Untersuchungen, die der Richter dem Chemiker überträgt, kann es geschehen, dass die gestellten Fragen nicht bloss in die eine oder andere, sondern auch in alle drei Kategorien fallen.

§. 4.

Der Inbegriff von Grundsätzen und Regeln, nach welchen die chemischen Untersuchungen auszuführen sind, damit sie dem Standpunkte der Wissenschaft entsprechen, und zugleich juristische Beweiskraft bei Erhebung zweifelhafter Rechtsfälle erlangen, bildet den Gegenstand der gerichtlichen Chemie.

Die gerichtliche Chemie ist ein Zweig der gerichtlichen Medicin; man kann sie allerdings in der Theorie behufs ihrer gründlicheren Bearbeitung von letzterer trennen, in *praxi* aber wäre es sehr wünschenswerth, dass der Gerichtsart selbst die Befähigung zur chemischen Untersuchung oder wenigstens etwas umfassendere chemische Kenntnisse besässe, als sie bei denselben gewöhnlich angetroffen werden. In sehr vielen, und dies gerade in den verwickeltsten Fällen wird der chemische Befund erst durch den medicinischen, und umgekehrt dieser durch jenen vervollständigt und ergänzt. Um die Ergebnisse beider nach ihren gegenseitigen Beziehungen richtig zu würdigen, ist es unerlässliche Bedingung, beide Disciplinen zu kennen. Der Chemiker *ex professo* aber versteht gewöhnlich von pathologischen Veränderungen nichts, und die Ueberwachung der chemischen Untersuchung durch einen in der Chemie unerfahrenen Stadtphysicus oder Gerichtsarzt bietet für die wahrheitstreue Constatirung des Thatbestandes nur ungenügende Garantien.

Die gerichtliche Chemie hat, so wie die gerichtliche Medicin überhaupt, ihren formellen und ihren materiellen Theil. Der erstere lehrt die durch das Gesetz bestimmten äusseren Formen, unter welchen die gerichtliche Untersuchung vorzunehmen und auszuführen ist, er fällt mit dem formellen Theil der gerichtlichen Medicin überhaupt zusammen, wesshalb hier im Allgemeinen darauf verwiesen wird. Der zweite Theil ist der eigentlich wissenschaftliche, materielle; er enthält die Anleitung, wie unter den gesetzlichen Formen die allgemein gültigen Grundsätze und Erfahrungen im Gebiete der Chemie behufs richterlicher Erkenntnis in concreten Fällen praktisch anzuwenden seien. Dieser ist es, der im Folgenden seine Bearbeitung finden soll.

§. 5.

Die richterliche Forschung strebt vor allem anderen nach Wahrheit; sie fordert daher, dass auch jene Theile der Untersuchung, deren Vornahme sie Sachkundigen überlässt, das Gepräge der nach dem jeweiligen Standpunkte der Wissenschaften erkannten Wahrheit an sich trage. Unerwiesene Folgerungen, hypothetische Annahmen, zweideutige und unbestimmte Antworten muss sie daher eben so sehr zurückweisen, als eine mangelhafte, dem Stande der Wissenschaften nicht entsprechende, schleuderische, nicht mit der nöthigen Sorgfalt und Umsicht geführte Untersuchung.

Wenn man bedenkt, dass der Urtheilsspruch des Gerichtes sich in den meisten Fällen auf das abgegebene Gutachten der Kunstverständigen stützt, so wird man auch begreifen, wie störend in die Rechtspflege eingegriffen werde, wenn der Chemiker bei seiner Untersuchung, sei es aus Unwissenheit, sei es aus Nachlässigkeit oder Uebereilung, sei es durch eine schlechte Untersuchungsmethode, zu einem Resultate gelangte, das der Wahrheit fern blieb.

§. 6.

Im Interesse und zum Schutze des Rechtes erscheint es daher wünschenswerth, dass der Richter für die Führung des Beweises durch Sachverständige ganz besondere Bürgschaften fordere, und wenn diese fehlen, die abgegebenen Kunstgutachten nur mit grosser Vorsicht aufnehme. Man muss daher dem Richter die Berechtigung zuge-

stehen, und den Anwälten kann man dieses Recht nicht absprechen, das abgegebene Gutachten des Kunstverständigen einer Prüfung zu unterziehen, und darnach zu entscheiden, ob die für seine Zwecke vorgewonnenen Arbeiten genügend sind, oder ob die Nothwendigkeit eintrete, die Untersuchung in anderer Weise, oder von anderen Kunstverständigen vornehmen zu lassen.

Ob diese Prüfung eines Kunstgutachtens von Seite der Vertreter des Rechtes sich bloss auf dessen formellen Theil erstrecken, oder selbst in das Materielle desselben eingehen dürfe, hat das Gesetz unbestimmt gelassen. Im Allgemeinen nimmt man wohl an, dass es dem Richter nicht zustehe, die Art und Weise zu bestimmen, wie die Untersuchung anzustellen sei, wenn eine solche Bestimmung nur durch besondere wissenschaftliche Kenntnisse möglich ist, und eben so wenig hat derselbe in eine Beurtheilung über die Richtigkeit der Resultate sich einzulassen, wenn diese nur mit Anwendung der Kunst oder wissenschaftlicher Kenntnisse gewonnen werden können. Diese Ansicht wird allerdings durch die Natur der Sache gerechtfertigt; denn wäre der Richter unterrichtet genug, den Gang einer wissenschaftlichen Untersuchung zu bestimmen, oder den materiellen Inhalt eines Kunstgutachtens zu prüfen, so wäre er auch im Stande, die Untersuchung selbst zu führen, er hätte nicht nöthig, sie an Sachverständige zu übertragen. Indessen stützt sich diese Ansicht auf die Voraussetzung, dass die Sachkundigen, von welchen ein Gutachten abgefordert wird, im vollen Besitze der erforderlichen wissenschaftlichen Kenntnisse und Kunstfertigkeiten seien. Diese Voraussetzung wird aber nicht immer durch den Erfolg gerechtfertigt. Ein Chemiker kann sehr viele Gewandtheit in der Darstellung chemischer Producte besitzen, aber dabei in Verlegenheit gerathen, wenn er die Bestandtheile des Kochsalzes in irgend einer Substanz nachweisen soll. — Nach den österreichischen Gesetzen sind die Apotheker zunächst berufen, gerichtlich-chemische Untersuchungen in erster Instanz vorzunehmen. Es ist aber eine offenkundige Thatsache, dass die chemische Thätigkeit der Apothekenbesitzer im Allgemeinen sehr in den Hintergrund getreten ist; durch die fabrikmässige Erzeugung der Arzneimittel wird der Bedarf billiger als durch die eigene Bereitung gedeckt, und die analytische Chemie ist bisher weder das Fachstudium, noch die Lieblingsbeschäftigung der Pharmaceuten im Allgemeinen, wiewohl es hievon ganz achtbare Ausnahmen gibt. — Daher kommt es auch, dass es häufig sogar an den Geräthen fehlt, in welchen eine chemische Untersuchung regelrecht vorgenommen werden könnte, abgesehen von der ungenügenden Fertigkeit des Arbeiters, durch welche das Resultat der Untersuchung eben so sehr in Frage gestellt wird. Unter solchen Umständen ergibt sich die praktische Nothwendigkeit, insbesondere in jenen wichtigeren Fällen, wo es sich um Schuld oder Unschuld, und in Folge dessen um den Tod oder um das Leben eines Menschen handelt, das abgegebene Gutachten der umfassendsten Prüfung zu unterwerfen. Macht sich auch der Mangel an wissenschaftlicher Bildung schon sehr häufig in dem formellen Theile des Gutachtens bemerkbar, so können doch auch eben so oft die formellen Mängel in einem Parere dadurch vermieden werden, dass dasselbe nach einem Musterschema abgefasst wurde. Erstreckt sich nun die Prüfung des Gutachtens nicht weiter, als über dessen formellen Theil, so bleiben dann alle Irrthümer und Fehler desselben unentdeckt.

Bei chemischen Untersuchungen insbesondere ist vor Allem die Methode zu berücksichtigen, durch welche das angegebene Resultat erhalten wurde. So z. B. kann die Ausmittlung eines und desselben Stoffes nach sehr verschiedenen Methoden vorgenommen werden, welche aber häufig bezüglich ihrer Genauigkeit nicht gleichen Werth haben, und deren jeder bestimmte Fehlerquellen anhaften, die, wenn sie nicht beachtet werden, ein vollkommen falsches Resultat liefern können. Gesetz den Fall

einer Arsenvergiftung. Der Chemiker, dem die Untersuchung aufgetragen ist, kocht den Magen und Mageninhalt, der unter anderen Bestandtheilen auch Kochsalz enthält, behufs der Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure, er findet darauf in seiner Flüssigkeit kein Arsen, wo doch der Inquisit selbst den Giftmord mit diesem Stoffe eingesteht! Oder der Chemiker sucht, wie es allgemeine Regel ist, zuerst die arsenige Säure in Substanz auf, er schlämmt desshalb die ihm zur Untersuchung übergebenen, aber schon faulen Stoffe mit Wasser ab, das er wegschüttet, und prüft, nachdem er keine feste arsenige Säure gefunden hat, die nach dem Schlämmen abgesetzten Stoffe nach allen Regeln der Kunst, aber auch diese zeigen sich arsenfrei; oder endlich der Chemiker unterlässt es, vor dem Beginne seiner Untersuchung sich von der Reinheit seiner Reagentien zu überzeugen, er findet Arsen, während alle anderen Umstände dafür sprechen, dass keine Vergiftung vorliege. Während im ersten Falle das Arsen als Chlorarsen durch Kochen im offenen Gefässe verflüchtigt, im zweiten Beispiele die arsenige Säure in ammoniakalischer oder auch in wässriger Lösung mit dem Schlämwwasser weggeschüttet wurde, brachte der Chemiker im dritten Falle selbst durch seine Reagentien das Gift in die zu untersuchende Substanz.

Angesichts solcher Fälle, die nicht etwa bloss fingirte, sondern wirklich geschehene sind, dürfte es eher als eine Verpflichtung und nicht als eine Ueberschreitung der richterlichen Competenz erscheinen, auch den materiellen Theil des Gutachtens einer umsichtigen Prüfung zu unterziehen. Die Frage ist nur die, wer soll diese Prüfung vornehmen. Ueberlässt man sie den Vertretern des Rechtes, so erwächst für diese die Verpflichtung, sich so viele Kenntnisse im Gebiete der Chemie anzueignen, dass sie selbst im Stande sind, eine gut geführte Untersuchung von einer unvollständigen und mangelhaften zu unterscheiden, und das ihnen die Fehler bekannt sind, welche bei übrigens guten analytischen Methoden mit unterlaufen könnten. Will man aber dem Rechtsvertreter diese Prüfung nicht überlassen, so bleibt nur Ein Weg übrig, die Anstellung von befähigten Gerichtskemikern, welche alle Untersuchungen entweder selbst zu führen, oder die von Fachmännern vorgenommenen zu revidiren haben.

§. 7.

Wie dem auch sei, immer soll der Chemiker, welcher eine Untersuchung vorzunehmen und darüber sein Gutachten abzugeben hat, den Gang seiner Arbeit bis ins kleinste Detail beschreiben, und keinen Umstand, der mit seiner Untersuchung in irgend einer Beziehung steht, übergehen. Man fordert ja auch bei wissenschaftlichen Arbeiten die Angabe der eingeschlagenen Methode, indem man eben darnach die Richtigkeit und den Werth der aufgefundenen Resultate beurtheilt. Bei gerichtlich chemischen Untersuchungen darf von dieser Regel keine Ausnahme Statt finden. Nicht blos das Resultat der Untersuchung, sondern auch der Weg, auf welchem es gewonnen wurde, soll so wahrheitstreu und vollständig angegeben werden, dass jeder unterrichtete Chemiker in den Stand gesetzt ist, zu beurtheilen, ob das gegebene Resultat auch auf eine den Grundsätzen der Chemie entsprechende Art gewonnen sei. Dadurch erlangt die Untersuchung eine grössere Glaubwürdigkeit, als durch das Beilegen der aufgefundenen Substanzen, welche eben so leicht anderswoher genommen sein können.

§. 8.

Der Gang, welcher bei gerichtlich chemischen Untersuchungen einzuhalten ist, kann nicht gesetzlich bestimmt sein; er bleibt dem Chemiker überlassen, der moralisch verpflichtet ist, sich für jene Methode zu entscheiden, welche die verlässlichsten Resultate gibt, und durch welche zugleich auf eine wo möglich selbst dem Laien (denn

als solche müssen die Gerichtspersonen, unter deren Augen die Untersuchung vorgenommen wird, betrachtet werden) überzeugende Weise die Gegenwart oder Abwesenheit eines Stoffes dargethan wird.

Unpraktisch ist es, Normalmethoden gesetzlich zu bestimmen, nach welchen die chemischen Untersuchungen auszuführen sind, denn fast jeder specielle Fall, der zur chemischen Analyse vorliegt, zeigt Eigenthümlichkeiten, die bei der Untersuchung nicht unbeachtet bleiben dürfen, auf welche aber in einer allgemeinen Norm nicht Rücksicht genommen werden kann. Ueberdiess muss die gerichtliche Chemie jeder auf sie Einfluss nehmenden neuen Forschung ihre Aufmerksamkeit widmen, und die in den bisherigen analytischen Verfahren nachgewiesenen Mängel zu verbessern bestrebt sein, um ihren Arbeiten die vollste Glaubwürdigkeit zu verleihen. Mit den Fortschritten der Wissenschaft wechseln und ändern sich die analytischen Methoden; sind aber diese für den Gerichtschemiker durch ein Gesetz bestimmt, so kann es sehr leicht geschehen, dass die gerichtlichen Untersuchungen auf eine dem jeweiligen wissenschaftlichen Standpunkte nicht mehr entsprechende Weise geführt würden. Aus gleichem Grunde lassen sich auch nicht Schemen für die chemisch-gerichtlichen Untersuchungen, ähnlich denen für die Bereitung von Arzneikörpern, geben, durch sie ginge häufig die Wahrheit zu Gunsten der Form verloren. Von unterrichteten Chemikern ist es zu erwarten, dass ihnen die besten analytischen Methoden bekannt und geläufig sein werden, und übertrifft eine Methode alle übrigen an Zuverlässigkeit, so wird sie auch ohne gesetzlicher Verfügung allgemeine Anwendung finden.

Dagegen wäre es für die Rechtspflege von viel grösserem Vortheile, wenn der Staat selbst durch einen als tüchtig anerkannten Chemiker alle bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Anwendung kommende Methoden nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit und Schärfe prüfen liesse. Dadurch wären den Vertretern des Rechtes Anhaltspunkte geboten, um zu entscheiden, ob und in wie weit dem abgelieferten Gutachten des Chemikers Vertrauen zu schenken sei. Würden zugleich alle Fehlerquellen bezeichnet, welche den einzelnen analytischen Methoden ankleben, so wäre es für die Gerichte ein Leichtes, zu entdecken, ob der Chemiker diesen die nöthige Aufmerksamkeit gewidmet habe.

§. 9.

Wiewohl bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen im Allgemeinen die Methoden dieselben sind, welche überhaupt bei chemischen Analysen Anwendung finden, so muss dem doch bei der Wahl der Form, in welcher die Substanzen nachgewiesen werden sollen, besondere Rücksicht genommen werden.

Während der analytische Chemiker insbesondere solche Formbestimmungen der Körper auswählt, welche entweder durch ihr charakteristisches chemisches Verhalten besonders ausgezeichnet sind, oder welche die Menge der Substanz aufs Genaueste zu bestimmen gestatten, muss der Gerichts-Chemiker seinen Substanzen jene Formen vorzüglich zu geben bemüht sein, nach welchen die Körper von Jedermann leicht erkannt und von ähnlichen unterschieden werden können. Handelt es sich z. B. um die Ausmittlung einer Kupfervergiftung oder um den Nachweis eines Kupfergehaltes in Nahrungsmitteln u. dgl., so wird der Richter und mit ihm alle Laien unstreitig von der wirklichen Anwesenheit dieses Metalles viel bestimmter überzeugt werden, wenn dasselbe durch Fällung mittelst Eisen in seinem elementaren Zustande dargestellt wird, wo es durch seine kupferrothe Farbe von dem gemeinsten Mann gekannt ist, als wenn es, in überschüssigem Ammoniak aufgelöst, die tief blaue Färbung erzeugt, an welcher der Chemiker bei qualitativen Analysen die Gegenwart des Kupfers entdeckt.

Ja, ein in chemischen Lehrsätzen nicht unbewandeter Rechtsanwalt kann das Bedenken erheben, ob denn wirklich diese blaue Färbung durch Kupfer und nicht durch ein anderes Metall, z. B. durch Nickel, verursacht wurde, wodurch dann der Gerichtschemiker gezwungen wäre, durch alle übrigen Reactionen nachzuweisen, dass die fragliche Substanz wirklich Kupfer enthalte.

Ist es nicht möglich, die nachzuweisenden Stoffe in Formen darzustellen, wie sie im gewöhnlichen Leben vorzukommen pflegen und daher allgemein erkennbar sind, so muss die Substanz mit allen charakteristischen Reagentien geprüft und ausdrücklich hervorgehoben werden, auf welche Reactionen der Chemiker seine Angaben von der Anwesenheit eines Stoffes stützt, und durch welche Eigenschaften sich der Körper von allen übrigen ihm verwandten oder in ihrer Wirkung ähnlichen unterscheidet. Nur dadurch wird sein Gutachten erschöpfend und zugleich jenen Zweifeln und Einwürfen begegnet, welche von Seite des Gerichtes oder der Rechtsanwälte erhoben werden könnten.

§. 10.

Der Chemiker soll seine gerichtliche Untersuchung auf eine Weise führen, durch welche er im Stande ist, alle Fragen zu beantworten, welche von Seite des Gerichtes gestellt wurden oder gestellt werden könnten, und er soll nichts ausser Acht lassen, was auch nur möglicher Weise zur Aufhellung des vorliegenden Factums beitragen oder zur Vermeidung der Ausflüchte und Einwendungen mitwirken kann. Deshalb soll er auch die Untersuchung auf alle mit seinem Objecte in irgend einer Beziehung stehende Gegenstände ausdehnen, da es öfter dadurch allein möglich ist, eine klare und bestimmte Einsicht über den Zusammenhang mancher Begebenheiten zu gewinnen; z. B. es erkrankt ein Zimmermaler unter Symptomen, wie sie gewöhnlich bei Arsenvergiftungen beobachtet werden; es veranlasst das Gericht eine chemische Untersuchung der erbrochenen Massen, welche man vom Fussboden des Wohnzimmers aufgesammelt hatte; sie erweisen sich arsenhältig. Begnügt man sich mit dem vereinzelt Resultate, so wäre es sehr leicht denkbar, dass die Thatsache statt aufgeklärt, entstellt würde. Es konnten ja auch verschüttete arsenhaltende Farben mit den erbrochenen Massen vom Boden aufgesammelt worden sein. Eine weitere Analyse der Substanzen auf Metalloxyde, so wie insbesondere eine Untersuchung des Harns des Kranken, durch welchen die arsenige Säure schon nach wenigen Stunden nachdem sie in den Körper eingeführt war, wieder ausgeschieden wird, und endlich die Analyse der Flecken, welche am Fussboden bemerkt werden, würden in einem solchen Falle wahrheitstreuere Resultate geliefert haben.

§. 11.

Eine weitere, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nie genug zu empfehlende Regel ist die: vor jeder Analyse alle Reagentien und Gefässe auf ihre Reinheit im Allgemeinen und auf die Abwesenheit jener Stoffe insbesondere, welche ausgemittelt werden sollen, zu prüfen, und in dem Gutachten ausdrücklich zu bemerken, dass diese Prüfung vorgenommen wurde. Wer diesen scheinbar geringfügigen Umstand ausser Acht lässt, gibt damit dem Rechtsanwalte Gründe an die Hand, die Wahrheit der erlangten Resultate in Zweifel zu ziehen, und die ganze Untersuchung als mangelhaft zu verwerfen. Es ist im Interesse einer gerechten Justizpflege wünschenswerth, dass auf diesen Umstand das grösste Gewicht gelegt werde. Wie leicht ist es möglich, dass die Stöpsel von Reagenzfläschchen verwechselt, oder auf irgend eine Art verunreinigt wurden, dass die zur

Untersuchung dienenden Gefässe nicht vollkommen rein gewesen sind, und dass dann bei der Analyse sich Substanzen vorfinden, die ursprünglich gar nicht in dem *Corpus delicti* enthalten waren. Porzellangefässe z. B. dienen nebst den Glasgefässen zu den meisten chemischen Arbeiten. Ihre Glasur bekommt, besonders wenn sie auf offenem Feuer gebraucht werden, sehr leicht Risse, in die sich der flüssige Inhalt hineinsieht. Der Boden solcher Gefässe nimmt dadurch ein vielfach gefärbtes, oft marmorirtes Aussehen an; durch Auswaschen mit Wasser und selbst mit verdünnten Säuren lassen sich die eingesickerten Stoffe nicht mehr entfernen. Gerichtliche Untersuchungen sollen in solchen Gefässen nie vorgenommen werden; man nehme entweder noch ganz ungebrauchte oder solche, deren Glasur noch keine sichtbare Veränderung erlitten hat.

§. 13.

Bei der Untersuchung organischer Stoffe wird häufig Kohle als Entfärbungsmittel angewendet; für forensische Zwecke ist dieses Entfärbungsmittel nicht passend, weil der zersetzende Einfluss der Kohle auf organische sowohl als auf anorganische Substanzen noch viel zu wenig nach allen Richtungen erkannt ist, als dass man dem Einwurfe jede Geltung versagen könnte, es sei der nachzuweisende Körper zersetzt oder von der Kohle zurückgehalten worden.

§. 14.

Im Allgemeinen möge für den Gerichtschemiker, selbst auf die Gefahr hin, wegen zu grosser Scrupulosität lächerlich zu werden, die Regel gelten, dass man bei forensischen Untersuchungen nie zu viele Sorgfalt, Umsicht und Behutsamkeit anwenden könne, und selbst in dem Falle, als die der Untersuchung beiwohnenden Gerichtscommissäre von mancher Prüfung der Reagentien Umgang zu nehmen gestatteten, soll sich der Gerichtschemiker keine Abweichung von allen jenen Vorsichtsmassregeln erlauben, deren Beobachtung allein die Wahrheit des Resultates sicher stellt. Den Vertretern des Rechtes aber und den Untersuchungsrichtern möge es dringend empfohlen sein, die Arbeiten des Chemikers der gründlichsten Prüfung zu unterwerfen, oder behufs der eigenen Belehrung unterwerfen zu lassen, um zu erfahren, ob und in wie weit dessen Angaben Vertrauen verdienen. Möge auch dadurch das stolze Selbstbewusstsein eines sich über jeden Fehler erhabenden dünkenden Sachverständigen verletzt werden; in Sachen des Rechtes kann der Autoritätsglaube eine nur sehr bedingte Aufnahme finden, und die nackte Wahrheit soll stets den Vorrang über eine — häufig erkünstelte — Grösse gewinnen. Nur wer mit chemischen Arbeiten vertraut ist, weiss, welche Genauigkeit selbst die mindeste derselben in Anspruch nimmt, und wie leicht eine Untersuchung verunglücken oder fehlerhaft werden kann.

Wen das ausserordentliche Misstrauen befremdet, das den Vertretern des Rechtes gegen chemische Gutachten empfohlen wird, der möge Einsicht in die Eingaben nehmen, wie sie gewöhnlich von den Gerichtschemikern erster Instanz so häufig an die Behörden abgegeben werden, und er wird die Ueberzeugung gewinnen, dass man Recht habe, die theoretische sowohl wie die praktische Befähigung der meisten derselben in Zweifel zu ziehen. Welches Urtheil wird man sich aber dann bilden, wenn man hört, was sich wirklich zugetragen hat, dass ein Analytiker, mit der Ausmittlung einer Arsenvergiftung beauftragt, aus Besorgniss für seinen Ruf als Chemiker arsenige Säure selbst der zur Prüfung erhaltenen Substanz zusetzte, weil er bei seiner Untersuchung keine aufzufinden vermochte!! —

§. 14.

Nach der neuen provisorischen Strafprocessordnung soll bei erhobenem Verdachte einer Vergiftung, die Untersuchung der verdächtigen Stoffe durch zwei Chemiker unter Aufsicht und Mitwirkung eines oder zweier Gerichtsärzte vorgenommen werden. In manchen Ländern ist es Sitte, dass die beweisendsten Reactionen für die Gegenwart irgend einer giftigen Substanz vor den Augen des Gerichtes angestellt werden. In Fällen, wo es sich um das Verbrechen des Mordes, also folgeweise um das Leben oder den Tod eines Menschen handelt, erschiene es wohl wünschenswerth, dass die ganze Ausmittlung der Vergiftung, wenn sie anders kurz und einfach, ohne Anwendung vieler Apparate und verschiedener Manipulationen ausgeführt werden kann, im Beisein des Gerichtes vorgenommen würde.

§. 15.

Nimmt eine gerichtlich-chemische Untersuchung eine längere Zeit in Anspruch, und werden desshalb öftere Unterbrechungen nöthig, so müssen jedesmal die Gefässe, in welchen sich eben die verdächtigen Stoffe befinden, unter Siegel gelegt und so verwahrt werden, dass es unmöglich ist, mit denselben irgend etwas ohne Verletzung des Siegels vorzunehmen. Von diesem Umstande soll im Untersuchungsprotocolle ausdrückliche Erwähnung geschehen, und die Abnahme der Siegel so wie die Fortsetzung der Arbeit darf nur in Gegenwart der vollzähligen Untersuchungscommission statt haben.

Das *Corpus delicti* muss noch am Orte seiner Erhebung in passende Gefässe gebracht, und mit dem Gerichtssiegel versehen dem Chemiker übergeben werden. Ist das Siegel verletzt oder während des Transportes das Gefäss so zerbrochen worden, dass die verdächtigen Stoffe blossliegen, so ist hierüber, bevor der Chemiker damit etwas vornimmt, dem Gerichte die Anzeige zu machen. Ueberhaupt muss der Chemiker in seinem Protocolle eine detaillirte Beschreibung von dem Zustande geben, in welchem er die verdächtigen Stoffe erhalten hat, und ebenso genau die Gefässe bezeichnen, in welchen sie verpackt waren.

§. 16.

In der Instruction für die öffentlich angestellten Aerzte und Wundärzte in den österreichischen Staaten, wie sie sich bei gerichtlichen Leichenschauen zu benehmen haben, ist durch besondere Regeln bestimmt, wie die Untersuchung der mit dem Verdachte einer Vergiftung Verstorbenen zu führen sei. Es soll der Magen an seinen beiden Oeffnungen doppelt unterbunden, an beiden Stellen zwischen den einzelnen Unterbindungen entzwei geschnitten, und dann in ein vollkommen reines Gefäss gebracht werden. Auf gleiche Weise ist mit dem Darmcanal zu verfahren. Um die pathologischen Veränderungen in diesen Organen zu constatiren, werden dieselben ihrer Länge nach aufgeschnitten und alle anatomisch-pathologischen Erscheinungen protocollarisch aufgenommen. Darauf wird der Magen und Darminhalt genau besichtigt. Findet sich eine mineralische Substanz entweder zerstreut in Pulverform oder in Klümpchen beisammen, so wird dieselbe sorgfältig herausgenommen, in ein eigenes reines Glas- oder Porzellangefäss gebracht, versiegelt und mit Nr. 1 bezeichnet. Ein zweites Gefäss dient zur Aufnahme des flüssigen oder breiartigen Inhaltes; es wird gleichfalls versiegelt und mit Nr. 2 bezeichnet. Das Wasser, womit Magen und Gedärm gewaschen wurden, wird in einem dritten Gefässe aufbewahrt. Kann man das, was der Vergiftete vor seinem Tode ausgebrochen hat, erhalten, so soll man auch dieses, so wie das, was man aus den Tüchern, mit welchen das Erbrochene von der Erde oder von den Dielen aufgewischt wurde, mit heissem Wasser abspülen kann, in einem eigenen mit Nr. 4 bezeichneten

und gehörig versiegelten Gefässe aufbewahren, damit wenigstens in solchen Fällen, wo die Menge der in den Magen und den Gedärmen gefundenen giftigen Substanz zu gering ist, auch mit diesen eine nähere Untersuchung angestellt werden könne. Endlich sollen in einem fünften Gefässe alle in der Wohnung des Vergifteten vorgefundenen verdächtigen Gegenstände gesammelt und vom Gerichte in Verwahrung genommen werden, theils um weiteren Schaden zu verhüten, theils um durch deren nähere Untersuchung Aufschlüsse über die Art und Weise der Vergiftung zu erhalten. Zuletzt, wenn die im Magen vorfindlichen Substanzen wenig betragen, und doch wegen anderer Umstände der Fall sehr verdächtig ist, soll auch der zerschnittene Magen selbst versiegelt in einem Gefässe aufbewahrt und dem Chemiker zur Untersuchung zugestellt werden. Als Hauptgegenstand der Untersuchung bezeichnet die Instruction das Pulver Nr. 1 oder die Flüssigkeiten unter Nr. 2 und Nr. 3. Nur wo das erstere mangelt und von den beiden letzteren zu wenig vorhanden ist, wird auch die Flüssigkeit unter Nr. 4 untersucht. Die Untersuchung von Nr. 5 dient hauptsächlich nur zur Vergleichung der Resultate der andern vorausgegangenen Untersuchungen. Die Analyse soll nicht bloss ausmitteln, was für ein (Mineral-) Körper zugegen ist, sondern auch ob er in einer solchen Quantität gebraucht wurde, dass er auch wirklich die ihm zugeschriebenen Wirkungen hervor gebracht habe. Von den zur Untersuchung übergebenen Stoffen soll nie aller Vorrath verarbeitet, sondern jedesmal und von einer jeden Gattung ein Ueberrest gelassen werden, der an die Obrigkeit gut verwahrt und versiegelt einzusenden ist, damit es an Materiale zu einer zweiten Untersuchung, wenn sie nothwendig werden sollte, nicht fehle.

§. 17.

In dieser freilich schon altersgrauen Instruction sind mehrere für die Ausmittlung von Vergiftungen höchst nutzbare Erfahrungen unbeachtet geblieben. So fehlt die Anweisung, dass im Falle, als am Magen oder in den Gedärmen sich perforirte Stellen befinden, durch welche der Speisebrei in die Bauchhöhle ergossen ist, der Inhalt dieser vorsichtig zu sammeln und in besonderen Gefässen an den Chemiker abzugeben sei. Namentlich befremdet es auch, dass den sogenannten zweiten Wegen, in welche doch alle löslichen Gifte gelangen, keine Beachtung geschenkt wird. Nur wenigen Aerzten dürfte es unbekannt sein, dass viele Mineral- und auch Pflanzengifte im Harn in unveränderter Form sich wiederfinden; die Untersuchung des Harnes wird daher insbesondere bei chronischen Vergiftungsfällen sehr schätzenswerthe Aufschlüsse geben. Um vorläufig nur eines Beispiels Erwähnung zu thun, möge erinnert werden, dass die arsenige Säure, wenn sie in gelöster Form in den Magen gelangt, schon nach einer Stunde im Harn auftritt. Bei der arzneilichen Anwendung dieses Giftes kann man die Beobachtung machen, dass dasselbe nach und nach ganz aus dem Körper durch den Harn entfernt wird. Bei einem Manne, der wegen eines Nervenleidens längere Zeit hindurch täglich 20 Tropfen von der Fowler'schen Tinctur genommen hatte, fand Verfasser den Urin bis nach drei Wochen, nachdem mit dem Gebrauche dieses Mittels ausgesetzt wurde, noch arsenhaltig. Gifte, die sich nicht im Harn vorfinden, trifft man sicher in der Leber; aber auch diesem Organe wird keine Aufmerksamkeit gewidmet, und damit in jenen allerdings selteneren Fällen, wo das Gift durch Erbrechen und Stuhlgang aus den ersten Wegen entfernt wurde, oder wo es durch Resorption schon vollständig in die zweiten Wege übergang, die ganze chemische Untersuchung werthlos gemacht. Damit also der obducirende Arzt dem Standpunkte der wissenschaftlichen Erkenntniss Rechnung trage, muss er bei allen Fällen, wo eine chemische Untersuchung gefordert wird, ein Stück der Leber, der Milz, insbesondere aber die Nieren und die Harnblase nebst deren Inhalt in eigenen, wohlversiegelten Gefässen an die Behör-

den zur weiteren Amtshandlung abliefern. Da nie die ganze Substanz zur Untersuchung genommen werden soll, so wäre es jedenfalls zweckmässiger, dass die Behörde selbst einen Theil des Corpus delicti für eine zweite Untersuchung aufbewahrt, als dass sie sich den Rest wieder von dem Chemiker zurückstellen lässt, weil die Verwahrung unter der unmittelbaren Aufsicht des Richters mehr Bürgschaften bietet, als wenn dieselbe einer Privatperson überlassen bleibt.

§. 18.

Der Instruction zufolge soll nicht bloss die Qualität, sondern auch die Quantität des Giftes bestimmt werden, so wie überhaupt sehr häufig von Seite des Gerichtes oder der Rechtsanwälté die Mengenbestimmung der Stoffe, welche durch die chemische Analyse nachzuweisen sind, gefordert wird. Solche Forderungen lassen sich jedoch viel leichter stellen, als ihnen entsprochen werden kann, und häufig dürfte insbesondere bei Vergiftungsfällen die quantitative Bestimmung des Giftes die Rechtsfrage vielmehr verwickeln als aufklären. Hätten die Juristen eine klare Vorstellung von dem, was der Chemiker quantitative Bestimmung nennt, sie würden Angesichts der Sachverständigen, welche zur gerichtlichen Untersuchung gewöhnlich berufen werden, die Lust verlieren, eine solche zu fordern. Die Gewichtsbestimmungen der chemischen Verbindungen lassen sich nicht auf Apothekerwagen machen, und Wagen, welche zu solchen Untersuchungen geeignet sind, stehen im Preise zu hoch, als dass der Gerichtschemiker verhalten werden könnte, sie auf seine Kosten anzuschaffen. Ferner wird zur Ausführung quantitativer chemischer Analysen eine umfassende Kenntniss im Gebiete der Chemie und eine Uebung und Fertigkeit in feineren chemischen Arbeiten erfordert, wie man sie nur bei jenen antreffen kann, die sich mit wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen beschäftigen. Nur in sehr seltenen Fällen wird der eine oder der andere technische Chemiker dazu befähigt sein. Diese Schwierigkeiten sind indess bloss äussere und mehr weniger leicht zu beseitigen, an sie reihen sich aber innere, welchen sich nicht begegnen lässt.

Eine quantitative chemische Analyse hat nur dann einen Werth, wenn man entweder die ganze Masse des Körpers, dessen einer oder mehrere Bestandtheile bestimmt werden sollen, der Analyse unterwerfen kann, oder wenn der zu untersuchende Körper durch mechanische Zertheilung sich in ein so feines Pulver verwandeln lässt, dass es wahrscheinlich wird, dass die in der Substanz enthaltenen Stoffe vollkommen gleichmässig vertheilt sind. Nur bei homogenen Flüssigkeiten kann aus der quantitativen Analyse eines Theiles derselben, ihre Zusammensetzung im Allgemeinen und die Menge der einzelnen in ihr aufgelösten Stoffe bestimmt werden. Flüssigkeiten sind aber nur seltener Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen, meistens sind es feste oder breiartige Stoffe, die sich durch mechanische Verkleinerung nicht in ein homogenes Ganzes verwandeln lassen.

Da nun die Untersuchung eines Theiles des ungleichartigen Gemenges kein wahres Bild von der Zusammensetzung des Ganzen gibt, das Ganze aber bei einer einzigen Untersuchung nicht verbraucht werden darf, weil es alsdann bei etwaigem Misslingen oder bei neu erhobenen Anständen an Materiale fehlte, um die Untersuchung fortzusetzen oder nach einer anderen Richtung aufzunehmen, so ergibt sich für sehr viele Fälle das Unausführbare quantitativer Bestimmungen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen. Uebrigens schliessen sich auch hiemit noch nicht alle Bedenken gegen die Zulässigkeit quantitativer chemischer Analysen für forensische Zwecke ab. Bei Vergiftungen insbesondere, wo man nach der Menge des gefundenen Giftes fragt, kann diese Frage, falls ihr ein besonderes Gewicht eingeräumt wird, die wahre Ermittlung des Thatbestandes sehr gefährden. Erbrechen und

Diarrhöe oder beides zugleich tritt als eines der ersten Symptome bei fast allen Vergiftungen ein. Dadurch werden unbestimmbare Quantitäten des genommenen Giftes entfernt. Unbestimmbare, weil die entleerten Massen nicht mit jener Sorgfalt gesammelt werden, wie sie behufs quantitativer Bestimmungen zu sammeln wären. Durch die Thätigkeit der resorbirenden Gefässe gelangen die Gifte aus dem Darmcanal ins Blut, und mit diesem in alle Organe des Körpers; wie viel Gift in die einzelnen Organe sich abgelagert habe, lässt sich nicht einmal durch eine approximative Schätzung angeben. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass die Menge des Giftes dem Blureichthum der Organe proportional ist, aber damit ist noch immer kein Anhaltspunct für die Beurtheilung bei speciellen Fällen gewonnen, und auch die Annahme, dass blutreiche Organe vorzüglich die Depots für giftige Substanzen abgeben, fusst mehr auf theoretischen Abstractionen, als auf praktischen Versuchen. Unwahr ist es, dass manche Gewebe des Körpers, insbesondere die Leber, die Milz, die Nieren, die Gifte zu localisiren vermögen, andere Körperparthien dagegen diese Localisation nicht gestatten. Verfasser fand in den Gefässmuskeln mit arseniger Säure vergifteter Thiere ebenso, wie im Gehirne, in den Lungen, im Herz u. s. w. Arsen. Es lässt sich also auch nicht bestimmen, welche Organe ganz besonders auf den Gehalt der giftigen Substanz geprüft werden sollen, noch weniger aus der in dem einen Organe gefundenen Menge des Giftes ein Schluss auf die im Körper überhaupt enthaltene Quantität ziehen, weil hiefür alle Grundlagen zur Berechnung fehlen. Endlich wird durch die excernirenden Organe, insbesondere durch die Harnwerkzeuge, schon nach kurzer Zeit das Gift wieder aus dem Körper geschafft. Dadurch entziehen sich ebenfalls nicht unbedeutende Mengen der Gewichtsbestimmung, wenn nicht von vorne herein, was wohl nie geschehen dürfte, darauf Bedacht genommen und mit der grössten Sorgfalt alle Excrete aufgesammelt und verwahrt wurden. Zu erwähnen ist noch, dass manche, insbesondere organische Substanzen, mehr oder minder rasch zersetzt werden, und sich dadurch nicht bloss der quantitativen, sondern selbst der qualitativen Ausmittlung entziehen, ungeachtet sie lethale Wirkungen hervorbrachten.

Der wichtigste Umstand aber, durch welchen der Werth quantitativer chemischer Analysen für forensische Zwecke bei Vergiftungen fast immer in Frage gestellt wird, ist der, dass sich bei keinem Gifte die todbringende Dosis ermitteln oder feststellen lässt, da die Wirkung fast aller durch eine Menge von Nebenumständen modificirt wird, diese Nebenumstände aber als meist rein zufällige ausserhalb jeder Berechnung liegen. So z. B. bedingt schon die Aggregatform, in welcher das Gift in den Organismus gelangt, sowohl die Intensität als auch die Qualität der Wirkung. Wenige Athemzüge von Arsenwasserstoffgas bewirken unter fürchterlichen Erscheinungen den Tod, und die Vergiftung wäre durch die chemische Untersuchung in diesem Falle gar nicht auszumitteln. In flüssiger Form wirken im Allgemeinen die Gifte am schnellsten, aber bei ungesäuerter Anwendung von Gegenmitteln wird gerade durch diese Form die Umwandlung des Giftes in eine dem Organismus unschädliche oder minder gefährliche Verbindung begünstigt. Größere Stückchen arseniger Säure wirken viel langsamer als eine wässrige, und diese langsamer als eine alkalische Lösung; dagegen bleibt die Säure in pulveriger Form an den Falten und Zotten der Magen- und Darmschleimhaut haften, und entzieht sich, vom Schleime bedeckt, und wegen ihrer geringeren Löslichkeit, der sonst kräftigen Gegenwirkung des Eisenoxydes. Gelangt das Gift in den leeren Magen, so wirken schon kleinere Mengen energischer als grössere Quantitäten, die bei vollem Magen genommen wurden. Sogar die eben genossene Nahrung kann die Wirkung des Giftes in hohem Grade modificiren. Z. B. eiweissreiche Nahrungsstoffe machen fast alle Metallgifte weniger schädlich; stärker saure Speisen können sogar die furchtbaren Wirkungen der

Blausäure schwächen, da sie deren Zersetzung in zwei unschädlichere Substanzen, in Ameisensäure und Ammoniak, befördern. Gar nicht berechenbar, aber von nicht geringerer Wichtigkeit sind die Individualitätsverhältnisse. Mancher Organismus unterliegt schon bei scheinbar geringfügigen Störungen. Endlich modificirt die Art der Application sowohl die Schnelligkeit als auch die Qualität der Wirkung. Die Schleimhaut der Bronchien und nicht stark blutende Wunden resorbiren die Gifte mit einer Schnelligkeit, als ob dieselben unmittelbar in die Venen gebracht worden wären. Manche Pflanzengifte tödten, auf eine Wunde gebracht, in sehr geringer Gabe, während der Magen eine grössere Menge derselben ohne Nachtheil verträgt.

Vor der Hand mögen diese Andeutungen zur Beurtheilung über die Zulässigkeit quantitativer Bestimmungen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen genügen. Bei den einzelnen Stoffen ist genug Gelegenheit geboten, alles nachzutragen, was noch diesen Bemerkungen als Commentar dienen könnte. Richter und Anwälte dürften im Vorstehenden Anhaltspuncte genug finden, um entscheiden zu können, in welchen Fällen die Gewichtsbestimmung der chemisch ausgemittelten Stoffe für die Herstellung des Thatbestandes entbehrlich, wünschenswerth, nothwendig oder unerlässlich, oder ob dieselbe überhaupt als nicht beweisend bei der Untersuchung wegzulassen sei.

§. 19.

Der Chemiker hat die Stoffe, welche ihm von den Behörden zur Analyse übergeben werden, genau nach der Richtung zu untersuchen, nach welcher der Zweck, wesshalb die Untersuchung angeordnet wurde, am sichersten erreicht wird. Es ist desshalb die Aufgabe der Behörden, dem Chemiker diesen Zweck bestimmt und deutlich anzugeben. Dieses geschieht gewöhnlich in der Form von Fragen, zu deren Beantwortung die chemische Analyse die Grundlage liefern soll. Es lässt sich nicht läugnen, dass die Fragestellung über Fälle, die nur durch eine gewisse Summe specieller Kenntnisse nach ihren Ursachen und Wirkungen richtig erkannt werden können, oft für Jenem mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, welchem die betreffenden Fachkenntnisse fehlen, und die Leistungsfähigkeit der einzelnen Wissenschaften unbekannt ist. In dieser Hinsicht kommt dem Rechtsanwalte so wie dem Untersuchungsrichter eine allgemeine Kenntniss jener Gebiete des menschlichen Wissens sehr vortheilhaft zu statten, welche er bei Aufklärung verwickelter und zweifelhafter Rechtsfälle am häufigsten zu Hilfe ziehen muss. Ebenso vortheilhaft ist die Kenntniss der Gesetze dem untersuchenden Gerichtsarzt und Chemiker. Durch sie unterstützt wird er selbst bei einer chaotischen Textirung der Fragen sich zurechtfinden, weil er dann weiss, welchen Puncten in den gegebenen Fällen die richterliche Erhebung ihr vorzüglichstes Augenmerk zuzuwenden habe.

§. 20.

Sehr leicht kann es sich ereignen, dass die chemische Untersuchung ganz andere Substanzen ausmittelt als die, nach welchen der Richter gefragt hat. Es versteht sich wohl von selbst, dass in Fällen, wo die chemische Analyse einen ganz anderen Thatbestand heraussstellt, mit der grössten Umsicht vorgegangen werden müsse, damit die Vertreter des Rechtes die klare Einsicht gewinnen, wie der supponirte Thatbestand durch den wirklichen berichtet und erklärt werden könne.

Dieser Aufgabe wird der Chemiker nur dann genügen, wenn er von dem vorliegenden Falle eine genaue Detailkenntniss hat. Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, dass dem Sachverständigen die Untersuchungsacten vollständig mitgetheilt werden müssen. Die oben citirte Instruction für Aerzte enthält §. 94 auch wirklich die Vorschrift, dass bei Vergiftungsfällen der behandelnde Arzt eine genaue Krankengeschichte, und

vorzüglich die Angabe aller gereichten Arzneimittel einzuliefern habe, und dass die Gerichtsbehörde alle Aufschlüsse, die sie entweder durch die eigene Aussage des Vergifteten oder durch Zeugenaussagen und Verhörprotocolle erhalten hat, dem Gerichts- arzte mittheilen soll. Diese Einsicht in die Acten darf dem untersuchenden Chemiker nicht verweigert werden, will man anders die Resultate seiner Analyse zur wahrheits- treuen Erhebung des Thatbestandes benützen. Ein Beispiel möge dem Gesagten als Er- läuterung dienen. Es ist Jemand an Vergiftungsercheinungen erkrankt, der herbeige- rufene Arzt vermuthet eine Arsenvergiftung und ordinirt als Antidot Eisenoxydhydrat. Der Kranke genest; die durch Erbrechen und Stuhlgang entleerten Massen werden, so wie der Ueberrest der verdächtigen Speise, an das Gericht abgeliefert, welches deren chemische Untersuchung veranlasst. In den Speisen finden sich nicht unbedeutende Mengen von schwefelsauren und salzsauren Salzen nebst Kieselerde; die entleerten Massen ze- gen sich, wiewohl schwach arsenhaltig. Das Gericht hat mittlerweile auch den Thäter ausgemittelt, der angibt, der Speise des Erkrankten Glasgalle zugesetzt zu haben. Of- fenbar wird nach Durchsicht der Acten der Chemiker diesen Fall leichter aufzuklären im Stande sein als der Arzt. Er wird erinnern, dass das Eisenoxydhydrat bei schlech- ter Bereitung arsenhaltig sein könne, und dass die aufgefundenen Spuren Arsen von dem Anditot kommen dürften. Dessen Untersuchung wird die Vermuthung rechtferti- gen oder entkräften, und dadurch den Thatbestand ins richtige Licht stellen.

Die Einsicht in die Acten ist für den Chemiker auch desshalb nothwendig, weil er aus demselben die nöthigen Aufschlüsse erhält, die ihn bei seiner Untersuchung leiten können, und sonach den Gang derselben bestimmen. Erwarten, dass ohne weitere An- deutungen der Chemiker im Stande sei, von jedem übergebenen Körper dessen Bestand- theile auszumitteln, heisst, die Leistungsfähigkeit der Chemie für forensische Zwecke weit überschätzen. Wenn es auch gelingt, ohne besondere Information, bloss mit Hilfe eines guten systematischen Ganges die mineralischen Bestandtheile einer Substanz zu entdecken, so bleibt doch der Nachweis der organischen Verbindungen lückenhaft. Für eine grosse Zahl organischer Körper fehlen die qualitativen Erkennungsmittel, oft ist selbst die Elementaranalyse einer Substanz zu deren Entdeckung nicht ausreichend, und eine Atomgewichtsbestimmung nicht ausführbar. Bei der Analyse von Mineralkörpern kommen dem Chemiker gewisse allgemeine Reagentien sehr zu statten, weil er durch dieselben im Stande ist, sämtliche anorganische Stoffe nach bestimmten Grup- pen zu sondern, und dadurch die Untersuchung zu vereinfachen. Die Analyse organi- scher Stoffe entbehrt dieses Vortheils, und desshalb bleibt sie häufig der Frage: welche Bestandtheile enthält die übergebene Substanz? die Antwort schuldig. Nur wenn dem Chemiker durch anderweitige Erhebungen bestimmte Andeutungen über die wahr- scheinliche Gegenwart gewisser Stoffe gegeben sind, kann es ihm gelingen, den facti- schen Nachweis derselben zu liefern. Ohne solchen Andeutungen aber, welche er bei gerichtlichen Untersuchungen nur aus den mitgetheilten Acten erhält, dürfte seine Ana- lyse in vielen Fällen zu keinem positiven Ergebnisse führen.

Allgemeine Anleitung zur Vornahme gerichtlich chemischer Untersuchungen.

§. 21.

Die forensischen Arbeiten des Chemikers sind fast durchaus analytischer Art. Das Gericht will nämlich entweder erfahren, ob in der zu untersuchenden Substanz ein näher bezeichneter Stoff wirklich enthalten sei, oder ob die an einem Gegenstande erzeugten Veränderungen durch die chemische Action eines genannten Körpers hervorgebracht werden konnte. Die erstere Frage wird durch die chemische Analyse erledigt, die zweite findet wohl zunächst ihre Beantwortung durch die Erörterung der chemischen Eigenschaften und Wirkungen des Stoffes, der die Veranlassung zur Frage gab; gewöhnlich wird aber zugleich auch der Nachweis von der Gegenwart der Substanz geliefert, der die bezeichneten Wirkungen zugeschrieben werden, was gleichfalls nur durch analytische Untersuchungen möglich ist.

Bereits §. 9 wurde angedeutet, dass die gerichtlich chemischen Untersuchungen ganz nach den Grundsätzen der qualitativen oder quantitativen chemischen Analyse vorzunehmen sind, und dass nur zuweilen in den Formbestimmungen der Körper Abweichungen Statt finden. Eine allgemeine Anleitung zur Vornahme forensischer Untersuchungen wird demnach entweder alle Regeln, welche für die chemische Analyse im Allgemeinen Geltung haben, wiedergeben oder auf dieselben verweisen müssen. Letzteres erscheint den Gränzen dieses Buches angemessener, und indem Rosé's Handbuch der analytischen Chemie 1851 und Fresenius Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse namhaft gemacht werden, sollen im Nachfolgenden zunächst nur jene Operationen ausführlichere Besprechung finden, welche bei gerichtlich-chemischen Analysen häufiger als bei andern derartigen Untersuchungen in Anwendung kommen.

In den meisten Fällen, in welchen das Gericht chemische Untersuchungen veranlasst, ist dasselbe durch die gepflogenen Erhebungen auch im Stande, jene Stoffe namhaft zu machen, welche durch den Chemiker ausgemittelt werden sollen, und nur in selteneren Fällen verlangen die Behörden umfassendere analytische Untersuchungen. In so ferne ist auch meistens die forensisch-chemische Analyse sehr einfach. Die bei weiten grössten Schwierigkeiten, mit welchen der Gerichts-Chemiker zu kämpfen hat, liegen meistens nur in der oft massenhaften Beimengung fremder Stoffe, durch welche die nachzuweisende Substanz eben sowohl dem Auge, als den Reagentien des Chemikers entzogen wird. Die Isolirung der fraglichen Substanz von jenen heterogenen Beimengungen, welche die Anwendung der Reagentien nicht gestatten, ist in den meisten Fällen der Angelpunkt, um den sich das Gelingen der ganzen Untersuchung dreht.

§. 22.

Die Operationen, durch welche die chemische Untersuchung von Substanzen ausgeführt wird, lassen sich in vorbereitende, in einleitende und in eigentlich analytische unterscheiden.

Die vorbereitenden Operationen haben zum Zwecke, die zu analysirenden Körper in solche Zustände überzuführen, in welchen sie die Anwendung von chemischen Reagentien gestatten, und diesen zugänglich werden.

Die einleitenden Operationen mitteln durch allgemeine Versuche die kürzeste und zuverlässigste Methode für die eigentliche Analyse aus. Sie finden vorzüglich in Fällen ihre Anwendung, in welchen die Bestandtheile des zu untersuchenden Körpers

unbekannt sind, und in welchen von Seite des Gerichtes bloss die Gegenwart einiger Stoffe vermuthungsweise angedeutet wird.

Die eigentlich analytischen Operationen bestehen in der Anwendung jener Reagentien, durch welche die Körper von einander getrennt und in so charakteristische Verbindungen übergeführt werden, dass man dieselben von allen ähnlichen deutlich und bestimmt unterscheiden kann.

Vorbereitende Operationen.

§. 23.

Unter den vorbereitenden Operationen, welche bei forensisch-chemischen Untersuchungen am häufigsten in Anwendung kommen, ist die möglichste mechanische Trennung der zu analysirenden Substanz in einzelne Bestandtheile zu zählen. Während bei der Analyse von Mineralkörpern gerade die feinste Zertheilung und innigste Mischung eine unerlässliche Bedingung des Gelingens ist, muss der Chemiker bei forensischen Untersuchungen sehr häufig gerade das Gegentheil anstreben. Seine Aufgabe ist gewöhnlich nicht die Zusammensetzung einer Substanz auszumitteln, sondern bloss den Nachweis von der Gegenwart irgend eines Stoffes in einer grossen Masse heterogener Substanzen zu liefern. Letztere möglichst von dem eigentlichen *Corpus delicti* zu trennen muss daher sein erstes Bestreben sein. Er beginnt darum seine Arbeit mit der genauesten Besichtigung der zu untersuchenden Stoffe. Gestattet es deren Natur, so breite man dieselben in einer reinen Glas- oder Porzellanasse aus, zertheile sie mit einer reinen Spatel oder einem Glasstabe, und suche die möglichste mechanische Trennung zu bewirken. Zeigen sich irgend welche durch Form, Farbe etc., verschiedene Körper, so sondere man dieselben von den übrigen Stoffen ab. Finden sich gut conservirte Pflanzenstoffe, Blätter, Samen, Wurzeln etc., so müssten sie aufgelesen und in passenden Gefässen ans Gericht abgeliefert werden, damit dieses deren Untersuchung nach ihren naturhistorischen Kennzeichen veranlasse, wodurch zuweilen bestimmtere Aufschlüsse als durch die chemische Analyse erzielt werden können.

Gleichzeitig bei dieser Besichtigung beachte man die Farbe, den Geruch, wo es angeht den Geschmack und immer die chemische Reaction auf Pflanzenfarben, weil dadurch für die weiteren Operationen nicht zu vernachlässigende Anhaltspuncte gewonnen werden.

Hierauf übergiese man die Substanz, wenn es anders ihre Beschaffenheit gestattet, mit Wasser, und rühre die Masse gut durcheinander. Setzt sich in der Ruhe ein specifisch schwerer Bodensatz ab, so werde er sorgfältig gesammelt, um für sich weiter geprüft zu werden. Gleiches gilt für die im Wasser ungelösten Stoffe, welche man durch Filtration von der wässrigen Lösung trennt, die man gleichfalls für weitere Untersuchungen, wenn sie nöthig werden sollten, aufbewahrt.

§. 24.

Je mehr durch diese einfachen Manipulationen die heterogenen Stoffe von einander geschieden werden, desto einfacher gestaltet sich die eigentliche Analyse. Gelingt es nicht, durch einfache Handscheidung die zu untersuchenden Massen zu trennen, so muss besonders in jenen Fällen, in welchen aus Mangel bestimmter Erhebungen das Gericht eine allgemeine Untersuchung der verdächtigen Stoffe fordert, durch andere Hilfsmittel eine möglichste Trennung des Gemenges versucht werden. Zweckmässig verfährt man auf folgende Art:

Hat man sich durch einige Versuche überzeugt, dass in der zu untersuchenden Masse keine stärkere Säure und kein Alkali im freien Zustande vorhanden sei, welche unter Mitwirkung der Wärme eine Zersetzung der Masse veranlassen würden, so unterwerfe man einen Theil derselben nach Zusatz von etwas Wasser der Destillation. Zweckmässig ist es, diese im Wasserbade vorzunehmen, um etwa leichter flüchtige Substanzen, z. B. Blausäure, mehr isolirt zu erhalten. Führt der Verdacht auf etwa flüchtige Alkaloide, so gebe man, nachdem einige Zeit aus dem Wasserbade destillirt wurde, ohne ein *Corpus delicti* im Destillate zu erhalten, zur Substanz etwas kohlsaures Natron und destillire bei mehr erhöhter Wärme von neuem. Das erhaltene Destillat prüfe man auf seine vielleicht alkalische Reaction, und bewahre es zur weiteren Untersuchung wohlverschlossen auf. Der Retortenrückstand kann noch zur Aufsuchung von Metallstoffen auf bald anzugebende Art verwendet werden. Eine andere Parthie der zu untersuchenden Masse kocht man mit Wasser aus, die filtrirte Lösung dampfe man im Wasserbade zur Trockene ein und ziehe sie auf einander folgend mit Aether und Alkohol aus, um die Stoffe, welche etwa von dem einen oder von dem andern der genannten Lösungsmittel aufgenommen werden, von dem Uebrigen zu sondern. Auch die ursprüngliche Masse, welche mit Wasser ausgekocht wurde, kann darauf noch mit kochendem Alkohol behandelt werden, um die etwa in Weingeist löslichen Substanzen zu extrahiren. Sucht man durch irgend welche Indicien veranlasst nach Pflanzenbasen, so ist es zweckmässig, die eben genannten Lösungsmittel mit Essigsäure oder Salzsäure schwach anzusäuern. Durch diese Behandlungsweise kann man sicher sein, jedenfalls alle organischen Verbindungen und auch viele anorganische Stoffe in dem einen oder dem anderen Lösungsmittel, oder im Destillate zu haben.

§. 25.

Häufig werden von Seite des Gerichtes organische Substanzen, z. B. Cadavertheile, Esswaaren, erbrochene oder durch den Stuhl entleerte Massen u. dgl. zur chemischen Analyse übergeben. Sollen in solchen Körpern Mineralstoffe nachgewiesen werden, so gelingt dieses nur dann, wenn letztere von ersteren entweder durch Destillation oder Sublimation, oder durch bestimmte Lösungsmittel, oder durch die Electrolyse getrennt werden. Kann oder will man diese Hilfsmittel nicht anwenden, so bleibt nichts übrig, als die organische Substanz zuerst zu zersetzen, und auf diese Weise die Mineralstoffe ihren Reagentien zugänglich zu machen.

Die Zersetzung der organischen Substanzen findet bei forensisch-chemischen Untersuchungen sehr häufige Anwendung, und es sind sehr verschiedene Methoden empfohlen worden, sie zu bewerkstelligen. Die am häufigsten in Gebrauch kommenden sind folgende:

1. Man verkohlt die getrocknete organische Substanz in einem reinen Porzellantiegel, zieht die Kohle mit Wasser oder mit verdünnter Salpetersäure aus, äschert dann die Kohle vollkommen ein und prüft darauf sowohl die Lösung als auch den Aschenrückstand. Bei diesem Verfahren hat man besonders darauf sein Augenmerk zu richten, dass es nicht bei Substanzen in Anwendung komme, welche in höherer Temperatur durch die organischen Substanzen zersetzt oder unzersetzt flüchtig sind, z. B. beim Nachweis von Arsen, von Quecksilber oder Zinkpräparaten. Enthielte die zu untersuchende Masse Chlorverbindungen, so könnte durch Bildung und Verflüchtigung von Chlormetallen, z. B. von Chlorblei, beträchtlicher Verlust entstehen. Jedenfalls ist es anzuempfehlen, vor der Verkohlung die Substanz durch Auskochen mit Wasser von allen löslichen Stoffen zu befreien.

2. Häufig zerstört man die organische Substanz durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure. Man erhält hierbei nie eine helle, sondern stets nur eine tief dunkelbraun oder schwarz gefärbte Lösung; treibt man die Temperatur höher, so entwickelt sich schweflige Säure, und es tritt eine Verkohlung der organischen Substanz ein, die in eine kleinbröcklige Masse zerfällt. Dieses insbesondere von französischen Chemikern beliebte Verfahren kann in manchen Fällen sehr bedeutende Irrthümer veranlassen. Wird z. B. die Schwefelsäure zur Zerstörung arsenhaltender Stoffe verwendet, und sind in der Substanz gleichzeitig Chlorverbindungen enthalten, so geht sehr leicht das Arsen als Chlorarsen verloren. Enthält die Lösung schweflige Säure, die nicht durch Zusatz von Wasser und Erwärmen entfernt wurde, so eignet sie sich schlecht zur Behandlung mit Schwefelwasserstoff, der zur Fällung der Metalle eingeleitet wird, weil die schweflige Säure das Fällungsmittel unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

3. Eine vollständigere Zersetzung der organischen Substanz wird durch ein Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure erzielt. Bei diesem Verfahren müssen jedoch Gefässe von etwas grösseren Dimensionen genommen werden, weil häufig die Zerstörung der Substanz unter starker Schaumbildung erfolgt, und schon dadurch leicht ein beträchtlicher Theil des Inhaltes aus dem Gefässe überfließen könnte. Nur bei erhöhter Temperatur erfolgt jedoch eine vollkommene Zersetzung. Anfangs tritt die organische Substanz mit Untersalpetersäure in Verbindung, diese Verbindung wird aber unter der Mitwirkung der Wärme von der Schwefelsäure wieder zersetzt, indem sich die abgeschiedene Untersalpetersäure in der zähflüssigen Masse mühsam Bahn bricht, treibt sie den Inhalt des Gefässes zu einem klebrigen Schaume auf. Durch Zusatz von Wasser kann man sich die Operation erleichtern. Das Kochen der Flüssigkeit muss jedoch so lange fortgesetzt werden, als noch rothe Dämpfe entweichen, weil sonst die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes vereitelt würde.

4. Rasch und weit vollständiger erfolgt die Zersetzung der organischen Substanz bei gelindem Erwärmen derselben mit Salpetersäure, der man kleine Portionen chlorsaures Kali zugesetzt hat. Nur sehr fettreiche Substanzen widerstehen theilweise dieser sehr energischen Oxydation. Die dabei erhaltene Lösung ist meistens klar, schwach gelb gefärbt; enthielt die Masse viel Fett, so scheidet sich dasselbe nach Zusatz von Wasser auf der Oberfläche der Flüssigkeit, seltener als specifisch schwerer am Boden des Gefässes ab. Soll die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so muss man sie entweder mit Wasser verdünnen, oder wenn keine Verflüchtigung von Stoffen zu besorgen steht, zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure eindampfen, jedenfalls früher gelinde erwärmen.

5. Sehr häufig wird die Zersetzung der organischen Stoffe auf folgende Art bewerkstelliget. Man mengt die Masse, fein zerschnitten, wenn sie nicht schon breiartig ist, gut durcheinander, bringt sie in eine Porzellanschale oder in ein grosses Becherglas, und übergiesst sie mit ihrem gleichen Gewichte mässig starker Salzsäure, so dass sie einen dünnflüssigen Brei bildet. Man erwärmt hierauf das Ganze sehr gelinde und setzt in kurzen Zwischenräumen chlorsaures Kali in kleinen Mengen, etwa jedesmal eine halbe Drachme, unter Umrühren zu, bis die Masse in eine filtrirbare Flüssigkeit verwandelt ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt, oder wenn die feste Masse zu viel war und nicht alles aufgelöst wurde, durch ein reines leinenes Tuch geseiht, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirt; das Waschwasser dampft man ein und setzt es dann zur filtrirten Flüssigkeit. Diese Operation ist durch die nicht unbeträchtliche Menge Chlor, welche dabei frei wird, oft für den, der sie vornimmt, sehr belästigend; die organische Masse wird dabei nie so vollkommen

zerstört, dass sie nicht bei der nachfolgenden Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ansehnliche Quantitäten organischer Verbindungen gleichzeitig mit dem Schwefel abscheidet, wodurch eine wiederholte Oxydation des Schwefelniederschlages und neue Fällungen nöthig werden. Nicht anwendbar ist diese Methode bei Untersuchungen auf Metalle, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden, z. B. Silber, Blei, Quecksilberoxydul, und fehlerhaft kann sie werden, wenn flüchtige Chlorverbindungen entstehen, und dabei die Temperatur bis zur Siedhitze oder gar darüber gesteigert wird. Die Flüssigkeit muss, bevor sie zu weiteren Reactionen verwendet wird, durch mässiges Erwärmen von Chlor befreit werden.

6. Um filtrirbare Flüssigkeiten zu erhalten, welche die Entdeckung der Mineralstoffe möglich machen, empfiehlt Wöhler die Anwendung des Chlorgases zur Zerstörung der organischen Substanz. Man löst zu diesem Zwecke die organischen Stoffe in der kleinsten nöthigen Menge concentrirter Kalilauge auf, säuert die Lösung mit Salzsäure an und leitet anhaltend gewaschenes Chlorgas ein; gestattet es die Beschaffenheit der organischen Substanz, so kann man sie directe der Einwirkung des Chlors ohne vorgängige Lösung unterwerfen. Man erhält gewöhnlich eine klare Flüssigkeit, in welcher die organische Substanz ziemlich vollständig gelöst ist. Diese Methode dürfte unter allen andern den Vorzug verdienen; denn weil dabei keine höhere Temperatur in Anwendung kommt, so wird die Gefahr, manche Stoffe durch Verflüchtigung zu verlieren, vollkommen beseitiget.

7. Selten nur dürfte die Oxydation der organischen Stoffe durch Verpuffen derselben mit salpetersaurem Kali nöthig werden. Hielte man sie in besonderen Fällen für zweckmässiger, als die bisher angewandten Zerstörungsmittel, so würde man auf folgende Art die sichersten Resultate erhalten. Man verwandelt die Masse durch Digestion mit Salpetersäure in einen gleichartigen Brei, übersättigt darauf mit Kali, fügt dann noch krystallisirten Salpeter hinzu, ungefähr so viel, dass sein Gewicht dem der organischen Masse gleichkomme, und dampft dann zur Trockenheit ab. Von der getrockneten Masse trägt man kleine Portionen in einen schwach rothglühenden hessischen Tiegel, und bringt in demselben das Gemenge zum ruhigen Schmelzen. Die geschmolzene Masse löst man in der kleinsten erforderlichen Menge kochenden Wassers, und zersetzt die bei der Verpuffung gebildeten kohlsauren und salpetersauren Salze durch Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen. Die etwa vorhandenen Metalloxyde erhält man meist aus dem von Wasser ungelöst gebliebenen Rückstande nur einige, z. B. Arsen, Antimon, finden sich in der wässerigen Lösung. Bei dieser Operation ist es wichtig, die richtige Menge Salpeter zu treffen, nimmt man zu wenig, so kann durch die kohlige Masse die Reduction des Metalls und dadurch, falls es flüchtig ist, Verlust entstehen, nimmt man zu viel, so wird die weitere Behandlung der Masse schwieriger. Enthielt die organische Substanz Chlormetalle, so können bei der Zersetzung mit Schwefelsäure, welche zur Entfernung der salpetrigen und Salpetersäure nöthig ist, leicht Chlormetalle, z. B. Chlorarsen und Chlorantimon, verflüchtigt werden.

Einleitende Prüfung.

§. 20.

Eine einleitende Prüfung wird bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders in jenen Fällen nothwendig, in welchen das Gericht nicht den einfachen Nachweis irgend welcher namhaft gemachter Stoffe fordert, sondern in welchen es durch die che-

mische Analyse erst die Kenntniss von der Zusammensetzung oder von den näheren Bestandtheilen einer als verdächtig befundenen Substanz zu erhalten hofft.

Die Vorprüfung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen unterscheidet sich in nichts von jener, die bei chemischen Analysen überhaupt Anwendung findet. Es dürfte desshalb genügen, die wesentlichsten Momente kurz hervorzuheben.

§. 27.

Die zu untersuchende Substanz ist entweder im flüssigen oder im festen Zustande vorhanden.

Ist sie flüssig, so ermittelt man vor allem ihr Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Aether, flüchtige Oele, Säure, Alkalien etc. Der Geruch und Geschmack, eine abdestillirte Probe, die Reaction auf Lackmuspapier wird hierüber Aufschluss geben. Ob die aufgelösten Stoffe fix seien, so wie ob dieselben durch höhere Temperatur zersetzt werden, erfährt man durch Verdampfen einer kleinen Probe und Erhitzen des Rückstandes im bedeckten Porzellan- oder Platintiegel. Bemerket man im geglühten Rückstande abgeschiedene Kohle, so ist jedenfalls eine organische Verbindung zugegen.

§. 28.

Ist die Substanz fest, so kann man mehrere Vorversuche vornehmen, durch welche die schätzenswerthesten Aufschlüsse über die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz erhalten werden; in manchen Fällen kann sogar ein solcher Versuch zur genaueren Kenntniss der zu untersuchenden Körper führen.

I. Vor Allem prüft man die Substanz auf ihr Verhalten in der Wärme. Zu diesem Zwecke bringt man eine kleine Probe in eine 3—4 Zoll lange und einige Linien breite an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, und erhitzt sie dann durch die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe; später, nachdem man die Veränderungen bei dieser Temperatur beobachtet hat, durch die Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzug, oder, wenn man im Löthrohrblasen einige Uebung hat, durch die Löthrohrflamme. Hierbei können mehrere Erscheinungen beobachtet werden.

a) Es entweichen brenzliche Oele oder empyreumatisches Wasser, zugleich schwärzt sich der Rückstand von ausgeschiedener Kohle. Damit ist die Anwesenheit organischer Verbindungen nachgewiesen. Reagirt die entweichenden Dämpfe alkalisch, was man leicht erfährt, wenn in die Mündung der Röhre ein angefeuchteter Streifen rothes Lackmuspapier gesteckt wird, so enthält die organische Substanz ganz wahrscheinlich Stickstoff, oder es ist wenigstens eine durch höhere Temperatur zersetzbare Ammoniakverbindung in der zu untersuchenden Substanz enthalten. Aus dem Mangel der eben angeführten Erscheinungen darf man aber noch nicht auf die Abwesenheit organischer Stoffe schliessen, sie könnten ja entweder flüchtiger Natur sein, z. B. Kleesäure, Kampher, oder sich in flüchtige Zersetzungsproducte ohne Hinterlassung von Kohle verwandelt haben.

b) Schmilzt die Probe unter Entwicklung von Wasserdampf, so deutet diese Erscheinung auf Salze, welche Krystallwasser enthalten; entweichen saure Dämpfe, so sind höchst wahrscheinlich saure Salze oder organische Säuren zugegen. In diesem Falle würde die zu untersuchende Substanz jedenfalls feuchtes blaues Lackmuspapier röthen.

c) Die Masse bleibt fest, wird aber während dem Erhitzen gelb, oder verändert überhaupt ihre Farbe. Vorübergehend gelb wird das Zinkoxyd, bleibend gelb färben sich in der Hitze das Bleioxyd und das Wismuthoxyd.

d) Die Substanz verflüchtigt sich ganz oder theilweise, ohne oder unter Ver-

breitung eines eigenthümlichen Geruches. Ein solches Verhalten deutet auf Ammoniak-, Quecksiber- oder auf Arsenverbindungen. Die Ammoniakverbindungen entweichen hiebei, wenn sie leichter flüchtige sind, aus der Glasröhre, oder bilden an dem kälteren Theile des Röhrchens einen kristallinischen farblosen Anflug. Die Quecksilberverbindungen sublimiren entweder unzersetzt, z. B. Calomel und Sublimat, oder zersetzt, z. B. rother Präcipität, und in diesem Falle entdeckt man sie an dem grauen metallischen Anflug, der bei der Berührung mit einem Glasstäbchen zu Quecksilberkügelchen zusammenflieset. Das Arsen bildet entweder, wenn es im metallischen Zustande zugegen war oder abgeschieden wurde, einen stark glänzenden Metallspiegel, oder ein kristallinisches Sublimat, wenn die Substanz arsenige Säure ist oder diese Verbindung enthielt. Zur Unterscheidung der krystallinischen Sublimate führt ein zweiter Versuch; man mengt eine neue Probe der zu analysirenden Substanz mit einem völlig trockenen Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium und erhitzt. Die Ammoniaksalze werden zersetzt und geben Ammoniakgas, die Quecksilberverbindungen entlassen metallisches Quecksilber, die arsenige Säure sublimirt zu Arsen reducirt. Uebrigens kann man schon, nach dem verschiedenen Verhalten, unter welchen die Sublimation der genannten Stoffe auftritt, deren Zusammensetzung mit Wahrscheinlichkeit vermuthen. Der Sublimat schmilzt vor der Verflüchtigung, das Calomel geht so wie die arsenige Säure unmittelbar aus dem starren Zustande in Dampfform über. Das Sublimat von Calomel ist aber anfangs gelb und wird erst beim Erkalten weiss; die arsenige Säure gibt sogleich ein weisses Sublimat. Schwefelquecksilber und Schwefelarsen sublimiren gleichfalls unzersetzt, jenes ist schwarz, nimmt aber, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, eine rothe Farbe an; das Schwefelarsen ist und bleibt gelb, und könnte leicht mit Schwefel verwechselt werden. Aber beim Erhitzen einer neuen Probe mit Cyankalium und Soda tritt als Sublimat metallisches Arsen auf.

Begleitet die Sublimation ein eigenthümlicher Geruch, so kann häufig aus diesem irgend ein Bestandtheil entdeckt werden; z. B. schweflige Säure, ein blassgelbes, bei der Entstehung aber rothbraunes Sublimat würde auf ein Schwefelmetall hindeuten, ein chlorartiger Geruch und violette Dämpfe verrathen das Jod, welches in graphitarigen Blättchen sublimirt.

II. Hat man die Substanz im Glaskölbchen geprüft, so kann man dieselbe in einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche zweckmässig die beigezeichnete Form (Fig. 1) hat, und die man, um einen rascheren Luftzug

Fig. 1.



zu bewirken, mehr weniger geneigt in die Flamme hält, erhitzen. Die zu prüfende Substanz schiebt man mehr an den ausgezogenen Theil des Röhrchens. Hierdurch werden manche Substanzen oxydirt oder auf andere Art zersetzt. Schwefelmetalle entwickeln schweflige Säure, manche Arsenverbindungen geben ein Sublimat von arseniger Säure; Antimonverbindungen, antimonige Säure; Quecksilberverbindungen mit Ausnahme von Calomel und Sublimat, metallisches Quecksilber. Blei kann bei solcher Behandlung bei Gegenwart von Chlorverbindungen als Chlorblei sich verflüchtigen und an den kälteren Stellen des Röhrchens sich wieder verdichten.

III. Eine dritte Reihe von Glühversuchen kann man mit der Substanz auf der Kohle vor dem Löthrohre vornehmen. Man behandelt die Stoffe entweder für sich oder nach Zusatz von Soda, und lässt bald die äussere, bald die innere Löthrohrflamme auf sie wirken; die äussere Flamme bewirkt Oxydationen, und insofern sind die hierbei

zu beobachtenden Veränderungen jenen ähnlich, welche durch das Erhitzen in der offenen Glasröhre hervorgebracht werden. Die innere Flamme bewirkt vorzüglich Reductionsproc esse, durch welche man häufig sehr brauchbare Aufschlüsse erhält.

a) Manche Metalloxyde werden durch die innere Löthrohrflamme reducirt, und dann verflüchtigt, aber da sie in Berührung mit der Luft gekommen, sich sogleich wieder oxydiren, so geben sie auf der Kohle eigenthümliche Beschläge, dabei schmelzen manche reducirte Metalle zu Körnern zusammen. Zusatz von Soda begünstigt oder bedingt diese Reductionen. Arsenverbindungen entwickeln weisse nach Knoblauch riechende Dämpfe; Antimonverbindungen geben ein glänzendes Metallkorn, aus dem lange fort ein weisser Rauch aufsteigt, der sich an der Kohle als weisser krystallinischer Beschlag absetzt, das gleichzeitig gebildete spröde Metallkorn selbst ist mit sehr zarten glänzenden Krystallnadeln bedeckt. Zink gibt einen gelben Beschlag, der nach dem Erkalten weiss wird; Blei und Wismuth bilden braungelbe Beschläge, welche beim Erkalten mehr ins Hellgelbe übergehen; das Bleikorn ist aber weich, dehnbar, das Wismuthkorn spröde.

b) Die Alkalien schmelzen und ziehen sich dann in die Kohle hinein.

c) Die alkalischen Erden (und Zinkoxyd) zeichnen sich durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme aus; sie sind unerschmelzbar.

Manche Substanzen ertheilen der äusseren Löthrohrflamme eigenthümliche Farben, so färben z. B. Natronsalze die Flamme gelb, Strontiansalze geben derselben eine rothe, Arsen, schwächer Antimonverbindungen eine blaue, Kalisalze eine violette, Kupferverbindungen eine grüne Farbe.

§. 39.

Bei festen Substanzen muss ferner noch das Lösungsmittel gesucht werden.

Zu diesem Zwecke übergiesst man die zu prüfende Substanz, wenn sie nicht schon durch ihr metallisches Ansehen ihre Unlöslichkeit in Wasser zu erkennen gibt, mit Wasser in einem Proberöhrchen, und schüttelt das Ganze gut durcheinander. Erfolgt keine vollständige Lösung, so bringe man den Inhalt des Röhrchens zum Kochen. Hat sich auch da noch nicht alles gelöst, so verdampfe man eine filtrirte Probe der wässrigen Flüssigkeit auf dem Platinblech, um zu erfahren, ob die Substanz unlöslich oder schwer löslich sei. Anorganische Substanzen, die sich im Wasser nicht lösen, behandelt man mit Salzsäure auf dieselbe Weise, und wenn sie auch in dieser Säure unlöslich bleiben, mit Königswasser; Verbindungen, welche selbst diesem Lösungsmittel widerstehen, schliesst man durch Zusammenschmelzen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen kohlen-saures Kali und Soda auf; dieser Fall würde bei der Analyse von Schwerspath oder von schwefelsaurem Bleioxyd eintreten. Substanzen, die durch ihr Aussehen sich als Metalle oder als Metallegirungen zu erkennen geben, löst man am zweckmässigsten in Salpetersäure; bloss das Antimon und das Zinn werden von den unedlen Metallen durch diese Säure nicht aufgelöst, sondern nur in Oxyde verwandelt.

Ist man von der Gegenwart organischer Substanzen durch einen Vorversuch belehrt, so kommen nach dem Wasser als Lösungsmittel auch Weingeist und Aether in Anwendung. Pflanzenbasen löst man zweckmässig in Salzsäure oder in Essigsäure hälligem Wasser oder Weingeist auf.

Bei der Prüfung einer Substanz auf ihre Löslichkeit findet häufig ein Umtausch der Bestandtheile Statt, so dass Verbindungen, die in pulveriger Gestalt unter einander gemengt in löslicher Form enthalten sind, beim Behandeln mit Flüssigkeiten durch die Wirkung der doppelten Wahlverwandschaft in unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen übergehen. Sind z. B. in einer trockenen Substanz schwefelsäure, kohlen-saure, phos-

phorsäure Alkalien mit alkalischen Erd- oder schweren Metalloxydsalzen gemengt, so scheiden sich, indem die Basen ihre Säuren austauschen, in Wasser unlösliche Verbindungen ab; Kleesäure und Kalksalze trocken zusammengemengt, würden beim Behandeln mit Wasser unlöslichen kleesäuren Kalk abscheiden. Viele organische Basen, die für sich in Wasser schwer oder unlöslich sind, werden aus ihren in Wasser löslichen Verbindungen mit Säuren, durch kohlen-säure oder Aetzkalkalien gefällt. Es ist daher sehr anzuermpfehlen, sich die Lösungsverhältnisse der Salze sowohl bei der Vorprüfung, als bei der nachfolgenden Untersuchung stets gegenwärtig zu halten, und den in Wasser gelösten Rückstand einer aufmerksamen Untersuchung zu unterziehen, um den durch die Analyse gewonnenen Resultaten ihre wahre Deutung zu geben.

Eigentliche Untersuchung.

§. 30.

Sind durch die eben angegebenen vorbereitenden Operationen die Substanzen in Zustände gebracht, in welchen sie den Reagentien zugänglich werden, oder in welchen sie deren Anwendung gestatten, und hat man durch die einleitende Prüfung jene Aufschlüsse erhalten, welche den Chemiker in die Lage versetzen, die vortheilhafteste Methode für die Untersuchung der gegebenen Substanz zu bestimmen, so geht man zur eigentlichen Untersuchung über, die in forensischen Fällen immer mit der Darstellung der als *Corpus delicti* aufgefundenen Substanz schliessen soll. In so ferne unterscheidet sich die gerichtlich-chemische Untersuchung von der gewöhnlichen qualitativen Analyse, bei welcher der Nachweis eines Stoffes durch seine charakteristischen Reagentien genügt.

Wenn im Nachfolgenden ein allgemeines Schema gegeben wird, nach welchem bei einer chemischen Analyse im Allgemeinen vorzugehen sei, so soll damit nicht die Meinung hervorgerufen werden, dass nach diesem Schema immer bei forensischen Untersuchungen vorgegangen werden müsse, oder dass in jedem Falle durch das genaue Einhalten dieses systematischen Ganges das Resultat der Analyse gesichert wäre. Es sollen damit bloss Anhaltspuncte geboten werden, aus welchen der Gerichts-Chemiker so viel oder so wenig bei jedem concreten Falle herausnehmen möge, als er eben nöthig findet, und zugleich soll er darin Andeutungen finden, unter welchen Modalitäten die Reactionen auf bestimmte Gruppen chemischer Elemente und deren Verbindungen anzuwenden sind.

Soll bloss der Nachweis einer gewissen, vom Gerichte namhaft gemachten Substanz geliefert werden, so versteht es sich wohl von selbst, dass man die zur Analyse vorbereitete Lösung nur mit jenen Reagentien prüft, durch welche diese Substanz entdeckt und dargestellt werden kann. Lautet dagegen die Frage des Gerichtes unbestimmt und deutet sie bloss vermuthungsweise auf einen oder mehrere Körper hin, so muss auch die Untersuchung mehr allgemein gehalten werden. Denkbar, wenngleich *invari* äusserst selten vorkommend, dürfte der Fall sein, dass von Seite des Gerichtes gar keine speciellen Fragen gestellt, und gar keine Andeutungen gegeben werden können, welche Stoffe nachzuweisen wären, und daher die Untersuchung auf anorganische so wie auf organische Stoffe gefordert wird, z. B. bei Vergiftungen mit einem unbekannt gebliebenen Stoffe. In solchen Fällen dürfte kaum ein Resultat zu erwarten sein, wenn man das zu Untersuchende nach einem allgemeinen Schema auf alle bekannten giftigen Stoffe durchprüfen wollte, wiewohl dieses geschehen müsste, wenn sich aus den übrigen Erhebungen gleichfalls nichts bestimmteres ausmitteln liesse. Jedenfalls aber wä-

ren vorher alle Symptome, welche während des Lebens beobachtet wurden, so wie die pathologischen Veränderungen an der Leiche etc. sehr genau zu ermitteln, um wenigstens durch diese der Natur der Substanz, welche die giftige Wirkung hervorbrachte, auf die Spur zu kommen. Gerade für solche Fälle zeigt es sich, wie nothwendig und wünschenswerth es wäre, dass der Gerichts-Chemiker zugleich auch ärztliche Kenntnisse besitze, um, durch diese unterstützt, und aus den physiologischen und pathologischen Wirkungen, welche chemische Verbindungen im Organismus hervorrufen, auf die Natur der letzteren aufmerksam gemacht, die dem speciellen Falle angemessenste Untersuchungsmethode wählen zu können. Uebrigens muss in derartigen Fällen, in welchen sowohl die Kenntnisse als die Orientirungsgabe des Chemikers auf die härteste Probe gestellt werden, eine grössere Menge von Untersuchungsmaterialien zu Gebote stehen, um nach den angestellten Vorversuchen nicht in der Lage zu sein, für die eigentliche Untersuchung kein Material mehr zu haben.

Noch möge die Bemerkung ihre Stelle finden, dass nur chemische Individuen, d. h. Körper von bestimmten chemischen Characteren durch die chemische Analyse nachgewiesen werden können. Die Erkennung von Pflanzenbestandtheilen u. s. w. gelingt nach den naturhistorischen Merkmalen jedenfalls besser, als mittelst chemischer Analyse. Die Möglichkeit, Substanzen von bestimmten chemischen Characteren aus einem Gemenge anderer Stoffe oder aus Lösungen, welche verschiedenartige Körper enthalten, abzuscheiden und solcher Art zu entdecken, beruht zunächst auf ihrer Eigenschaft beim Zusammentreffen mit chemisch verwandten Substanzen (Reagentien), welche alle übrigen gleichzeitig vorhandenen Stoffe unberührt lassen, Verbindungen von ganz neuen Form- und Löslichkeitsverhältnissen zu bilden. Hieraus folgt, dass nur jene Körper durch die chemische Analyse aufgefunden werden können, von welchen charakteristische Reagentien bekannt sind.

§. 31.

Unter den Reagentien gibt es einige, welche mit einer ganzen Reihe von Körpern, die in Hinsicht ihrer chemischen Eigenschaften unter einander grosse Aehnlichkeit zeigen, solche charakteristische Verbindungen liefern, man nennt sie allgemeine Reagentien; durch sie ist es möglich, eine ganze Gruppe von Stoffen von anderen zu trennen, z. B. durch Schwefelwasserstoff die Metalle von allen nicht metallischen Substanzen. Andere Reagentien zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit den einzelnen Stoffen Verbindungen bilden, die durch ganz besondere physikalische oder chemische Eigenschaften, z. B. durch Farbe, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sich von allen übrigen unterscheiden und daher die Erkennung dieser Stoffe möglich machen. Sie können specielle Reagentien genannt werden. Während die allgemeinen Reagentien zur Scheidung der chemischen Verbindungen in bestimmte Gruppen dienen, gestatten die speciellen Reagentien die Erkennung der einzelnen zur Gruppe gehörenden Stoffe.

Aus dem Gesagten erhellet, dass bei jeder Analyse, durch welche die Bestandtheile einer Substanz ausgemittelt werden sollen, allgemeine sowohl als specielle Reagentien in Anwendung kommen, und keiner besonderen Erklärung dürfte es benöthigen, dass die allgemeinen Reagentien vor den speciellen gebraucht werden müssen, denn mit diesen sind ja die Niederschläge, welche durch die allgemeinen Reagentien gefällt wurden, näher zu prüfen.

Die Untersuchung bei qualitativen Analysen zerfällt wesentlich in zwei Theile. In dem einen Theile sucht man die Basen, in dem andern die Säuren zu bestimmen. Im Nachfolgenden wird ein systematischer Gang a) zur Auffindung der anor-

ganischen Basen, b) der anorganischen und der in forensischer Beziehung wichtigen organischen Säuren gegeben. Den Schluss macht eine kurze Anleitung zur Entdeckung der Pflanzenbasen.

Entdeckung der Basen.

§. 32.

Der Gang bei der Auffindung der Basen stützt sich vorzüglich auf das Verhalten der Metalloxyde zu Schwefelwasserstoff. Durch dieses Reagens wird ein Theil der Metalle in Wasser unlösliche Schwefelmetalle verwandelt, der andere Theil bildet damit in Wasser lösliche Verbindungen. Die Metalle lassen sich also durch Schwefelwasserstoff in zwei Klassen trennen; die eine Klasse enthält die durch Schwefelwasserstoff fällbaren, die andere die durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Basen. Die Classe der fällbaren Basen lässt sich wieder je nach den Umständen, unter welchen die Fällung erfolgt, in drei Gruppen theilen. Die erste Gruppe enthält jene Metalle, welche aus sauern sowohl, wie auch aus alkalischen und neutralen Lösungen fällbar sind. Die Schwefelmetalle dieser Gruppe zeichnen sich also durch eine besondere Schwerlöslichkeit aus. Zu ihr gehören: das Blei, das Kupfer, das Wismuth, das Quecksilber, das Silber und das seltene Metall Cadmium. In eine zweite Gruppe lassen sich jene Metalle einreihen, deren Schwefelverbindungen in Alkalien und insbesondere in alkalischen Schwefelmetallen sich auflösen. Diese Gruppe von Metallen wird also nur aus sauern, aber nicht aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie umfasst das Arsen, das Antimon, und die in forensischer Beziehung weniger wichtigen Metalle: das Zinn, das Gold, das Platin. Die dritte Gruppe bilden das Zink, das Eisen, das Mangan, das Nickel, das Cobalt. Die Schwefelverbindungen dieser Metalle lösen sich in Säuren leicht auf; sie entstehen daher nicht, wenn man Schwefelwasserstoff in die sauren Lösungen dieser Salze gibt, sondern nur, wenn die Lösungen alkalisch sind, oder wenn der Schwefelwasserstoff in Verbindung mit alkalischen Basen (Hydrothionammoniak) in die Lösung gegeben wird, denn im letzteren Falle wird die alkalische Base die freie Säure binden, und dadurch verhindern, dass das gebildete Schwefelmetall wieder zersetzt werde. Die zweite Klasse der Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, lässt sich gleichfalls in zwei Gruppen theilen. Die sogenannten alkalischen Erden gehen mit Kohlensäure unlösliche, die Alkalien dagegen mit derselben lösliche Verbindungen ein, man kann daher diese von jenen durch Kohlensäure oder kohlensaure Salze trennen. Demnach bilden die alkalischen Erden eine vierte, und die Alkalien die fünfte Gruppe von Metalloxyden.

§. 33.

Es dürfte nach diesen Erläuterungen nicht mehr schwer fallen, den Gang einer Analyse zu bestimmen, um Metalle, welche verschiedenen Gruppen angehören, nachzuweisen, und man wird es begreiflich finden, dass es bei genaueren Analysen zweckmässig sei, vor allem jene Gruppen von Metallen aus dem Bereich seiner Untersuchung zu bringen, welche keine Base enthalten, die Gegenstand der Nachweisung ist. Soll z. B. Zink in einer Flüssigkeit aufgesucht werden, welche auch Metalle der ersten und zweiten Gruppe enthielte, so würde man jedenfalls vor allem durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die angesäuerte Lösung diese entfernen, und dann erst durch Schwefelammonium das Zink fällen, um diese zugleich auch rein von den Metallen der vier-

ten Gruppe zu erhalten, welche durch andere Reagentien, z. B. kohlensaure Alkalien, ebenfalls mit dem Zink niedergeschlagen werden könnten. Uebrigens soll damit nicht gesagt sein, dass man nie eine Substanz sogleich mit speciellen Reagentien behandeln dürfe. Ist man überzeugt, dass das specielle Reagens mit keinem andern gleichfalls vorhandenen Stoffe eine ähnliche Verbindung eingehe, somit keine Verwechslung Statt finden könne, so ist allerdings die Anwendung eines speciellen Reagens zulässig, selbst wenn die zu anderen Gruppen gehörenden Metalle nicht zuvor entfernt sind. Kali bildet mit Weinsäure z. B. ein sogenanntes saures Salz — Weinstein — das in freier Säure schwer löslich ist, alle anderen weinsauren Metalloxyde sind in freien Säuren löslich, man kann daher, ohne einen Fehler zu begehen, auf Kali mit überschüssiger Weinsäure in irgend eine Flüssigkeit reagieren.

§. 34.

Durch das Einhalten eines bewährten systematischen Ganges schützt man sich allerdings davor, irgend einen Stoff bei der qualitativen Analyse zu übersehen, aber dem ungeachtet könnte die Untersuchung fehlerhaft werden, wenn man nicht gewisse Cautelen beobachtet.

Vor allem ist zu sorgen, dass die Lösung, welche zur Auffindung der Basen bereitet wurde, nicht zu viele freie Salpetersäure oder Chlor enthalte, denn diese beiden Stoffe würden den Schwefelwasserstoff oxydiren, und damit die Fällung der Schwefelmetalle verhindern. Ueberhaupt soll die Lösung nicht eine zu concentrirte freie Säure enthalten, wodurch die bereits gefällten Schwefelmetalle wieder theilweise zersetzt würden. Eine mit Wasser mässig verdünnte Lösung eignet sich am besten zur Fällung. Freies Chlor muss durch Erwärmen, überschüssige freie Salpetersäure durch Eindampfen entfernt und darauf die Lösung mit Wasser verdünnt werden.

Eine weitere Bedingung für das Gelingen der Analyse ist, dass die Metalle der ersten und zweiten Gruppe vollständig durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung abgeschieden werden, man muss desshalb das Hydrothiongas so lange in die Lösung leiten, bis diese selbst nach einigem Stehen nach faulen Eiern riecht.

Um die Oxydation der auf dem Filter gesammelten Schwefelmetalle, und dadurch ihre Wiederauflösung zu verhüten, müssen dieselben mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser so lange gewaschen werden, bis eine Probe des Waschwassers, auf einem Schälchen oder auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr lässt. Vernachlässigt man diese Regel, so gehen grössere oder kleinere Spuren in die Lösung, welche noch auf die übrigen Gruppen zu analysiren ist, und trüben die Resultate, zugleich bleiben bei schlechtem Waschen die in der Lösung enthaltenen Stoffe den Schwefelmetallen beigemengt, und stören dann die Reactionen, welche zur speciellen Erkenntniss der Schwefelmetalle vorzunehmen sind.

Um durch Schwefelammonium die Metalle der zweiten Gruppe zu lösen, und auf diese Weise von den Schwefelmetallen der ersten Gruppe zu trennen, muss man den Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erzeugte, vom Filter in ein Becherglas spühlen, mit gelb gefärbtem Schwefelammonium in gelinder Wärme digeriren, und dann die ungelöst gebliebenen Metalle der ersten Gruppe durch Filtration trennen. Der Filterrückstand muss mit Schwefelammonium haltendem Wasser vollständig ausgewaschen werden, damit ja gewiss sämtliche Metalle der zweiten Gruppe von denen der ersten getrennt werden.

Die Metalle der dritten Gruppe werden aus der sauren mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Schwefelammonium gefällt. Der erhaltene Niederschlag muss beim Sammeln auf dem Filter, da er besonders leicht oxydirt wird und dann wie-

der in Lösung überginge, mit einer Glasplatte bedeckt und mit Schwefelammonium haltendem Wasser gewaschen werden.

Man verkürzt sich die Arbeit beim Filtriren und Waschen bedeutend, wenn man den Niederschlag am Boden des Gefässes sich ansammeln lässt, dann vorsichtig die überstehende Flüssigkeit aufs Filter bringt, und erst zuletzt, nachdem alle Flüssigkeit durchs Filter gegangen ist, den Niederschlag aufs Filter mittelst der Waschflasche spritzt und abtropfen lässt. Das wieder zugesetzte Waschwasser kann man zur abfiltrirten Lösung selbst fließen lassen; die folgenden Portionen können, wenn anders der Versuch kein quantitativer werden soll, in einem besonderen Gefässe gesammelt und weggegossen werden. Würde man alle bei den verschiedenen Trennungen erhaltenen Waschwässer immer zu der weiter zu analysirenden Flüssigkeit geben, so würde diese so verdünnt werden, dass die Reactionen ihre Zuverlässigkeit verlieren könnten, jedenfalls müsste man die verdünnten Lösungen vorher eindampfen, bevor sie zu weiteren Untersuchungen genommen werden.

§. 35.

Um die Masse der Flüssigkeit nicht unnöthig zu vergrößern, wendet man bei den Fällungen der Metalle meistens Schwefelwasserstoffgas statt Schwefelwasserstoffwasser an.

Man bedient sich dazu eines Apparates (Fig. 2), der aus einer Gasentbindungsflasche *a* besteht, durch dessen Kork eine Trichter-röhre *b* bis nahe an den Boden des Gefässes geht, und dazu bestimmt ist, von Zeit zu Zeit die Säure, welche das in der Flasche *a* befindliche Schwefeleisen zersetzen soll, einzugiesen. Man wendet gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure an. Das Entbindungsgefäss steht mittelst dem zweischenklichem Verbindungsrohr *c*, dessen kürzerer Schenkel nahe unter dem Pfropfe endet, mit dem Waschgefässe *d*, das ein Cylinderglas oder eine weithalsige Flasche sein kann, in Verbindung. Der längere Schenkel des Rohres endet unfer der Flüssigkeitsschichte nahe am Boden der Waschflasche. Das aus dem Entbindungsgefässe entweichende Gas lässt in der Waschflasche alle Verunreinigungen zurück, welche mechanisch aus der ersten Flasche durch den lebhaften Gasstrom mitgerissen werden können, und wird durch ein zweites zweischenkliches Rohr *e* in das Gefäss *f* geleitet, welches die zu analysirende Flüssigkeit enthält und zweckmässig mit einer Glastafel *g* bedeckt wird.

Zur Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit bedient man sich des Filtrirapparates; er besteht (Fig. 3) aus dem Filtergestelle *a*, dem Filtrirtrichter *b*, der zweckmässig einen langen in einem sehr stumpfen Winkel abgehenden Hals hat und hart an der Wand des Gefässes *c* anliegt, welches zum Aufsammeln der Flüssigkeit bestimmt ist. Liesse man die Trichterröhre in die Mitte des Gefässes reichen, so würden die hinabfallenden Tropfen leicht über das Gefäss hinaus-spritzen. Um das Becherglas vor Verunreinigung zu schützen, wird

Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



es mit einer an einem Rande zur Aufnahme des Trichterhalses etwas ausgeschnittenen Glasplatte bedeckt.

Zum Waschen und Entfernen des gewaschenen Niederschlages vom Filter bedient man sich der Spritzflasche, deren Gebrauch sich aus der beifolgenden Zeichnung (Fig. 4) von selbst erklärt. Bläst man durch das kürzere stumpfwinklicht gebogene Rohr *a* Luft ein, so treibt man durch das längere spitzwinklicht gebogene und in eine feine Spitze ausgezogene Rohr *b* das Wasser aus dem Gefässe, und man kann den Strahl beliebig dorthin wenden, wo man ihn eben zum Wegspülen des Niederschlages etc. benöthiget.

Die Fällung der Lösungen geschieht, wenn die Flüssigkeitsmengen grösser sind, in sogenannten Berzeliusgläsern, die vermöge ihres dünnen Bodens selbst das Kochen der Flüssigkeiten vorzunehmen gestatten; kleinere Flüssigkeitsmengen werden in Proberöhrchen geprüft.

Die Lösung der Substanzen, insbesondere in Säuren, nimmt man in Kölbchen (Fig. 5) vor, in deren Hals ein Filtertrichter steckt, damit die beim Aufbrausen oder Aufkochen emporgerissenen Flüssigkeitstheilchen immer wieder in das Kölbchen zurückzufliessen gezwungen werden.

Flüssigkeiten, welche bei einer den Kochpunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur behandelt werden sollen, erwärmt man im Wasserbade. Dieses besteht (Fig. 6) aus einer tieferen kupfernen Schale, die mittelst genau in einander passenden Ringen deckelartig geschlossen werden kann. In das Kupfergefäss gibt man Wasser, und man bedeckt es darauf mit jenen Ringen, in deren Ausschnitt gerade ein Segment des Gefässes passt, in dem die Flüssigkeit erwärmt werden soll.

Manche Niederschläge haften an der Wand des Gefässes so fest, dass sie sich mit Wasser nicht ganz wegspülen lassen. Man gebraucht dann Glasstäbe, deren eines Ende mit einem Kautschukkäppchen bedeckt ist, mit welchem man den Niederschlag von der Glaswand abstreift. Solche Käppchen bereitet man sich, indem man mit einer etwas erwärmten Kautschukplatte eine Falte bildet, in der der Glasstab eingeschoben wird, man drückt darauf mit den Nägeln des Daumens und Zeigefingers die Falte enge an den Glasstab an, und trennt durch einen geraden Schnitt hart an dem Glasstabe den Kautschuk ab. Die frischen Schnittflächen kleben fest aneinander, wenn anders der Glasstab und die Kautschukplatte trocken war, und die Schnittflächen nicht mit den feuchten Fingern berührt werden. Um die leichte Gebrechlichkeit der zwischenklüchten Verbindungsrohren zu vermeiden, schneidet man dieselben in dem mittleren Theile mittelst einer scharfen dreikantigen Feile durch, und verbindet die Enden mit Kautschukröhrchen, welche gerade so wie die Käppchen gemacht werden, nur dass man, um sie vollkommen luftdicht zu erhalten, immer um das erste Röhrchen ein zweites gibt, dessen Schnittflächen gerade auf der entgegengesetzten Seite des ersten zu liegen kommen. Um die enge an das Glasrohr anschliessenden Röhrchen leicht wegnehmen zu können, braucht man bloss einen Tropfen Wasser

an dem Glasstäbchen zum Kautschukröhrchen gleiten zu lassen, und sanft drehende Bewegungen an letzterem zu versuchen. Bei der Verbindung zweier Glasröhren mit einem Kautschukröhrchen müssen die Enden der Glasröhre nahe an einander stossen, und es soll keine bloss durch das Kautschukröhrchen vermittelte Communication statt finden.

Analytischer Gang.

§. 26.

Man bereite sich von der zu prüfenden Substanz eine wässerige, oder wenn die Substanz in Wasser unlöslich oder nur theilweise löslich war, eine salzsaure oder (bei Metallen) eine salpetersaure Lösung. Enthält die Substanz organische Stoffe beigeengt, so müssen diese durch eine der §. 25 angegebenen Methoden früher zerstört werden. Hat sich die Substanz theils in Wasser, theils in Säuren gelöst, so ist es immer zu empfehlen, die wässerige und die saure Lösung für sich, übrigens ganz nach derselben Weise zu analysiren, weil man sich durch diese Trennung die Untersuchung bedeutend vereinfacht.

A. Die Lösung, gleichgültig ob sie neutral oder sauer reagirt, versetzt man mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure; entsteht dadurch eine Trübung oder ein Niederschlag, so gibt man so lange von dieser Säure zu, als noch eine Fällung erfolgt. Man trennt darauf die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, von letzterem durch Decantation, und stellt sie zur weiteren Untersuchung vor der Hand bei Seite. Den Niederschlag wäscht man etwas mit kaltem Wasser, darauf behandelt man ihn mit kochendem Wasser. Löst er sich vollkommen auf, so besteht er bloss aus Chlorsilber, bleibt er ganz oder theilweise ungelöst, so kann er auch Chlorsilber und Quecksilberchlorür enthalten. In beiden Fällen prüft man aber das abfiltrirte Wasser mit etwas Schwefelsäure, um zu sehen, ob nicht Chlorblei sich gelöst habe, das dann als schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird. Um zu erfahren, ob der in heissem Wasser ungelöste Rückstand Chlorsilber oder Quecksilberchlorür, oder beide Chlorverbindungen nebst ungelöstem Chlorblei enthalte, übergiesst man den Niederschlag mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit; verschwindet er, so besteht er bloss aus Chlorsilber, bleibt er weiss, so ist er noch ungelöstes Chlorblei, wird er schwarz, so ist auch Quecksilberchlorür zugegen. Eine grauschwarze Farbe würde durch die gleichzeitige Gegenwart von Blei und Quecksilberchlorür verursacht. In jedem Falle muss die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure versetzt werden, um zu erfahren, ob sie Chlorsilber enthalte, welches aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Säuren gefällt wird.

Hatte die Lösung vor Zusatz von Salzsäure alkalisch reagirt, so kann der Niederschlag, welchen Salzsäure erzeugte, aus Chlorsilber und Chlorblei, aber auch aus schwefelsaurem Bleioxyd und aus den Schwefelmetallen der zweiten Gruppe bestehen; in letzterem Falle wäre der Niederschlag mehr weniger gelb gefärbt. Man digerirt denselben mit Schwefelammonium, dadurch werden das Silber und Blei in Schwefelmetalle verwandelt, und bleiben als solche ungelöst, während die Schwefelmetalle der zweiten Gruppe in Lösung übergehen. Man prüft beide nach dem sogleich anzugebenden Verfahren.

B. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage, den Salzsäure erzeugte, durch Filtration getrennt und vorläufig bei Seite gestellt war, wird nun weiter gerade so untersucht, wie eine Lösung, in der Salzsäure keine Veränderung bewirkte. Man leitet nämlich in dieselbe Schwefelwasserstoffgas, und wenn eine Fällung dadurch bewirkt wird, so fährt man mit dem Einleiten des Gases so lange fort, bis die

Flüssigkeit deutlich nach faulen Eiern riecht, und dieser Geruch selbst nach einigem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man sammelt darauf den erzeugten Niederschlag, der die Metalle der ersten und zweiten Gruppe enthält oder enthalten kann, auf einem Filter, die abfließende Lösung bewahrt man zur Untersuchung auf die Metalle der folgenden Gruppen auf. Den Niederschlag wäscht man gut mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser, spült ihn darauf in ein Becherglas, und versetzt ihn mit etwas Ammoniak und mit überschüssigem Schwefelammonium, um die Metalle der zweiten Gruppe aufzulösen. Mässiges Erwärmen befördert die Lösung. War sie vollständig, so bestand der Niederschlag bloss aus Metallen der zweiten Gruppe, bleibt ein Rückstand, so sind auch Schwefelmetalle der ersten Gruppe zugegen; man trennt sie durch Filtration, wäscht sie mit Schwefelammonium haltendem Wasser und zersetzt sie endlich mit kochender mässig concentrirter Salpetersäure. Nur das Schwefelquecksilber widersteht dieser Zersetzung, und wird an dieser Eigenschaft erkannt. Die übrigen Metalle der ersten Gruppe sind in der Salpetersäure gelöst, man dampft die Lösung ein, um die freie Säure grösstentheils zu entfernen, und theilt sie dann in mehrere Proben, um auf die einzelnen Metalle zu reagieren.

Die eine Probe versetzt man mit Schwefelsäure, ein entstandener Niederschlag zeigt die Gegenwart des Bleies an.

Die zweite Probe, welche möglichst wenig sauer sein darf, giesse man in destillirtes Wasser; eine Trübung verräth das Wismuth.

Eine dritte Probe, man kann dazu die Lösung benutzen, aus der durch Wasser das Wismuth und durch Schwefelsäure das Blei gefällt wurde, wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt; eine blaue Färbung verräth das Kupfer.

Die Gegenwart von Quecksilberoxydsalzen wird schon durch den schwarzen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand angedeutet; zur Ueberzeugung kann man denselben in Königswasser lösen und aus dieser Lösung das Quecksilberoxyd durch Kali fällen, oder man könnte mit der schwach sauern Lösung ein blankes Kupferblech befeuchten; bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich ein glänzend weisser Fleck, der beim Erhitzen verschwindet.

Das Silber wird schon beim Zusatz von Salpetersäure vor dem Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entdeckt.

Das Cadmium dürfte kaum Gegenstand der Nachweisung bei forensischen Untersuchungen werden, um es zu entdecken, würde die Probe, aus der man durch Wasser das Wismuth, durch Schwefelsäure das Blei und durch überschüssiges kohlen-saures Ammoniak das Kupferoxyd entfernt hat, dienen. Der in kohlen-saurem Ammoniak ungelöst gebliebene Rückstand besteht aus kohlen-saurem Cadmiumoxyd nebst etwas kohlen-saurem Wismuthoxyd; man löse denselben in Salzsäure und übersättige mit Ammoniak, dadurch wird alles Wismuth entfernt und aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich das Cadmium durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag fällen.

Die Metalle der zweiten Gruppe sind im Schwefelammonium gelöst. Man verdünne diese Lösung mit Wasser und zersetze sie durch verdünnte Salzsäure, so dass die Flüssigkeit etwas sauer wird. Die aufgelösten Schwefelmetalle fallen dadurch unlöslich nieder, ihre charakteristische Farbe aber wird durch mitgefälltem Schwefel verdeckt. Ist der erhaltene Niederschlag lichtgelb oder röthlich gelb gefärbt, so kann er nur Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn enthalten, hat er aber eine dunkle Farbe, so würde die zu analysirende Substanz auch Gold oder Platin enthalten. Man kann dieses sehr bald ausmitteln, indem man einen Theil der ursprünglichen Lösung, die zur Untersuchung verwendet

wurde, und von welchem immer ein Theil zu besonderen Versuchen vorrätbig gehalten werden soll, mit Salniaklösung, einen anderen Theil mit einer Eisen- triollösung versetzt; ein gelber Niederschlag in der ersten und ein rötlich braunes schweres Metallpulver in der zweiten Probe würden das Platin und Gold nachweisen.

Um den lichtgelben oder auch dunkel gefärbten Niederschlag auf Antimon, Arsen und Zinn gleichzeitig zu prüfen, verfährt man auf folgende Art. Man digerirt die durch Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle kalt mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammoniak. Diese löst vorzugsweise das Schwefelarsen auf, während Schwefelantimon und Schwefelzinn nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Hierbei ist eine längere Berührung der Schwefelmetalle mit dem kohlen sauren Ammoniak und öfteres Umschütteln nöthig. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das aufgelöste Schwefelarsen durch sehr vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, damit durch die zu rasch entweichende Kohlensäure nicht die Flüssigkeit aus dem Gefässe übersteige. Das gefällte Schwefelarsen mengt man mit Cyankalium, und erhitzt es in einer engen Glasröhre, um einen gut ausgebildeten Arsenspiegel zu erhalten. Das in kohlen saurem Ammoniak grösstentheils ungelöst gebliebene Schwefelzinn und Schwefelantimon wird mit starker Salpetersäure oxydirt; die überschüssige Salpetersäure entfernt man durch Erwärmen und gelindes Glühen, den Rückstand schmilzt man in einem Silbertiegel mit Natronhydrat, die erkaltete Masse weicht man mit Wasser auf und setzt dann Weingeist zu, die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit vom ungelöst gebliebenen antimon sauren Natron getrennt, aus ihr durch Verdunsten der Weingeist entfernt, und nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinnoxyd als Schwefelzinn gefällt; dieses, so wie das antimon saure Natron können dann mit allen übrigen Reactionen geprüft werden.

Enthielt die zu analysirende Substanz nur eines der angeführten Metalle, so wird der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff erzeugte, schon durch die Farbe erkennbar. Schwefelantimon ist orangeroth, Schwefelarsen und Schwefelzinn hellgelb gefärbt; jenes aber ist beim Erhitzen flüchtig, dieses nicht.

C. In der Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoff die Metalle der ersten und zweiten Gruppe gefällt wurden, können noch die Metalle der folgenden Gruppen enthalten sein. Man erfährt dieses im Allgemeinen durch Verdampfen einer kleinen Probe auf Platinblech; bleibt kein Rückstand, so ist die Untersuchung zu Ende, bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so muss die Analyse fortgesetzt werden. Hätte Schwefelwasserstoff in der angesäuerten Lösung keinen Niederschlag erzeugt, so wäre die Abwesenheit der Basen erwiesen, welche in die erste und zweite Gruppe gehören. Die Lösung müsste dann eben so weiter geprüft werden, wie wenn Schwefelwasserstoff eine Fällung hervorgebracht hätte.

Man versetzt sie nämlich mit Ammoniak, und gleichgültig, ob dadurch ein Niederschlag entstand oder nicht, mit Schwefelammonium. Dadurch werden die Metalle der dritten Gruppe als Schwefelmetalle, nebst dem noch Chromoxyd, Thonerde und die alkalischen Erden, wenn sie an Phosphorsäure oder Kleesäure gebunden sind, gefällt; man sammelt den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter, stellt die abgelaufene Flüssigkeit zur weiteren Untersuchung auf die alkalischen Erden und Alkalien zur Seite, und wäscht den Niederschlag in dem bedeckten Trichter sorgfältig mit Schwefelammonium haltendem Wasser. Darauf nimmt man ihn vom Filter und digerirt ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Alle gefällten Basen

gehen dadurch in Lösung, nur das etwa vorhandene Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben als schwarzer Rückstand, weil diese beiden Schwefelmetalle in Salzsäure schwer löslich sind; man trennt sie durch Filtration.

Um die salzsaure Lösung für die weiteren Untersuchungen geeignet zu machen, versetzt man sie mit etwas Salpetersäure oder chloresauerm Kali, und erwärmt sie. Dieses geschieht, um das etwa vorhandene Eisenxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und den etwa noch vorhandenen Schwefelwasserstoff vollkommen wegzubringen. (Unterlässt man diese Vorsicht, so wird die weitere Untersuchung vollkommen vereitelt, weil die saure Lösung mit Ammoniak übersättigt werden muss, dadurch aber bildet sich wieder Schwefelammonium, welches fällend auf die Basen wirkt, so dass man nun wieder auf demselben Punkte steht wie beim Beginn der Untersuchung auf die Metalle der dritten Gruppe.) Darauf setzt man zur Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure; sind die klee-sauren, phosphorsauren alkalischen Erden zugegen, so fallen sie als schwefelsaure Salze nieder und kommen so ausserhalb den Bereich der Untersuchung. Nur die Kalkerde würde bei dieser Behandlung nicht vollständig abgeschieden, weil der Gyps in Wasser nicht unlöslich ist.

Die Flüssigkeit, welche von den gefällten schwefelsauren Erden abfiltrirt wurde, oder in welcher durch Schwefelsäure kein Niederschlag entstand, wird mit Ammoniak übersättigt. Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd, falls es vorhanden war, was man schon aus der grünen oder gelben, oder violetten Färbung der Lösung erkennt, fallen nieder, Zinkoxyd und Manganoxydul bleiben gelöst. Ist der Niederschlag, welchen Ammoniak bewirkte, rein weiss, so besteht er bloss aus Thonerde (oder phosphorsaurer Kalkerde, wenn selbe gleichfalls in der Flüssigkeit vorkam, weil diese durch Schwefelsäure nicht gefällt wird), ist er braun, so enthält er jedenfalls auch Eisenoxyd. Man digerirt ihn mit Kalilauge, Thonerde und Chromoxyd lösen sich, das Eisenoxyd (und die phosphorsaure alkalische Erde) bleibt ungelöst. Die Kalilösung kann man anhaltend kochen, das Chromoxyd scheidet sich dabei aus, die Thonerde kann dann mit Salmiaklösung gefällt werden.

Um in der ammoniakalischen Lösung, aus der die eben genannten Basen gefällt wurden, das Manganoxydul und Zinkoxyd zu entdecken, fügt man Kalilösung zu und schüttelt, das Manganoxydul nimmt hierbei Sauerstoff aus der Luft auf und scheidet sich als braunes Manganoxydhydrat ab. In der Lösung bleibt das Zinkoxyd, es kann durch Schwefelammonium als weisser Niederschlag gefällt werden.

Um den schwarzen Rückstand, der in der verdünnten Salzsäure sich nicht gelöst hat, genauer zu prüfen, kocht man denselben in Salpetersäure oder in Königswasser, entfernt den abgeschiedenen Schwefel und übersättigt die Lösung mit Ammoniak; eine pflaumenblaue Färbung deutet die alleinige Anwesenheit von Nickeloxyd an, eine mehr weniger rosenrothe oder rothbraune Färbung zeigt an, dass Kobalt vorherrsche oder allein zugegen sei; um beide Oxyde von einander zu trennen, versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Salmiak und darauf mit überschüssigem Kali, das Nickeloxyd fällt als apfelgrüner Niederschlag heraus, das Kobaltoxyd bleibt gelöst und kann durch Schwefelammonium gefällt werden.

Die alkalischen Erden, welche als schwefelsaure Salze aus der salzsauren Lösung niedergeschlagen wurden, kann man mit viel Wasser behandeln, um zu erfahren, ob schwefelsaurer Kalk zugegen sei; im bejahenden Falle würde die wässerige Lösung mit Oxalsäure und Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag absetzen. Der in Wasser ungelöste schwefelsaure Baryt und schwefelsaure Strontian wird mit kohlen-sauerm Natron-Kali geschmolzen oder gekocht, die Masse

mit Wasser ausgezogen, und die rückständigen kohlensauen Erden, wie sogleich angegeben, von einander unterschieden.

D. Nachdem die Metalle der dritten Gruppe und die etwa mitgefällten phosphorsauen alkalischen Erden analysirt sind, geht man zur Untersuchung der alkalischen Erden über. Man prüft zuvor eine Probe, ob sie überhaupt noch feuerfeste Basen enthalte, indem dieselbe zur Trockenheit verdampft und dann, um den bei den früheren Untersuchungen gebildeten Salmiak zu verjagen, etwas stärker erhitzt wird. Bleibt ein Rückstand, so übersättigt man die von den Schwefelmetallen der dritten Gruppe abfiltrirte Lösung mit Salzsäure und erwärmt, damit aller Schwefelwasserstoff verjagt werde. Diess geschehen, setzt man kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse zu. Der Kalk, Baryt und Strontian fallen als kohlensaure Salze nieder, die Bittererde, wenn sie zugegen sein sollte, so wie die etwa vorhandenen Alkalien bleiben in der ammoniakalischen Lösung.

Um zu entdecken, welche von den Basen oder ob alle drei zugegen wären, löst man die kohlensauren Salze in Chlorwasserstoffsäure auf und versetzt den einen Theil der Lösung mit Kieselflussäure, ein Niederschlag zeigt die Gegenwart des Baryts an, die von demselben abfiltrirte Lösung prüft man mit Gypslösung auf Strontian. Um die Kalkerde zu entdecken, nimmt man einen anderen Theil der salzsauren Lösung, verdünnt sie mit Wasser und versetzt sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure; den etwa entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, und die abgeflossene Lösung prüfe man nach Zusatz von Ammoniak mit Oxalsäure auf Kalk.

E. Sind durch kohlensaures Ammoniak der Baryt, die Strontian- und die Kalkerde gefällt, so muss noch die abfiltrirte Flüssigkeit auf Bittererde, dann auf Kali und Natron geprüft werden, wenn eine verdampfte Probe noch einen feuerbeständigen Rückstand lässt.

Man prüft eine Probe nach Zusatz von Ammoniak mit phosphorsaurem Natron; ein Niederschlag zeigt die Gegenwart der Bittererde an. Um die Alkalien entdecken zu können, muss in diesem Falle aus jenem Theile der Lösung, zu welcher kein phosphorsaures Natron gesetzt wurde, vorerst die Bittererde entfernt werden. Man bewirkt dieses am kürzesten durch Zusatz von Barytwasser, das die Bittererde im Hydratzustande fällt (waren schwefelsaure Salze in der Flüssigkeit, so fällt zugleich auch schwefelsaurer Baryt nieder), den überschüssig zugesetzten Baryt kann man aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure oder durch kohlensaures Ammoniak ausfällen, so dass nur mehr die fixen Alkalien nebst ammoniakalischen Salzen in der Lösung bleiben. Man verdampft diese und glüht den Rückstand im Platintiegel zur Verjagung der ammoniakalischen Salze. Darauf löst man den grösseren Theil des Rückstandes in sehr wenig Wasser und versetzt die Auflösung mit Platinchlorid und Alcohol, oder mit überschüssiger Weinsäure. Ein gelber Niederschlag mit dem ersten und ein weisser mit dem letztgenannten Reagens deutet auf Kali; ist dieses nicht zugegen, blieb aber ein feuerbeständiger Rückstand, so kann dieser nur aus Natronsalzen bestehen. Um das Natron neben dem Kali zu entdecken, nimmt man den kleineren Theil des geglühten in Wasser nicht gelösten Rückstandes und hält ihn in die Spitze der Löthrohrflamme; eine wachsgelbe Färbung derselben zeigt selbst bei einer überwiegenden Menge von Kali die Anwesenheit von Natron an.

Um das Ammoniak in Substanzen zu entdecken, muss immer eine besondere Probe mit Kalilösung übergossen und etwas erwärmt werden. Der eigenthümliche Geruch, so wie die Nebelbildung bei Annäherung eines in Essigsäure getauchten Glasstabes, lassen es augenblicklich erkennen.

Noch möge die allgemeine Bemerkung einen Platz finden, dass es vortheilhaft sei, bevor man die Trennung der einzelnen Gruppen vornimmt, an einer Probe zu versuchen, ob überhaupt durch das Reagens der Gruppe fällbare Metalle zugegen seien?

Entdeckung der Säuren.

§. 37.

Die Zusammenstellung der Säuren in bestimmte durch ein gemeinsames Reagens von den übrigen unterscheidbare Gruppen lässt sich viel unvollständiger durchführen, als dies bei den Basen möglich war. Als allgemeine Reagentien werden vorzüglich das Chlorbaryum und das salpetersaure Silberoxyd, bei einigen organischen Säuren Chlorcalcium benützt. Viele Säuren werden directe sogleich durch specielle Reagentien nachgewiesen.

Daher lässt sich auch für die Entdeckung der Säuren viel weniger ein fester systematischer Gang aufstellen; man hat überhaupt nur darauf zu sehen, dass nebst den allgemeinen Reagentien auch alle speciellen Reagentien in Anwendung kommen, durch welche die gewöhnlicher vorkommenden Säuren entdeckt werden. Die Ordnung, in welcher diese Reactionen vorgenommen werden, ist für die Sicherstellung des Resultates weniger wesentlich.

Hat man die Basen in der zu untersuchenden Substanz bereits ausgemittelt und kennt man zugleich deren Lösungsverhältnisse, so lässt sich durch sehr einfache Schlüsse die wahrscheinliche Anwesenheit oder das Fehlen der Säuren bestimmen. Um zu dergleichen Combinationen Anhaltspuncte zu geben, möge beispielsweise bloss erwähnt werden, dass bei Gegenwart von alkalischen Erden oder von Bleioxyd in einer wässerigen Lösung kaum Schwefelsäure, bei Gegenwart von alkalischen Erden oder schweren Metalloxyden, überhaupt in einer neutral reagirenden Lösung wahrscheinlich weder Arsen- noch Phosphorsäure, noch Borsäure, noch Kohlensäure darin enthalten sein dürfte, weil die genannten Säuren mit den angeführten Basen in Wasser unlösliche und nur in freien Säuren lösliche Verbindungen bilden. Bei Gegenwart von Silber oder Quecksilberoxydsalzen wird kein oder nur sehr wenig Chlor, Brom, Jod in der wässerigen Lösung zu entdecken sein u. s. w.

Einige Säuren entdeckt man schon bei der Analyse der Basen, so z. B. die Säuren des Arsens an dem citronengelben Niederschlag, welchen sie mit Schwefelwasserstoff erzeugen (vergl. §. 36 B.), die Kohlensäure durch das Aufbrausen bei Zusatz von Salzsäure, ohne dass zugleich ein besonderer Geruch wahrzunehmen wäre; den Schwefel und Schwefelwassertoff an dem Geruch nach faulen Eiern, der sich beim Ansäuern der Flüssigkeit unter Aufbrausen kund gibt. Wollte man die beidengasförmigen Säuren durch chemische Reactionen nachweisen, so lässt man das Gas in Kalkwasser treten, oder man halte einen in Bleizuckerlösung getauchten Papierstreifen über die Flüssigkeit; eine Trübung in jener würde die Gegenwart der Kohlensäure, eine Schwärzung an diesem die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffes ausser allen Zweifel setzen. Auf die Chromsäure wird man schon durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und durch den Farbenwechsel aufmerksam, den Schwefelwasserstoff bei seinem Eintritt in die Flüssigkeit bewirkt. Als positives Reagens kann man eine Blei- oder Silberlösung benützen, die neutrale Flüssigkeit gibt mit Bleisalzen einen gelben, mit Silbersalzen einen purpurrothen Niederschlag von chromsaurem Blei und respective Silberoxyd.

§. 33.

Um die übrigen Säuren zu entdecken, bereitet man sich eine wässerige, oder wenn die zu prüfende Substanz in Wasser unlöslich ist, eine saure Lösung. Man nimmt gewöhnlich Salzsäure; hat aber die Untersuchung auf Basen die Gegenwart von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd nachgewiesen, so gebraucht man, um die Fällung dieser Metalle durch die Salzsäure zu verhindern, Salpetersäure.

Eine Probe der wässerigen Lösung, die mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht wurde, versetzt man mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Bei Gegenwart von Blei, Silber oder Quecksilberoxydul aber mit salpetersaurem Baryt und kocht. Ein entstehender Niederschlag kann Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Borsäure, die Säuren des Arsen, Kleesäure und Weinsäure enthalten.

Die Gegenwart der Kohlensäure, Chromsäure und der Säuren des Arsens ist schon bei der Auffindung der Basen entdeckt worden, sie sind daher nicht mehr Gegenstand einer besonderen Untersuchung; es bleiben also nur die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, die Borsäure, die Kleesäure und die Weinsteinsäure auszumitteln. Zu diesem Zwecke versetzt man einen Theil des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure; bleibt ein ungelöster Rückstand, so ist in der Verbindung Schwefelsäure zugegen. Ob auch die übrigen Säuren noch vorhanden sind, erfährt man durch folgende Reactionen.

Einen Theil der zu untersuchenden Substanz oder auch des Barytniederschlages übergießt man mit Alcohol, setzt etwas Schwefelsäure zu, erhitzt und zündet den Weingeist an, die grüne Färbung der Flamme lässt die Borsäure erkennen. Wäre Kupfer gleichzeitig vorhanden, so müsste dieses durch Schwefelwasserstoff früher entfernt werden.

Schwerer ist die Phosphorsäure zu entdecken. Hat man sich von der Abwesenheit der Arsen- und der Borsäure überzeugt, so kann man die salz- oder salpetersaure Lösung des Barytniederschlages mit molybdänsaurem Ammoniak versetzen und darauf erwärmen; erscheint eine gelbe Färbung oder ein ähnlich gefärbter Niederschlag, so ist Phosphorsäure in dem Niederschlage enthalten. Bei Gegenwart aber der genannten Säuren müsste die Arsenverbindung durch Schwefelwasserstoff zuerst entfernt werden, bevor man auf die Phosphorsäure reagieren darf.

Um Oxalsäure in einer wässerigen Lösung nachzuweisen, versetzt man dieselbe, nachdem man sie nöthigenfalls mit Ammoniak neutralisirte, mit Gypslösung. Ein Niederschlag, der in Essigsäure ungelöst bleibt, zeigt die Oxalsäure an.

Die Weinsteinsäure erkennt man am besten durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium mit Kalilauge in der Wärme. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einer Auflösung von Chlorcalcium und überschüssiger möglichst kohlenstofffreier Kalilauge, den hierbei etwa entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, die klare Flüssigkeit wird darauf einige Zeit gekocht. Bildet sich hierbei ein gallertartiger Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet, so ist die Weinsteinsäure unzweifelhaft nachgewiesen.

Um die Verbindungen des Chlors, Jods, Broms, Cyans zu entdecken, wird eine andere Portion der wässerigen Lösung mit Salpetersäure angesäuert und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ein entstandener Niederschlag kann die genannten Stoffe enthalten. Um sie von einander zu unterscheiden, digerirt man den Niederschlag mit mässig verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Jodsilber bleibt ungelöst, die übrigen Verbindungen sind in der ammoniakalischen Lösung. Man fällt

sie durch zugesetzte Salpetersäure: Um den Niederschlag weiter zu prüfen, kann man auf verschiedene Art verfahren. Glüht man den Niederschlag, so zersetzt sich das Cyansilber, während das Chlorsilber zu einer hornartigen Masse schmilzt. Das Cyan lässt sich ferner aus der ursprünglichen Lösung durch Zusatz von Eisenvitriol und wenigen Tropfen Salzsäure als Berlinerblau fällen. (Wäre das Cyan nicht an Metalle gebunden, sondern als Blausäure in der Lösung enthalten, was man an dem Geruche leicht erkennt, so müsste vor dem Zusatz des Eisensalzes die Blausäure mit Kali neutralisirt werden.) Das geschmolzene Chlorsilber kann man durch ein Stückchen Zink oder Eisen unter Wasser, das man mit Schwefelsäure schwach ansäuert, zersetzen und die wässerige filtrirte Lösung abermals auf Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd prüfen. Das Bromsilber verhält sich ganz wie das Chlorsilber. Behandelt man den Niederschlag, der Brom- und Chlorsilber enthält, mit starkem Chlorwasser in einem engen Glasröhrchen, so färbt er sich durch ausgeschiedenes Brom röthlich braun; auch die Flüssigkeit nimmt eine ähnliche Farbe an; beim Erwärmen füllt sich das Röhrchen mit hyacinthrothem Bromdampf.

Um endlich die Salpetersäure in wässriger Lösung zu entdecken, gibt man zu einer Probe derselben einen Krystall von Eisenvitriol, und fügt eine dem Flüssigkeitsvolumen gleiche Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu; bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich der Krystall braun, und gewöhnlich entweichen zugleich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure.

§. 39.

Bei Ausmittlung der Säuren in einer in Wasser unlöslichen und nur in Säuren löslichen Substanz würde man im Wesentlichen ganz auf die eben angegebene Weise verfahren. Die Gegenwart der Phosphorsäure und Oxalsäure würde man in diesen Fällen schon bei der Ausmittlung der Basen, welche die dritte Gruppe bilden, zu entdecken Gelegenheit haben, wenn sie an diese Metalloxyde oder an die alkalischen Erden gebunden wären. Man verwendet am besten die von den gefällten Metallen abfiltrirte Flüssigkeit, prüft sie übrigens ganz so, wie oben angegeben.

Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen.

§. 40.

Ist eine Substanz vom Wasser und Säure nicht oder nur theilweise gelöst worden, so kann der ungelöst gebliebene Rückstand nur aus den unlöslichen schwefelsauren alkalischen Erden, aus schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber bestehen. Um denselben auf seine Bestandtheile zu prüfen, befeuchtet man vor allen eine Probe mit Schwefelammonium, färbt sie sich schwarz, so ist Blei oder Silber zugegen, bleibt sie weiss, so enthält sie bloss die schwefelsauren alkalischen Erden. Im ersten Falle kocht man die Substanz anhaltend mit kohlensaurem Alkali, dadurch werden die schwefelsauren Salze in kohlen-saure Verbindungen verwandelt, indem die Schwefelsäure an das Alkali tritt, welches dagegen ihre Kohlensäure an die anderen Basen abgibt. Das Chlorsilber widersteht fast vollständig dieser Zersetzung. Man filtrirt nun die alkalische Lösung von den kohlen-sauren Salzen und dem Chlorsilber, das unverändert blieb, ab, weist in dem Filtrate, nachdem die Flüssigkeit durch Salzsäure angesäuert wurde, die Schwefelsäure durch Chlorbarium nach, und löst hierauf die auf dem Filter gebliebenen kohlen-sauren Salze, nachdem sie gut gewaschen sind, in ver-

dünnter Salpetersäure auf. Das Chlorsilber bleibt als Rückstand; es kann durch Digestion mit Ammoniak weiter geprüft werden. Das Bleioxyd, ferner der Baryt, Strontian und Kalk sind in der salpetersauren Lösung. Ist das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, so sind bloss die drei genannten alkalischen Erden in der Flüssigkeit vorhanden. Man trennt sie auf die oben angegebene Weise.

Nach dem eben angegebenen analytischen Verfahren wird man immer im Stande sein, die Gegenwart eines Stoffes in Gemengen zu entdecken. Man fordert aber vom gerichtlichen Chemiker sehr häufig nicht bloss den Nachweis irgend einer Substanz, sondern es soll oft dieselbe in ihrer gewöhnlichsten, am leichtesten erkennbaren Form dargestellt werden. Nicht immer ist dieses möglich, und man sollte daher auch von Seite des Gerichtes auf derartige Forderungen nicht zu vielen Werth legen. Wie übrigens die Ueberführung der Stoffe in bekannte Formen zu geschehen habe, wird im speciellen Theile bei jedem einzelnen Stoffe angegeben werden.

Allgemeine Anleitung zur Entdeckung der wichtigeren Pflanzenbasen.

§. 41.

Die Untersuchung so wie die Ausmittlung der Pflanzenbasen, insbesondere wenn sie mit anderen organischen Substanzen vegetabilischen oder animalischen Ursprungs gemengt sind, ist ungleich schwieriger und viel weniger verlässlich, als die Auffindung der Mineralbasen. Die Kenntniss von den Alkaloiden so wie ihrer nächsten Zersetzungsproducte ist viel zu ungenügend, als dass man im Stande wäre, die Reactionen, welche sie mit anderen chemischen Verbindungen hervorbringen, immer auf ihre Ursachen zurückzuführen, und darnach die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie eintreten oder modificirt werden. Häufig gelangt man durch die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften, so wie durch die Kenntniss der therapeutischen Wirkungen zu einer schnelleren Kenntniss der etwa vorhandenen Alkaloide, als durch deren chemische Untersuchung. Jedenfalls muss bei derartigen forensischen Untersuchungen der ärztliche Befund den chemischen ergänzen.

Die Untersuchung auf Pflanzenbasen unterscheidet sich von den gewöhnlichen analytischen Methoden dadurch, dass man in den meisten Fällen gezwungen ist, vor allem die Alkaloide aus dem Gemenge der sie begleitenden Substanzen zu trennen, und sie mehr weniger chemisch rein darzustellen, bevor man sie mit Reagentien behandeln darf. Man muss daher die Substanz, in welcher man Alkaloide vermuthet, oder in welcher sie aufgesucht werden sollen, einer Behandlung unterwerfen, wodurch es gelingt, dieselben von den heterogenen Stoffen zu isoliren.

Es führen verschiedene Wege zum Ziele, der sicherste dürfte der sein, auf welchem man die Alkaloide durch Lösungsmittel auszieht, von denen die geringste Menge anderer Stoffe aufgenommen wird. Man trenne also das Flüssige von den festen Substanzen durch Filtration oder durch Coliren, wasche den festen Rückstand mit Essigsäure hältigem Wasser, in dem die meisten Alkaloide löslich sind, mische die erhaltenen Flüssigkeiten zusammen und dampfe sie sehr vorsichtig im Wasserbade zur Trockene ein. Den Rückstand ziehe man mit reinen, dann mit Essigsäure hältigen Weingeist aus, destillire den Weingeist ab und versetze die zurückgebliebene Masse,

nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt wurde, mit kohlen saurem Kali, verdampfe zur Syrupdicke und lasse dann die Masse bis ungefähr 24 Stunden stehen; die meisten Alkaloide werden dadurch als schwer löslich gefällt; man sammele den Niederschlag, löse ihn wiederholt in wässriger Essigsäure, entfärbe, wenn es angeht, mit Thierkohle und fälle vom Neuen. Den Niederschlag suche man aus Alkohol zu krystallisiren. Hat man Ursache, vorzüglich nach flüchtigen Basen zu suchen, oder sollen diese bei der Untersuchung gleichfalls beachtet werden, so muss die essigsäure Lösung mit Kali übersättigt der Destillation in einer sauerstoffreinen Atmosphäre unterworfen werden. Sehr häufig trifft man in dem Destillate nebst den Pflanzenbasen zugleich auch Ammoniak oder sogenannte Substitutionsammoniake, welche der theilweisen Zersetzung der Pflanzenbasen ihre Entstehung verdanken. Man darf daher aus der alkalischen Reaction des Destillats nie sogleich den Schluss auf die Anwesenheit flüchtiger Pflanzenbasen ziehen. Manchen Alkaloiden fehlt völlig das Vermögen, alkalisch zu reagiren, andere besitzen es in nur sehr geringem Grade. Am besten prüft man ihr Reactionsvermögen in ihrer alkoholischen Lösung, und zwar auf geröthetes Lackmus oder auf Dahlienpigment. Auf Curcumae zeigen sehr wenige alkalische Reaction.

§. 40.

Die Fällungsmittel, durch welche die organischen Basen aus ihren Lösungen und Verbindungen niedergeschlagen werden, sind wenig charakteristisch, so dass es schwer hält, die Alkaloide ähnlich wie die organischen Oxyde darnach in bestimmte Gruppen zu ordnen.

Jodtinctur und insbesondere eine Jod-Kaliumlösung, die überschüssiges Jod enthält, fällt vorzüglich aus wässrigen Flüssigkeiten fast alle Pflanzenbasen, die Färbung der Niederschläge ist aber bei allen nahe gleich gelb, kermes- oder chocoladebraun. Dieses Reagens dient daher viel besser dazu, aus einer mit anderen Stoffen gemengten Auflösung eines Pflanzenalkali's dieses auszufällen, als die einzelnen von einander zu unterscheiden. Die erhaltenen Niederschläge lösen sich in kochendem Alkohol und krystallisiren beim Erkalten in gelben Blättern.

Um aus ihnen die Base zu isoliren, vermischt man den Niederschlag mit Wasser, fügt einige Tropfen von einer freien Säure, dann Zink oder Eisenfeile hinzu, das Metall nimmt das Jod auf und die Base geht gleichfalls mit in Lösung, man fällt Metall und Base durch Ammoniak oder kohlen saures Natron und zieht aus dem gewaschenen Niederschlag das Pflanzenalkali durch Alkohol aus. Diese Darstellungsmethode bietet den Vortheil, dass dadurch das Entfärben mit Thierkohle umgangen wird, welches, wie §. 12 erwähnt, bei gerichtlichen Untersuchungen überhaupt vermieden werden soll, und bei der Ausmittlung von Pflanzenbasen vollkommen fehlerhaft ist, weil ein guter Theil derselben sich auf der Kohle niederschlägt und viele Basen sogar vollständig bei grosseren Mengen von Kohle ausgefällt werden. Die §. 41 im Allgemeinen angegebene Methode wäre daher bei gerichtlichen Untersuchungen häufig dahin zu modificiren, dass der alkoholische Auszug zur Trockene verdampft, in Salzsäure haltendem Wasser gelöst und dann die Flüssigkeit durch eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium gefällt wird.

Ein anderes fast allgemein anwendbares Fällungsmittel ist die Gerbsäure oder ein gerbsäurehaltiges Infusum. Besser ist es, die wässrige Lösung des Reagens anzuwenden, als eine weingeistige. Die gebildeten Niederschläge sind fast alle weiss oder grauweiss, und in Alkohol mehr weniger leicht löslich. Da viele andere und insbesondere thierische Substanzen durch Gerbsäure fällbar sind, so wird man diesem Reagens bei forensischen Untersuchungen auf Pflanzenbasen eine nur beschränkte Anwendung gestatten.

Die fixen Alkalien, Kali und Natron und deren kohlen-saure Salze zerlegen vermöge ihrer stärkeren Affinität zu den Säuren, die Salze der organischen Basen; nicht immer aber werden letztere durch diese Zersetzung isolirt erhalten, denn einige bleiben in der Flüssigkeit aufgelöst, andere scheiden sich allerdings ab, lösen sich aber im überschüssigen Fällungsmittel wieder auf. Das doppelt kohlen-saure Natron fällt manche Pflanzenbasen nur aus neutralen, andere dagegen auch aus sauren Lösungen. Auf diese eigenthümlichen Reactionsverhältnisse lassen sich einige Trennungsmethoden der Alkaloide nach bestimmten Gruppen zurückführen.

Ausgezeichnet ist die Neigung der Pflanzenbasen, mit gewissen Metallsalzen Doppelverbindungen zu bilden, das Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid, Kupfer- und Silbersalze sind es vorzüglich, mit welchen die Alkaloide Doppelsalze nach bestimmten proportionalen Verhältnissen bilden. Während die Salze der Pflanzenbasen in Wasser löslich sind, zeichnen sich diese Doppelsalze mehr weniger durch Unlöslichkeit oder durch bestimmte Krystallformen u. s. w. aus. Desshalb erleichtern sie sehr häufig die qualitative Bestimmung.

Ein häufiger gebrauchtes Reagens zur qualitativen Unterscheidung der Alkaloide ist das Schwefelcyankalium, welches mit einigen Basen ganz gut charakterisirte Verbindungen bildet. Morphin z. B. und Narcotin werden durch dieses Reagens nicht verändert, Strychninsalze erzeugen mit Schwefelcyankalium versetzt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus breiten Nadeln bestehend erscheint. Brucein gibt unter gleichen Umständen polyedrische Krystallkörner; Veratrin erzeugt nur in concentrirten Lösungen einen flockigen gelatinösen Niederschlag, der im überschüssigen Fällungsmittel verschwindet. Aehnlich verhält sich Emetin, der Niederschlag aber ist pulverig.

Die Färbungen, welche concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, ferner Chlor bei einigen Pflanzenbasen hervorbringen, werden gleichfalls zur qualitativen Ausmittlung benützt. Nur für manche sind diese Erscheinungen so charakteristisch, dass sie einigen Werth verdienen; bei anderen sind sie zu unbestimmt, als dass sie irgend eine Ueberzeugung begründen könnten.

Aus Allem geht hervor, wie unsicher die Ausmittlung der Pflanzenbasen ist, und wie ungenügend die chemischen Reactionen sind, durch welche ihre Gegenwart dargethan werden soll.

§. 43.

Um wenigstens die Rudimente zu einem analytischen Verfahren bei Untersuchung der Pflanzenbasen zu geben, mögen noch folgende Bemerkungen ihre Stelle finden.

Die Alkaloide lassen sich durch Destillation in flüchtige und fixe trennen. Der Rückstand von der Destillation darf aber zur Aufsuchung fixer Pflanzenbasen nicht mehr verwendet werden, weil bei Gegenwart stärkerer anorganischer Basen, Kali z. B. oder Kalk, unter deren Mitwirkung die Destillation auszuführen ist, die Alkaloide überhaupt eine Zersetzung erfahren, und häufig erhält man im Destillate eine Base, die nicht in der Substanz, welche der Destillation unterworfen wurde, als solche enthalten war, sondern durch Zersetzung einer fixen Base entstanden ist. Ein Umstand, der immerhin Beachtung verdient.

Die flüchtigen Basen können nur durch Destillation in einer sauerstoff-freien Atmosphäre gewonnen werden, denn sie erleiden bei Zutritt der Luft leicht eine Zersetzung. Einige Basen lassen sich schon mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, z. B. Nicotin, andere sind bloss im wasserfreien Zustande unzersetzt flüchtig,

z. B. Coniin, mauche verflüchtigen sich erst bei höherer Temperatur, unterliegen aber zugleich einer theilweisen Zersetzung, so das Atropin, Daturin, Hyoscyamin.

§. 44.

Die flüchtigen Pflanzenbasen unterscheiden sich von einander durch folgende Eigenschaften: Nicotin und Coniin sind schon bei geringeren Hitzegraden vollständig flüchtig, das Atropin, Daturin, Hyoscyamin und Aconitin erfordern höhere Temperaturen, nur das Hyoscyamin verflüchtigt sich theilweise schon mit den Wasserdämpfen, die übrigen erst beim Erhitzen für sich, alle erleiden eine partielle Zerlegung.

Das Nicotin und Coniin sind öllartig flüssig, beide erzeugen auf Papier einen vorübergehenden Fettfleck, werden bei Luftzutritt dunkel und verdicken zu extractartigen Massen; beide lösen in niederer Temperatur etwas Wasser auf, das in höherer Temperatur sich ausscheidet und dadurch eine Trübung bewirkt. Das Nicotin riecht stark nach Tabak, das Coniin nach Schierling (Mäuseurin); das Nicotin löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether, das Coniin braucht 100 Thle. Wasser zur Lösung. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen das Nicotin ohne charakteristische Erscheinungen, das Coniin färbt sich mit Salpetersäure blutroth, mit Schwefelsäure anfangs purpurroth, dann olivengrün. Chlor zersetzt das Nicotin rasch unter Bildung von Salzsäure und einer blutrothen, im Sonnenlichte farblos werdenden Flüssigkeit, die unter 80° krystallisirt und auf Wasserzusatz einen weissen Körper abscheidet. Das Coniin wird ebenfalls durch Chlor rasch unter Bildung einer krystallinischen flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindung zersetzt. Die Nicotinsalze sind in Wasser leicht löslich und die Lösungen lassen sich ohne Zersetzung nicht verdunsten. Auch die Coniinsalze sind sehr leicht löslich; an der Luft färbt sich die Salzlösung zuerst roth oder violett, dann dunkelgrün oder tiefblau, nach Zusatz von Kali verschwindet die Farbe.

Beide Basen lassen sich schon nach ihrer Aggregatform von dem Atropin, Daturin, Hyoscyamin und Aconitin, untereinander durch das eben angeführte Verhalten unterscheiden.

Schwerer lassen sich die eben genannten vier theilweise flüchtigen Basen von einander erkennen. Sie sind alle fest; das Aconitin krystallisirt in Körnchen, das Hyoscyamin in sternförmig, das Daturin und Atropin in büschelförmig vereinten Nadeln. Im reinen Zustande sind alle vier Basen geruchlos, im unreinen Zustande riecht das Daturin und Hyoscyamin höchst widerlich, betäubend, tabakähnlich. Das Hyoscyamin ist in Wasser leicht löslich, das Aconitin braucht 150 Thl. kaltes Wasser zur Lösung; noch schwerer lösen sich das Daturin und Atropin, deren Löslichkeitsverhältnisse zu Wasser, Alkohol und Aether nahe gleich sind. An der Luft bleiben diese Basen bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, ihre Lösungen dagegen werden mehr weniger leicht zersetzt. Besonders beim Erwärmen mit Kali entwickeln sie rasch Ammoniak, und scheiden harzige Körper ab; das Hyoscyamin und Atropin erleiden diese Zerlegung am raschesten. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sich, ohne besondere Erscheinungen im Geleite zu haben. Platinchlorid fällt keine dieser Basen, und auch die übrigen Reactionen geben für die Erkennung derselben keine Anhaltspuncte. Hieraus folgt, dass bloss Atomgewichtsbestimmungen uns zur Kenntniss der Natur dieser Basen führen. Wären ihre Zersetzungsproducte näher bekannt, so liesse sich gewiss aus diesen behufs ihrer Unterscheidung mancher Vortheil ziehen.

§. 45.

Von den nicht flüchtigen Alkaloiden mögen als die wichtigeren das Colchicin, das Morphin, das Narcotin, das Strychnin, das Brucin und das Veratrin herausgehoben werden. Durch ihr Verhalten zu ätz- und kohlensaurer Alkalien lassen sich diese Basen von einander nach Gruppen trennen. Das Colchicin und Morphin wird durch Alkalien gefällt, der Niederschlag löst sich aber im überschüssigen Fällungsmittel wieder auf, während die übrigen angeführten Pflanzenbasen ungelöst bleiben. Es lässt sich also das Colchicin und Morphin durch überschüssige Kalilauge von den übrigen trennen. Das Morphin ist in Aether unlöslich, das Colchicin dagegen löst sich in demselben leicht auf. Jenes wird durch Salpetersäure roth bis gelbroth, dieses dunkelviolett und blau gefärbt, die letztere Farbe geht schnell in olivengrün und endlich in gelb über. Für Morphin ist auch noch die dunkelblaue Färbung charakteristisch, welche es beim Betupfen mit neutraler Eisenchloridlösung annimmt; diese Reaction tritt aber bei Gegenwart einer freien Säure nicht auf, und sie wird durch essigsaure Salze weniger deutlich.

Das Narcotin (und nebst diesen auch das Chinin und Cinchonin) lässt sich vom Strychnin, Brucin und Veratrin durch doppelt kohlensaures Natron trennen. Jenes wird nämlich durch dieses Reagens sowohl aus neutralen als aus sauren Lösungen gefällt, während diese nur aus neutralen Lösungen durch doppelt kohlensaures Natron fällbar sind, weil sie in der frei werdenden Kohlensäure aufgelöst erhalten werden. Säuert man also die zu prüfende Flüssigkeit an, und versetzt sie dann mit doppelt kohlensaurem Natron, so fällt Narcotin (auch Chinin und Cinchonin) heraus, die übrigen Basen bleiben gelöst. Das Narcotin ist in Aether löslich, in Ammoniak unlöslich, zwei Eigenschaften, durch welche sich dasselbe von Chinin und Cinchonin unterscheiden und trennen lässt; das Chinin ist nämlich in Ammoniak, das Cinchonin aber nicht in Aether löslich.

Die Unterscheidung von Strychnin, Brucin und Veratrin, so wie die Trennung der beiden letzteren von den ersteren ist nicht schwer durchzuführen. Das Strychnin ist in absolutem Alkohol unlöslich, Brucin und Veratrin sind löslich. Für die Erkennung des Strychnins dient die Reaction, welche Schwefelsäure nach Zusatz eines Tropfens chromsauren Kali's erzeugt, die Lösung nimmt eine tiefblaue, bald roth werdende Färbung an. Auch die Krystallform der Niederschläge, welche Schwefelcyankalium und Quecksilberchlorid erzeugen, ist charakteristisch. Jene bestehen aus mikroskopischen breiten, diese aus sternförmig gruppirten Nadeln.

Wegen ihres gleichen Verhaltens zu Lösungs- und Fällungsmitteln lassen sich Brucin und Veratrin schwer von einander trennen, aber demungeachtet leicht unterscheiden. Brucin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv rosa-roth, Veratrin ballt sich mit Schwefelsäure benetzt harzartig zusammen, und löst sich zu einer immer dunkler gelb werdenden Flüssigkeit auf, die in blutroth übergeht, dann carmoisiroth und nach längerer Zeit violett wird. Brucin färbt sich mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht hochroth, dann intensiv gelbroth, und wird beim Erwärmen gelb; setzt man zur erwärmten Flüssigkeit etwas Schwefelammonium, so wird die Farbe intensiv violett. Veratrin ballt sich mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet zu harzartigen Klümpchen, die sich langsam mit intensiv rothgelber Farbe lösen. Schwefel-

cyankalium bildet bei Brucinsalzen einen körnig krystallinischen Niederschlag, mit Veratrinsalzen dagegen nur in ganz concentrirten Lösungen eine gelatinöse Fällung. Brucin löst sich in Aether gar nicht, Veratrin schwer auf.

§. 46.

Hätte man eine Substanz zu untersuchen, die durch die vorbereitenden Operationen als eine nicht flüchtige Pflanzenbase so weit rein dargestellt wurde, dass man sicher sein kann, die noch etwa vorhandenen fremden Beimengungen werden die Reactionen nicht verdecken oder abändern, so könnte man auf folgende Weise zu einem zuverlässigen Resultate gelangen.

Man neutralisire die Substanz mit Salzsäure und bereite sich eine concentrirte wässrige Lösung. Einen Theil derselben versetze man sehr vorsichtig mit Kalilauge, und beachte, ob ein Niederschlag entstehe. Hat sich einer gebildet, so setze man überschüssige Kalilauge zu, verschwindet er, so war die Base Morphin oder Colchicin. Die Unterscheidung beider wird durch die oben angegebenen Reactionen theils an der ursprünglichen Substanz, theils an der wässrigen Lösung derselben vorgenommen.

Blieb der Niederschlag im überschüssigen Fällungsmittel ungelöst, so wäscht man ihn mit wenig Wasser, und löst ihn darauf in verdünnter Schwefelsäure auf; die saure Flüssigkeit wird mit einer kalt gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron versetzt, bis die saure Reaction eben verschwindet, man schüttelt die Flüssigkeit und lässt dann das Gemische einige Zeit ruhig stehen.

Scheidet sich ein Niederschlag ab, so kann er entweder Narcotin oder Cinchonin oder Chinin sein. Um darüber Gewissheit zu erlangen, versetzt man eine neue Probe der ursprünglich bereiteten wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak, und darauf mit Aether. Bleibt selbst nach längerem Schütteln der Niederschlag ungelöst, so ist er Cinchonin. Zum weiteren Beweise prüfe man ihn mit den Reagentien, welche für diese Base als besonders charakteristisch hervorgehoben wurden. Hatte sich der Niederschlag in Aether gelöst, so verdunstet man letzteren bei gelinder Wärme, trägt aber Sorge, dass das gleichzeitig mit abdunstende Ammoniak immer wieder ersetzt werde. Scheidet sich bei dieser Behandlung ein unlöslicher Körper ab, so besteht er aus Narcotin, wenn nicht, so ist Chinin in der Flüssigkeit zugegen, und kann durch Abdampfen erhalten werden. Die weitere Prüfung mit den entsprechenden Reagentien wird den Befund ergänzen.

Hatte zweifach kohlensaures Natron in der sauren Lösung keinen Niederschlag hervorgebracht, so digerirt man eine Probe der zu untersuchenden Substanz in einem Glasröhrchen, das mit einem Kork verschlossen wird, mit absolutem Alkohol, bleibt sie ungelöst, so ist sie Strychnin; man constatirt dieses durch die weitere Prüfung mit den charakteristischen Reagentien. Hätte sie sich gelöst, so bringe man eine trockene Probe der Substanz mit concentrirter Salpetersäure zusammen, bilden sich harzige Klümpchen, die sich zu einer intensiv rothgelben Flüssigkeit auflösen, so ist Veratrin zugegen, färbte sich die Probe hochroth und beim Erwärmen gelb, nach Zusatz von Schwefelammonium aber zur erwärmten Flüssigkeit violett, so deutet diese Reaction auf Brucin. Durch die Prüfung mit den andern Erkennungsmitteln verschafft man sich hierüber Gewissheit.

Untersuchung von Gasarten.

§. 47.

Gase dürften wohl nur in den seltensten Fällen Gegenstand einer gerichtlich chemischen Untersuchung werden. Um jedoch auch für diese aussergewöhnlichen Aufgaben eine Anleitung zu finden, wie dieselben zu lösen seien, soll in Kurzem die Analyse der Gase, welche am wahrscheinlichsten noch Gegenstand des Nachweises werden könnten, angegeben werden.

§. 48.

Zur Aufsammlung von Gasen, welche von Wasser wenig oder gar nicht absorbirt werden, dienen mit Wasser vollgefüllte Gefässe, Flaschen u. dgl., welche in dem Raume, wo sich das Gas befindet oder wo es sich entwickelt, so ausgeleert werden, dass sie sich mit dem Gase füllen können. Zweckmässig ist es, die Flaschen, in welchen man das Gas ansammelt, nicht ganz von Wasser zu entleeren, sondern ungefähr so viel, als der Hals der Flasche fasst, in derselben zu lassen, damit es neben dem Korke, womit die Flaschen verstopft werden, noch als Sperrflüssigkeit den Zutritt der atmosphärischen Luft abhalte und so die Diffusion der Gase verhindere. Aus eben diesem Grunde werden auch die mit Gas gefüllten Gefässe umgestürzt, mit dem Halse nach abwärts unter Wasser gestellt, aufbewahrt.

Statt Gase in Flaschen anzusammeln, kann man sich dieselben aus Räumen, wo sie angehäuft sind, und die zu betreten gefährlich wäre, mittelst eines Aspirators verschaffen. Dieser besteht seiner einfachsten Form nach aus einem vollkommen verschliessbaren luftdichten Gefässe, z. B. einer grösseren Flasche mit weitem Halse, welche nahe am Boden durchbohrt ist (im Nothfalle könnte jedes Fässchen dazu dienen, an dessen oberem und unterem Boden eine Oeffnung angebracht ist, deren jede mittelst eines gut eingefügten Hahnes nach Belieben geöffnet und verschlossen werden kann). Um das Gefäss mit Wasser bequem füllen zu können, geht vom oberen Boden bis nahe an den unteren eine gleichfalls durch einen Hahn verschliessbare Trichter- röhre. Von dem Hahne, der an der oberen Oeffnung angebracht ist, geht eine rechtwinklicht gebogene nach Bedarf mehr minder lange Leitungsröhre ab. Es versteht sich wohl ohne weitere Erklärung, dass, wenn das Gefäss mit Wasser vollkommen angefüllt ist, und dann die Hähne an der Leitungsröhre sowohl als am unteren Boden des

Gefässes geöffnet werden, in dem Verhältnisse, als Wasser ausfliesst, gerade nur jene Luft in das Gefäss einströmt, welche unmittelbar die Mündung der Leitungsröhre umgibt, und dass zugleich der Menge des abgeflossenen Wassers die Menge der Luft gleichkommt, welche in das Gefäss eingetreten ist, somit darnach gemessen werden kann. Fig. 7. stellt einen Aspirator, wie man sich denselben für qualitative Versuche improvisiren könnte, in seiner einfachsten Form dar.

a ist das Wassergefäss, *b* die Pipe am Boden desselben, welche den Abfluss des Wassers regulirt, die Trichterröhre, durch welche das Gefäss gefüllt werden kann, und *d* ein Stück der nach Bedarf verschieden langen Leitungsröhre, die auch durch einen Kautschukschlauch repräsentirt sein kann.

Fig. 7.



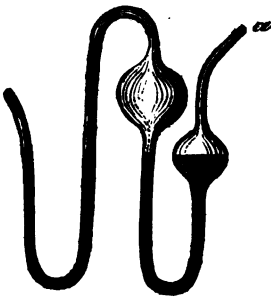
§. 49.

Um Gase aus einem Gefässe in das andere zu überfüllen, braucht man pneumatische Wannen, die durch jedes tiefere Wassergefäss ersetzt werden können, in das man eine bis nahe ans Niveau der Flüssigkeit reichende Unterlage gibt, auf welcher Gasrecipienten, Cylindergläser, Proberöhrchen etc. sicher und fest hingestellt werden können. Sind die Recipienten mit Wasser vollgefüllt und mit ihrer Oeffnung auf die Unterlage gebracht, so rückt man sie mit der einen Hand bis über den Rand der Unterlage, und nähert mit der andern Hand das Gasgefäss so, dass beim Neigen des letzteren dessen Oeffnung gerade unter die Oeffnung des Recipienten komme. Neigt man darauf das mit Gas erfüllte Gefäss mit seinem Boden langsam und vorsichtig nach abwärts, so strömt die Flüssigkeit in dasselbe ein und treibt das Gas vor sich her, das keinen anderen Ausweg hat, als in den Recipienten, unter dessen Oeffnung es sich eben befindet, aufzusteigen. Den mit Gas gefüllten Recipienten rückt man nun auf seine Unterlage zurück, oder man bringt ihn mit einer gut anpassenden, matt geschliffenen Glasplatte bedeckt aus dem Wassergefässe, je nach Beschaffenheit der weiteren Versuche, die man damit anstellen will.

§. 50.

Bequemer geschieht das Umleren der Gase aus dem einen Gefässe in das andere durch die sogenannte Gaspipette. Diese besteht (Fig 8.) aus einer in zwei grösseren Kugeln aufgeblasenen Glasröhre, die in vier Schenkel U-förmig so gebogen ist, dass die eine Kugel höher steht als die, von welcher das Mundstück *a* abgeht. Die erste Kugel dient als Gasreservoir, die dem Mundstücke zunächst liegende zur Aufnahme der Sperrflüssigkeit. Vom Reservoir geht die U-förmig gebogene Schenkelröhre ab; sie hat die doppelte Bestimmung, einerseits in die Gefässe eingebracht zu werden, aus welchen man das Gas entfernen will, und anderseits, wenn man eine genügende Gasmenge in die Pipette durch Saugen an dem Mundstücke eingezogen hat, Sperrwasser aufzunehmen und so das Gas vom Zutritte der atmosphärischen Luft abzuschliessen. Desshalb muss auch schon vor dem Gebrauche der Pipette in die

Fig. 8.



U-förmige Schenkelröhre Wasser eingezogen werden, welches dann beim Saugen aus dem Reservoir in die tiefer liegende Kugel tritt und so auch von dieser Seite den Zutritt der Luft verhindert. Bei dem Gebrauche dieser Pipette füllt man also zuerst die Schenkelröhre durch Untertauchen in der pneumatischen Wanne mit Wasser, bringt darauf die Mündung in das Gefäss, aus welchem das Gas genommen wird, saugt eine beliebige Menge ein, und zieht darauf die Pipette durch Untertauchen in der pneumatischen Wanne aus dem Gefässe, und saugt etwas Sperrwasser nach. Bläst man bei dem Mundstücke Luft ein, so treibt das in der tiefer liegenden Kugel vorhandene Sperrwasser das Gas aus dem Reservoir in den U-förmigen Schenkel, und von da in jenes Gefäss, in welches man die Mündung der Pipette unter Wasser gebracht hat.

§. 51.

Die von Wasser leicht absorbirbaren Gase können in der wässerigen Lösung nach den bereits für die Entdeckung der Säuren und Basen angegebenen Verfahren

leicht entdeckt und nachgewiesen werden. Unter den schwer oder gar nicht absorbirbaren Gasen nehmen bloss noch folgende die Aufmerksamkeit des Gerichts-Chemikers in Anspruch: die Bestandtheile der atmosphärischen Luft, Sauerstoff und Stickstoff, ferner der Wasserstoff, der Arsenwassertoff, das ölbildende und das Sumpfgas, das Schwefelwasserstoffgas, das Chlor, die schweflige Säure, das Kohlenoxyd und die Kohlensäure.

Die eben angeführten Gase lassen sich nach ihrem Verhalten zu Kalilauge in zwei Abtheilungen bringen. Das Chlor, die Hydrothionsäure, die schweflige Säure und Kohlensäure werden von der Kalilauge absorbirt (1. Abtheilung), die übrigen nicht (2. Abtheilung). Dieses Verhalten der Gase zur Aetzkalklösung gibt den besten Anhaltspunct für die qualitative Untersuchung.

§. 57.

Man füllt sich in der pneumatischen Wanne einen Probecylinder mit der zu bestimmenden Gasart, fügt dann mittelst einer Pipette eine concentrirte Kalilösung hinzu und schüttelt; wird das Gas vollkommen absorbirt, so gehört es in die erste Abtheilung, findet keine Raumverminderung statt, so sind bloss Gase der zweiten Abtheilung zugegen. Steigt die Kalilösung im Probecylinder höher, so sind Gase beider Abtheilungen vorhanden. Die weitere Untersuchung zerfällt nun in die Bestimmung a) der von Kali absorbirten, und b) der nicht absorbirten Gase.

a) Man füllt sich ein Proberöhrchen mit dem überhaupt zu analysirenden Gase, zu welchem keine Kalilösung gesetzt war, und schüttelt sie mit Kalk oder Barytwasser (letzteres ist vorzuziehen); eine weisse Trübung zeigt die Gegenwart von Kohlensäure an, und verschwand hierbei das Gas ganz aus der Röhre, so bestand es bloss aus diesem. Zum Unterschiede von der schweflichten Säure kann man noch einen Versuch mit Bleisuperoxyd (braunes Bleioxyd) machen, die schweflichte Säure wird davon rasch absorbirt, die Kohlensäure gar nicht.

Einen anderen Theil des Gasgemenges, zu dem noch kein Kali gefügt wurde, schüttle man mit salpetersaurer Silberoxydlösung; ein schwarzer Niederschlag deutet auf Schwefelwasserstoff, das sich übrigens schon durch den Geruch nach faulen Eiern kund gibt. Wird das Gas vom Reagens vollständig absorbirt, so bestand es bloss aus Hydrothion. Es lässt sich anzünden, brennt mit bläulicher Flamme und verbreitet dabei den Geruch nach brennendem Schwefel.

Bleicht eine Probe des Gases Lackmustinctur, und wird es auch von Quecksilber absorbirt, so enthielt oder bestand es aus Chlor.

Wird das Gas nicht bloss von Kalilösung, sondern auch von Bleisuperoxyd oder von saurer chromsaurer Kalilösung absorbirt, so ist es oder enthielt es schweflichte Säure, die sich schon durch den Geruch verräth.

Zur Erkennung der von Kali nicht absorbirbaren Gase führen folgende Versuche:

Man bringt in einen Theil des Gasgemenges, das von Kali unabsorbirt zurückblieb, an einem Eisen- oder Platindraht befestigten feuchten Phosphor. Bilden sich weisse Nebel, und nimmt das Volumen des Gasgemenges ab, oder füllt sich die Proberöhre ganz mit Sperrflüssigkeit, so enthielt oder bestand es aus Sauerstoff; ein glimmender Körper veranlasst keine Verbrennung des Gases, aber er brennt selbst fort oder — bei reinem Sauerstoff — er entflammt sich. Wäre bei Annäherung eines glimmenden Spanes zum Gase eine Verpuffung erfolgt, so müsste es neben Sauerstoff Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff enthalten.

Bewirkt salpetersaures Silberoxyd in einer Probe des Gasgemenges einen schwarzen Niederschlag, und verminderte sich dabei oder verschwand der vom Gase eingenommene Raum, so enthielt oder bestand es aus Arsenwasserstoff. Brennt das Gas ohne eigenthümlichen Geruch zu erzeugen, und wird es von einem gleichen Volumen Chlorgas, das man hinzufügte, im zerstreuten Sonnenlichte absorbiert, ohne dass darauf hinzugefügtes Barytwasser (Kalkwasser) einen weissen Niederschlag erzeugte, so bestand es aus Wasserstoffgas.

Ist die Flamme gelb und entsteht nach Behandlung des Gases mit Chlor auf Zusatz von Barytwasser eine Trübung, so war Sumpfgas zugegen.

Zeigten sich nach der Behandlung des Gasgemenges mit Chlorgas ölige Striemen auf der Sperrflüssigkeit, und riecht diese angenehm ätherisch, so war auch ölbildendes Gas zugegen.

Brennt das Gas mit blauer Flamme und trübte es nach Behandlung mit Chlor und Zusatz von Kalkwasser letzteres, so deuten diese Erscheinungen auf Kohlenoxyd, das von Kalium absorbiert wird.

Bilden sich im Gasgemenge nach Zutritt von atmosphärischer Luft braunrothe Dämpfe, oder färbt sich eine zugesetzte Eisenvitriollösung roth oder dunkelbraun, so enthält das Gasgemenge Stickoxyd.

Unterhält endlich das Gas das Verbrennen nicht, ist es auch nicht brennbar und erzeugt es mit allen bisher angeführten Reagentien keine Veränderung, so besteht es aus Stickstoff.

Ueber Gifte und Vergiftung in gerichtlich-chemischer Beziehung.

§. 53.

Alle Erdenkörper unterliegen einem beständigen Wechsel ihres Seins, der sich an denselben entweder in veränderten Formen- oder in veränderten Mischungsverhältnissen kund gibt. Als letzte Ursache liegen diesen Veränderungen entweder mechanisch oder chemisch wirkende Kräfte zu Grunde.

Die mechanisch wirkenden Kräfte berühren zunächst die Formenverhältnisse der Körper und die dabei etwa auftretenden Mischungsveränderungen sind secundärer Art, und erst durch die geänderten Formenverhältnisse bedingt worden.

Wirken die Stoffe auf einander chemisch ein, so drückt sich diese Wirkung vor allem in einer anderen Zusammensetzung der Körper aus, und die neuen Verbindungen nehmen diejenigen Formen an, welche die äusseren Umstände, unter denen die chemische Einwirkung erfolgte, anzunehmen gestatteten. Denn der Effect eines chemischen Processes wird nicht bloss durch die Affinität und durch die Eigenschaften der auf einander einwirkenden Stoffe bestimmt, sondern es machen sich als zweiter Factor die äusseren Umstände geltend, welche dadurch, dass sie die physischen Eigenschaften der Stoffe modificiren, sowohl die chemische Affinität anregen, als auch die Richtung bestimmen, in der sie sich an den Körpern äussert. Die chemische Verwandtschaft ist keine constante Grösse, die sich unter allen Verhältnissen auf gleiche Art geltend macht, sondern sie ist mit ihrer Thätigkeitsäusserung zunächst an die äusseren Umstände geknüpft, unter denen sich die Körper befinden, und welche den Grad sowohl als auch die Art ihrer Wirkungen bedingen. So z. B. verhalten sich zwei Stoffe, Quecksilber und Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur indifferent gegeneinander. Steigert man die Wärme, so dass sie den Siedepunct des Quecksilbers noch nicht erreicht, so vereinigen sich die beiden Stoffe zu dem sogenannten rothen Präcipitat — Quecksilberoxyd — der bis oder über den Siedepunct erhitzt, wieder in seine Bestandtheile zerfällt.

§. 54.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass man jeden Erdenkörper als das Product zweier Factoren betrachten könne, von welchen den einen Factor die Stoffe, aus denen der Körper besteht, bilden, den anderen Factor aber setzen die äusseren Umstände zusammen, unter welchen die Einwirkung der Stoffe auf einander veranlasst und zu Ende geführt wurde.

Jede Veränderung, welche die Factoren erleiden, muss im Producte wiederkehren; man wird es demnach begreiflich finden, dass die Körper den jeweiligen Umständen entsprechende Veränderungen erleiden, und dass eine Substanz unter verschiedenen äusseren Verhältnissen bei einem und denselben Stoff eine sehr verschiedenartige, oft sogar eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen werde. Man sieht, wie wichtig die Würdigung dieser Momente für die Beurtheilung ist, ob eine gegebene Substanz die bezeichneten Effecte wirklich hervorbringen konnte.

§. 55.

Der Erfolg eines chemischen Processes hängt häufig ganz von den äusseren Umständen ab, unter welchen er Statt findet. Auch der Lebensprocess, der seinem innersten Wesen nach ein chemischer Process ist, ist strenge an das Vorhandensein bestimmter äusserer Bedingungen geknüpft, jede erhebliche Aenderung an diesen macht sich durch eine Abweichung vom normalen Gange an jenem bemerkbar.

In so weit der Chemismus des Lebensprocesses bisher erforscht ist, lässt sich mit unterschiedener Bestimmtheit behaupten, dass innerhalb der Sphäre des organischen Lebens die Verbindungen ganz nach denselben Affinitätsgesetzen erfolgen, nach welchen die Bildung anorganischer Verbindungen geschieht. Bei der Beurtheilung des Erfolges also, welchen ein chemisch einwirkender Körper auf ein lebendes Wesen hervorbringt, müssen dieselben Momente berücksichtigt, und derselbe Standpunct beibehalten werden, von welchem aus man überhaupt die chemischen Prozesse zu beurtheilen pflegt.

§. 56.

Je nach den Zwecken, welchen der Mensch die Gegenstände der Sinnenwelt unterordnet, bezeichnet er auch die Wirkungen der Körper auf einander als nützliche und schädliche, als fördernde und hemmende, und wenn diese Wirkungen weniger eine Veränderung in den Formen-, als in den Mischungsverhältnissen hervorbringen, mit specieller Beziehung auf die vitalen Prozesse als heilsame und giftige.

Veranlasst oder erzeugt eine Substanz in einem Organismus eine solche Veränderung, dass dieser seine bestimmte Lebensform nicht mehr behaupten kann, sondern im Conflict mit dem einwirkenden Stoffe in seiner elementaren Zusammensetzung gefährdet wird, so nennt man jene den normalen Process störende Substanz Gift, und den Organismus, der durch sie in seiner Existenz bedroht ist, vergiftet.

Diese wissenschaftliche Begriffsstellung des Wortes Gift dürfte auch den juridischen Anforderungen genügen. Das österreichische Gesetz kennt keine besondere Gattung des Mordes unter dem Namen Giftmord, sondern es reihet diesen unter die verschiedenen Arten des Meuchelmordes. Damit sich eine Tödtung als Meuchelmord qualificire, muss dieselbe auf eine hinterlistige Weise, gegen welche der Angegriffene sich nicht wahren konnte, vollbracht sein. Dieses den Meuchelmord charakterisirende Merkmal hat die Veranlassung gegeben, dass man Gift nur solche Stoffe nannte, die schon in kleinen Gaben beigebracht die Gesundheit stören oder das Leben vernichten. Dieser Definition liegt die Annahme zu Grunde, dass bloss in der hinterlistigen Art der Darreichung des Giftes, wodurch die That der Wahrnehmung des Beschädigten entging, das Wesen der Tücke liege. Aber ein Giftmord kann ja auch gewaltsam verübt sein, und eine Vergiftung kann ja auch mit Substanzen ausgeführt werden, welche nur in grösserer Gabe tödtliche Wirkungen erzeugen, und demnach auch der Wahrnehmung blossliegen, abgesehen davon, dass die meisten Gifte selbst in der kleinsten Gabe durch ihren eigenthümlichen Geschmack sich verrathen. Das Wesen der Tücke beim Giftmord besteht vorzüglich in der vom Thäter vorausgesetzten Unmöglichkeit, den tödtlichen Wirkungen des beigebrachten Giftes zu begegnen.

§. 57.

Eine Erklärung über die Wirkungsweise der Gifte zu geben, welche allen Anforderungen entspräche, ist nach dem gegenwärtigen Standpuncte unseres Wissens

schlechterdings unmöglich. Wie bereits oben angedeutet, hat sich der Chemiker bei seinen Erklärungsversuchen vorzüglich an die chemische Wirkungsweise der Körper überhaupt zu halten. Die Beobachtung lehrt, dass die meisten Substanzen, deren giftige Wirkungen besser bekannt sind, entweder solche sind, die mit dem einen oder dem anderen Bestandtheile des Organismus chemische Verbindungen eingehen, oder solche, die äusserst leicht zersetzbar sind und die Fähigkeit haben, in ihren eigenen Zersetzungsprocess jene Stoffe hineinzuziehen, die mit ihnen in nächster Berührung sind, und ihre Bestandtheile nur lose gebunden enthalten. Geleitet von diesen Beobachtungen wird man also annehmen, dass die Gifte bei ihrem Eintritte in die Sphäre der vitalen Processen diesem einen oder den anderen Factor entziehen und dadurch in den bisher bestandenen Affinitätsverhältnissen solche Veränderungen bewirken, dass die normalen Lebensäusserungen in Unordnung gerathen, entweder gestört werden, oder vollends erlöschen.

§. 58.

Wenn also die Frage zur Beurtheilung käme, ob eine Substanz, über deren giftige Wirkungen noch keine beglaubigten Erfahrungen vorliegen, auf den lebenden Organismus die bezeichneten Veränderungen erzeugen konnte, so wird sich der gerichtliche Chemiker zu ihrer Beantwortung nur dann einlassen, wenn er in der Lage ist, anzugeben, dass die fragliche Substanz unter den gegebenen äusseren Umständen, vermöge ihres chemischen Gegensatzes zu den näheren oder entfernteren Bestandtheilen des Organismus Verbindungen und Trennungen veranlassen könne, mit welchen der normale Fortbestand des vitalen Processes nicht mehr vereinbar ist.

§. 59.

Wenn auch die Störung oder Vernichtung des chemisch-vitalen Processes eine gemeinsame Eigenschaft aller Gifte ist, so weichen dieselben doch in der Art, wie sie diese Wirkungen äussern, sehr von einander ab. Bei manchen Giften bemerkt man zuerst locale Wirkungen und aus ihnen entwickeln sich erst als Folgen die allgemeinen; bei anderen Giften treten neben der localen Affection so rasch die allgemeinen Wirkungen auf, dass diese mit jenen nicht im causalen Zusammenhange stehen können, sondern gleichfalls als primäre betrachtet werden müssen.

Die örtlichen Wirkungen der Gifte sind verschieden. Einige Gifte, z. B. die Mineralsäuren und die ätzenden Alkalien, zersetzen den betreffenden Theil so, dass dessen ganze Structur vernichtet wird; andere, z. B. die meisten Metallgifte, entzünden oder reizen den betroffenen Theil, ohne unmittelbar seine Organisation zu verletzen; manche Gifte endlich alteriren ohne wahrnehmbare Structurveränderungen bloss die sensitive Seite des Organs, mit dem sie in Berührung kommen. So bewirkt das reine Nicotin, auf die Zunge gebracht, einen brennenden Schmerz, und die Geschmacksempfindung geht so rasch verloren, dass es nicht möglich ist, den Geschmack dieses Giftes zu ermitteln. Auch die Blausäure erzeugt ähnliche Wirkungen. Gibt man in eine an beiden Enden offene Glasröhre wasserfreie Blausäure und verschliesst man dann die Glasröhre einige Minuten mit den Fingerspitzen, so werden diese auf längere Zeit gefühllos.

§. 60.

Bei den wenigsten Vergiftungen tritt der Tod als Folge der localen Wirkung des Giftes auf. Nur wenn das primär verletzte Organ zu jenen gehört, deren Function zur Unterhaltung des Lebens unentbehrlich ist, und wenn dasselbe durch das applicirte

Gift oder durch die consecutive Entzündung einen solchen Substanzverlust oder eine solche Verbildung erlitten hat, dass es seiner Function nicht mehr genügend vorstehen kann, ist die locale Affection als die Ursache des tödtlichen Ausganges zu betrachten, z. B. Stricturen des Oesophagus nach Schwefelsäurevergiftungen, oder Glottisödem nach der Application ätzender Substanzen im Allgemeinen.

§. 61.

In der weit grösseren Anzahl von tödtlich endenden Vergiftungen treten neben den örtlichen Wirkungen Symptome auf, die nicht mehr in directer Beziehung zur localen Verletzung stehen, und der Tod tritt sehr häufig zu rasch ein, als dass man ihn der Vernichtung der Function des zuerst ergriffenen Theiles zuschreiben könnte. Manche Gifte, z. B. die Blausäure und die giftigen Pflanzenbasen, führen den Tod herbei, ohne dass sie die Function desjenigen Theiles stören, auf welchen sie primär einwirken, und die stärksten Gifte vernichten das Leben, ohne in den Organen der Respiration, Circulation oder der Verdauung eine bemerkenswerthe Störung hervorgebracht zu haben. Wirkungen, die sich nicht an dem vom Gifte zunächst berührten Theile, sondern an entfernteren Organen äussern, betrachtet man als Allgemeinwirkungen, richtiger wären sie als entferntere Wirkungen zu bezeichnen.

§. 62.

In manchen Vergiftungsfällen mit tödtlichem Ausgange weist der pathologisch-anatomische Befund keine oder nur unbedeutende Veränderungen an den festen Theilen des Organismus nach. Darf man hieraus schliessen, dass überhaupt keine substantielle Veränderung im Organismus statt gefunden habe? Gewiss nicht. Der chemisch-vitale Process geht ja vorzüglich in den flüssigen Bestandtheilen des Organismus vor sich, aus diesen scheiden sich gleichsam als Reactionsproducte die festen Theile ab. Wenn nun ein Gift in den Organismus gelangt, so trifft es vor allem mit dessen flüssigen Bestandtheilen zusammen, in diesen wird es zuerst seine chemischen Eigenschaften geltend machen.

Unsere chemischen Kenntnisse von den flüssigen Bestandtheilen des Organismus sind noch weit unvollständiger und lückenhafter, als die über die festen Elementartheile; es ist desshalb in den meisten Fällen nicht möglich, die an ihnen wahrgenommenen Veränderungen auf ihre Ursachen zurückzuführen, und häufig entgehen sogar die Qualitätsänderungen unserer directen Wahrnehmung, so dass nur aus den abweichenden Producten auf die alienirten Mischungsverhältnisse der Bildungsflüssigkeit geschlossen werden kann. Unsere Unkenntniss und unser Unvermögen, die in derselben stattgefundenen materiellen Veränderungen zu erkennen, gibt kein Recht, sie zu ignoriren, und keinen genügenden Grund, für Gifte, welche ohne wahrnehmbare materielle Veränderungen die Gesundheit zu stören oder das Leben zu vernichten vermögen, eine ganz besondere Wirkungsweise, die sogenannte dynamische, anzunehmen, von der man glaubt, dass sie sich ohne einem materiellen Substrate vorzüglich in einer Alteration der Nerventhätigkeit äussere. Aber die wahren Beziehungen des Nervensystems zu den vegetativen Functionen sind lange noch nicht genügend ausgemittelt, und neben der Ansicht, dass die Nerven die Erreger oder die Moderatoren des plastischen Processes seien, liesse sich nach dem bisher Erkannten auch die aufstellen, dass sich die Nerven zum vegetativen Systeme ähnlich den Poldrähnen irgend eines elektrischen Apparates verhalten, also bloss die empfangenen Eindrücke weiter leiten, und dadurch die Organe unter einander in Rapport setzen.

Wie dem immer sei, bei Fragen über die Wirkungen eines Stoffes, welche behufe

forensischer Zwecke zur Erörterung kommen, soll man sich sehr hüten, dieses dunkelste Gebiet der medicinischen Erkenntniss, in welchem auch die Phantasie und der Mysticismus eine reiche Aehrenlese finden, zu betreten, damit man nicht den Boden des Thatsächlichen verliere und verleitet werde, speculative Träume für positive Ergebnisse zu nehmen. Kann man mit dem bisher Erkannten auf inductivem Wege nicht zu genügenden Resultaten gelangen, so ist die Wahrheit durch das Geständniss der Unzulänglichkeit unseres Wissens besser gewahrt, als wenn man versucht, dessen Lücken durch schlecht begründete Hypothesen und willkürliche Fictionsen zu decken.

§. 63.

Um die entfernteren und die allgemeinen Wirkungen der Gifte zu erklären, nimmt man an, dass entweder die Nerven der primär afficirten Stelle den erhaltenen Eindruck bis zu dem secundär ergriffenen Organe oder über den ganzen Organismus fortpflanzen — Wirkung der Gifte durch Sympathie — oder dass das Gift durch die Absorption ins Blut gelange und von da aus sich durch die Circulation dann weiter verbreite. Aus dem Vorstehenden ergibt sich der relative Werth beider Annahmen von selbst. Es möge hierzu nur bemerkt werden, dass auch ausserhalb der Sphäre vitaler Processe Beobachtungen vorliegen, dass chemische Verbindungen unter bestimmten Umständen vollkommen zersetzt werden, selbst wenn der Körper, welcher die Zerlegung veranlasste, bereits der Sphäre der chemischen Anziehung entrückt ist. So z. B. zersetzt sich jede eiweissartige Substanz, wenn sie einige Zeit an der Luft gelegen hat, ihrer ganzen Masse nach auch dann noch, wenn sie der Einwirkung der Luft entzogen wird. Ist es undenkbar, dass, so wie sich am Eiweisskörper der Zersetzungsprocess von Molecül zu Molecül fortpflanzt, das gleiche auch im Organismus erfolgen könne? und da der Lebensprocess an jedem, selbst dem kleinsten Theilchen des Organismus vor sich geht, ist es denn nöthig, dass das Gift, um seine störenden Wirkungen zu äussern, früher in das Blut gelangen müsse? Einer nüchternen Theorie ist dieses Postulat fremd, und die Erfahrung zeigt das Gegentheil. Kaninchen sterben nach einer grösseren Gabe arsenignsauren Kali's (es wurden 15 bis 20 Gran in concentrirter Lösung auf die Zunge eingetröpfelt) zuweilen schon nach weniger als zwei Minuten, und doch zeigten sich bei der Untersuchung Herz und Lungen dieser so schnell verendeten Thiere arsenfrei. Ein Pferd, dem in eine Schnittwunde am Fesselgelenke wasserfreie Blausäure eingetröpfelt wurde, stürzte schon nach 40 Secunden todt zu Boden! Hunde erliegen der tödtlichen Wirkung dieses Giftes, wenn es wasserfrei applicirt wird, zwischen 3 und 7 Secunden. Alcohol in den Magen von Kaninchen eingespritzt, erzeugt Toxicationsphänomene noch während der Injection. Dass das Nicotin blitzschnelle Wirkungen äussere, ist in den jüngsten Tagen kund geworden. Ein Tropfen dieses Alcaloids (es war schwach braun gefärbt) auf die Zunge eines Kaninchens gebracht, tödtete dasselbe nach 7 Minuten. Das Thierchen endete unter dem kläglichsten Geschrei; an der Zunge zeigte sich keine Anätzung und auch nach sechsständigem Liegen an der Luft keine dunkle Färbung.

§. 64.

Ergibt sich aus dem Vorstehenden, dass der Eintritt der Gifte in die Sphäre des Gefässsystemes keine wesentliche Bedingung für die Entfaltung ihrer lethalen Wirkungen ist, so ist doch auch durch eben so viele absichtlich angestellte Versuche als Beobachtungen erwiesen, dass die Gifte durch Resorption ins Blut gelangen, und dass durch den Eintritt der Gifte ins Gefässsystem häufig die Intensität ihrer Wirkung sich steigert. Wenn anders die giftige Substanz die Bedingungen des endosmoti

schon Processes an der Applicationsstelle nicht wesentlich verändert, so muss ja mit der Flüssigkeit, die das Organ umgibt, jeder in ihr gelöste Stoff nach den Gesetzen der Endosmose weiter geführt und verbreitet werden. Erleidet die Substanz auf dieser Wanderung keine Zersetzung, so wird sie sich auch in allen Körperparthien mit ihren Lösungsmittel vertheilen. Schon der Umstand, dass sich viele, sowohl Mineral- als organische Gifte im Harn wiederfinden, und dass ihre Ausscheidung auf diesem Wege in längeren Zeiträumen erfolgt, beweist ihre Verbreitung über den Organismus. Jodkalium, arsenige Säure und viele Metallsalze lassen sich in allen Körperparthien eines Thieres wieder auffinden, dem diese Stoffe in Gaben gereicht wurden, welche erst nach einiger Zeit ihre gesundheitsschädlichen Wirkungen entfalten.

§. 65.

Sind die Wirkungen der Gifte auf den Organismus chemische, so müssen dieselben zunächst in jenen Organen sich finden, von denen sie vermöge des chemischen Gegensatzes fixirt und zur Entfaltung ihrer chemischen Action veranlasst werden, also überall dort, wo die Bedingungen zum Vorsichgehen des chemischen Processes zusammentreffen. Scheidet sich bei diesen Reactionen das Gift in unlöslicher Form ab, so bleibt es in dem Organe liegen, und es kann auf solche Weise alles in den Organismus eingebrachte Gift an einer oder einigen Parthien desselben angesammelt und zurückgehalten werden. Es liegen bisher noch keine Versuche vor, durch welche man von diesem Gesichtspuncte aus die Localisation der Gifte auszumitteln gestrebt hätte. Aber der Umstand, dass Kupfer und Blei in der Leber selbst ganz gesunder Menschen constant gefunden werde, dürfte eben darin seine Erklärung finden, dass die geringen Spuren dieser Metalle nach und nach mit den Nahrungsmitteln in den Organismus gelangen und von der Leber in unlösliche Verbindungen übergeführt, zurück gehalten werden.

Da die Gifte nach ihrer verschiedenen Beschaffenheit an verschiedenen Organen ihre entfernteren Wirkungen äussern, so hat man angenommen, dass diese Organe in besonderer — specifischer — Beziehung zu den einzelnen Giften stehen und in diesem Sinne von einer Localisation der Gifte gesprochen. Ob aber die Organe, an welchen die entfernteren Wirkungen auftreten, zugleich auch diejenigen seien, in denen das Gift fixirt wird, ist durch Versuche nicht ausgemittelt.

Die Kenntniss von der Localisation der Gifte wäre für den Chemiker von grossem Werthe, weil er durch sie die Theile bestimmen könnte, welche er zunächst der chemischen Untersuchung zu unterziehen hat. Wie aber die Sachen gegenwärtig stehen, lässt sich wenig Nutzen von den Erfahrungen ziehen, welche über diesen Punct vorliegen. Nach den §. 62 entwickelten Ansichten ergibt sich, dass die Organe und Organsysteme, an welchen die krankhaften Zustände wahrgenommen werden, nicht nothwendig auch diejenigen sein müssen, an welchen das Gift seine chemische Wirkung entfaltetete, da die Nerven, welche von dem chemisch afficirten Organtheile ihre Eindrücke empfangen und weiter leiten, auch veränderte Perceptionen in jenen Theilen des Organismus hervorbringen müssen, mit welchen sie in unmittelbarer Verbindung stehen.

§. 66.

Bezüglich der specifischen Wirkung der Gifte möge erwähnt werden, dass manche giftige Substanzen insbesondere in den Kreislauferscheinungen Veränderungen hervorufen. So z. B. Tabakausguss, Euphorbium Digitalis, Kleesäure, Arsen, kohlen-saures Kali, Ammoniak. Brechweinstein und Sublimatlösung wirken vorzüglich auf die Lunge,

Strychnin und Brucin auf das Rückgrat, Coniin und Blausäure erzeugen vorherrschende Alterationen in der Nerventhätigkeit. Die sogenannten narcotischen und narcotisch scharfen Gifte afficiren insbesondere das Gehirn u. s. w. Diese specifischen Wirkungen sind jedoch nicht bei allen Giften zur Evidenz gebracht.

§. 87.

Bei der Einwirkung der Gifte auf die organische Substanz kann es nicht anders sein, als dass sie selbst verschiedenen Veränderungen unterliegen. Die Mineralgifte können sich jedoch vermöge ihrer heterogenen elementaren Zusammensetzung den Entdeckungsmitteln des Chemikers nicht entziehen, sie müssten nur solche sein, deren Elemente sich in den normalen Bestandtheilen des Organismus wiederfinden. Anders verhalten sich viele organische Gifte. Sie bestehen aus denselben Elementen, aus welchen der Thierkörper gebildet ist, und können daher, wenn sie eine Zersetzung erleiden, nicht mehr nachgewiesen werden.

§. 88.

Es liegt in der Natur eines chemischen Processes, dass er je nach den Umständen, unter welchen er vor sich geht, sowohl der Art als dem Grade nach mannigfache Modificationen erleidet. Die Wirkung der Gifte wird also verschieden sein je nach den Umständen, unter welchen das Gift mit dem Organismus zusammentrifft.

a) Kommt das Gift bei seinem Eintritt in den Organismus zugleich mit einer andern Substanz in Berührung, welche zu demselben oder zu seinen Bestandtheilen eine grössere chemische Affinität, als das Gift zu der Stelle des Organismus hat, welche es eben berührt, so wird sich das Spiel der chemischen Action zunächst an jener entwickeln, und wenn das Resultat dieses Processes entweder die Zersetzung des Giftes oder dessen Verwandlung in eine Form ist, in der es seine giftigen Eigenschaften nicht äussern kann, so hört das Gift auf, für den Organismus ein schädlicher Stoff zu sein. Hätte z. B. Jemand zuerst einen Vergiftungsversuch mit Schwefelsäure oder mit einer andern Mineralsäure, und da dieser den gehofften Erfolg nicht schnell genug hatte, unmittelbar darauf mit Blausäure gemacht, so würde selbst im Falle eines erfolgten Todes nicht die Blausäure getödtet haben, weil dieselbe bei ihrem Zusammentreffen mit der Mineralsäure in Ammoniak und Ameisensäure, zwei minder giftige Substanzen (denn das Ammoniak wird von der anwesenden Säure gebunden), zerlegt wird. Ja die Blausäure konnte in einem solchen Falle sogar die zerstörenden Wirkungen der Säuren mässigen.

Substanzen, welche die Gifte zersetzen oder mit denselben nicht giftige Verbindungen bilden, also überhaupt die schädlichen Wirkungen der Gifte aufzuheben vermögen, werden Gegengifte, Antidota im engeren Sinne des Wortes genannt. Im weiteren Sinne nennt man Gegengifte überhaupt alle Stoffe, welche, sei es auf mechanischem, sei es auf chemischem Wege, die gesundheitschädlichen Wirkungen der Giftstoffe hemmen oder unschädlich machen. Zu den Gegenmitteln zählt man auch Stoffe, von denen man glaubt, dass sie im Organismus eine Thätigkeit hervorzurufen vermögen, welche der durch das Gift erregten entgegengesetzt ist; man hat ihnen den Namen der constitutionellen Gegenmittel gegeben. Wenn man indessen bedenkt, wie wenig bisher die Detailwirkung der Gifte bekannt ist, so dürfte es sehr schwer erscheinen, das Wesen der entgegengesetzten Thätigkeit zu bezeichnen, und noch um vieles schwerer, die Mittel zur Erreichung dieses Zweckes zu bezeichnen. Derjenige, welcher a prioristische Speculationen in einer reinen Erfahrungswissenschaft positiven Erkenntnissen vorzieht, wird freilich nicht in Verlegenheit gerathen, für seine theore-

tischen Giftwirkungen willfährige Antipoden zu finden, wenn dann nur nicht der Erfolg im praktischen Leben diese so sinnig erfundenen Theorien unzählige Male Lügen straffe!

Die Kenntniss der Gegenmittel und ihrer Wirkungen ist für den Gerichts-Chemiker von grosser Wichtigkeit, weil bei Vergiftungsfällen, wo solche Mittel in Anwendung kommen, bei der chemischen Untersuchung auf dieselben Bedacht genommen werden muss, und weil durch sie in manchen Fällen das Resultat der Analyse erst richtig gewürdigt werden kann. Im speciellen Theile werden diese Bemerkungen ihre gebührende Erläuterung finden.

b) Auf die Intensitäts-, so wie auf die Qualitätswirkung der Gifte übt auch die Menge des Giftes, die in den Organismus gelangt, wesentlich ändernd ein. Kleinere Gaben arseniger Säure erzeugen Magenentzündung, in grösseren tödtet sie in sehr kurzer Zeit, indem sie die Thätigkeit des Herzens oder des Rückenmarks afficirt, so bei Kaninchen, welche in wenigen Minuten nach Verschluckung des Giftes unter heftigen Convulsionen verenden. Auch die Kleesäure kann je nach der Gabe entweder eine Anätzung des Magens bewirken, oder insbesondere das Herz oder das Gehirn oder das Rückenmark afficiren.

c) Dass die Form, in der das Gift in den Organismus gelangt, den Erfolg der Wirkung zu modificiren vermöge, wird denjenigen nicht befremden, der in den Actionen der Gifte überhaupt nur chemische Vorgänge erkennt. Der flüssige Zustand der Körper ist es insbesondere, welcher das Stattfinden chemischer Processe begünstigt. Auch dieser Erfahrungssatz findet bei den Giften volle Anwendung. Im löslichen Zustande ist ihre Wirkung am energischsten, ja manche Gifte wirken in fester Form fast gar nicht, so z. B. vertragen Hunde krystallisirtes Morphin in einer Gabe, die in alkoholischer Lösung zur Tödtung mehrerer Hunde hinreichen würde. Auch die Beschaffenheit des Lösungsmittels hat auf die Intensität der Wirkung einen bestimmten Einfluss. Arsenige Säure in sehr verdünnter Kalilauge gelöst wirkt viel schneller, als in wässriger Lösung.

Dass je nach der Beschaffenheit des Aggregatzustandes auch das mechanische Moment bei der Art der Wirkung ins Spiel komme, ist nicht zu übersehen. Feste oder pulverige Massen haften mehr weniger an den Falten der Schleimhäute an, wirken reizend und entziehen sich vom Schleime bedeckt leicht der Einwirkung der etwa in Anwendung gebrachten Gegenmittel.

d) Die meisten Gifte bewahren nicht in allen ihren chemischen Verbindungen die giftige Wirkung. Man kennt sogar einige Arsenverbindungen, z. B. das Alkarsin, in welchem dieses Element seine giftigen Eigenschaften vollkommen verloren hat. Die Blausäure bildet mit Kali und Eisenoxydul eine Verbindung, die selbst in grösseren Mengen ohne den geringsten Nachtheil genommen werden kann. Sie ist das sogenannte Blutlaugensalz. Andere Verbindungen der Gifte zeigen gerade das entgegengesetzte Verhalten, sie entfalten heftigere Wirkungen als die Gifte für sich. So z. B. ist das Arsen schon als solches eine giftige Substanz, es vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen zu arseniger und zu Arsensäure, von diesen wirkt erstere heftiger als letztere, das arsenige Kali übertrifft aber beide. Wenn nicht der chemische Charakter der giftigen Verbindung die Intensität der Wirkung modificirt, so ist die leichte Auflösbarkeit einer Verbindung die Ursache ihrer energischeren Wirkung.

e) So wie eine giftige Substanz unter der Einwirkung bestimmter Stoffe ihre Gesundheit störenden Eigenschaften einbüssen kann, so kann andererseits aus einer unschädlichen Substanz durch gewisse Zersetzungsprocesse ein giftiger Körper sich bilden, z. B. das freilich noch seinem Wesen nach ganz unbekannt

gift. Das Amygdalin, eine stickstoffhaltige Substanz der bitteren Mandeln, ist für sich genommen nicht giftig, trifft es aber gleichzeitig mit dem eiweissartigen Körper, der in den süssen Mandeln enthalten ist, zusammen. so zerfällt es nebst anderen Verbindungen auch in Blausäure und bringt dann alle Symptome einer Blausäurevergiftung hervor.

f) Sind den Giften grössere Mengen indifferenten Stoffe beigemischt, oder trifft das Gift innerhalb dem Organismus mit einer grösseren Menge von unschädlichen Stoffen zusammen, so wird die Wirkung des Giftes gewöhnlich merklich beschränkt. Eine Menge von Gegenmitteln verdanken diesem Umstande ihre gerühmte Wirksamkeit. Dadurch, dass sie die Vertheilung des Giftes befördern, entziehen sie zugleich dem Organismus einen Theil desselben; sind die Stoffe derart, dass sie zugleich die Gifte einzuhüllen oder die Organe auf ähnliche Weise zu schützen und damit die Resorption des Giftes zu hemmen vermögen, z. B. schleimige Getränke, so kann durch solche Beimischungen auf ganz mechanische Weise der Organismus vor der heftigeren Einwirkung des Giftes bewahrt werden. Gelangen die Gifte in den vollen Magen, so wirken sie in der Regel um vieles langsamer und schwächer, als wenn sie im vollkommen nüchternen Zustande genommen werden. Ein Umstand, der wohl zu beachten ist, und fast bei jedem Vergiftungsfalle sich geltend machen dürfte.

g) *Idiosyncrasie* und *Gewohnheit* werden gleichfalls zu jenen Ursachen gezählt, welche die Gifte in ihren Wirkungen modificiren. Bei forensischen Fragen ist es nicht zu rechtfertigen, auf diese vagen und dabei so wenig zuverlässig ermittelten Umstände einzugehen. Gewiss ist es allerdings, dass manche Substanzen ganz ungewöhnliche Wirkungen auf bestimmte Personen hervorbringen; aber es gibt gar keinen Anhaltspunct, von dem aus sich diese Idiosyncrasien im vorhinein bestimmen oder auch nur errathen liessen, man muss daher sehr behutsam sein, wenn man durch sie bei concreten Fällen manche ungewöhnliche Erscheinung erklären will, zufällige oder absichtliche Täuschungen sind zu leicht möglich.

Die *Gewohnheit* stumpft allerdings die Empfänglichkeit für manche Gifte ab, so z. B. für Opium und andere narcotische Substanzen; aber nie wird sich die Macht der *Gewohnheit* so weit erstrecken, dass eine absolut giftige Substanz ganz ohne Nachtheil von Jemanden genommen werden könnte. Die Erzählungen, dass manche Personen sich vor Vergiftungen dadurch schützten, dass sie selbst das Gift in stets grösseren Mengen zu sich nehmen, gehören der Sagenwelt an, und sie können nie zur Begründung eines gerichtlichen Gutachtens gebraucht werden. Beim Opium allein ist der Einfluss der *Gewohnheit* besser ausgemittelt, aber es ist nur eine vorzüglich auf die Erfahrungen über dieses Gift gestützte Annahme, dass die organischen Gifte überhaupt in ihrer Wirksamkeit durch die Macht der *Gewohnheit* geschwächt oder gar unschädlich werden können.

h) Als letzter Umstand, der die Wirkung giftiger Substanzen zu modificiren vermag, muss die Beschaffenheit des Gewebes genannt werden, mit dem das Gift zunächst in Berührung tritt. Manche Gifte, z. B. die ätzenden, zerstören in entsprechendem concentrirten Zustande angewendet jedes organische Gewebe ohne Unterschied. Bei anderen Giften fällt die Wirkung sowohl nach der Intensität als nach der Qualität verschieden aus, je nach den Körpertheilen, auf welchen sie applicirt werden. Durch die äussere, insbesondere noch von der Epidermis geschützte Haut wirken die Gifte immer schwächer, als wenn sie in den Magen gelangen. Die serösen Membranen, nicht stark blutende Wunden, die Schleimhäute, insbesondere die der Bronchien, sind die günstigsten Atria, von welchen aus die Wirksamkeit der Gifte die schnellste Verbreitung findet. Die Nerven und auch das Gehirn verhalten sich gegen die Gifte mehr

46

indifferent. Durch die Natur der Gewebe, auf welche das Gift einwirkt, wird aber nicht bloss die Schnelligkeit, sondern auch die Qualität des Effectes modificirt. So kann ein Gift, auf eine Hautwunde applicirt, in geringer Gabe tödten, während der Magen eine viel grössere Menge ohne bedeutenden Nachtheil verträgt. Die in den §§. 62, 63 entwickelten Ansichten über die Wirkungen der Gifte auf den Organismus im Allgemeinen mögen den hier aufgezählten Thatsachen als Commentar dienen.

§. 69.

Die genaue Kenntniss von den Wirkungen der Gifte ist für den Gerichts-Chemiker unerlässlich. In Fällen, wo die gerichtlich gepflogenen Erhebungen es unbestimmt lassen, durch welches Gift eine Tödtung versucht oder wirklich ausgeführt wurde, sind es insbesondere die Zufälle, welche am Lebenden bis zu dessen Tode beobachtet wurden, so wie die Erscheinungen an der Leiche, aus welchen auf die Art der Vergiftung geschlossen und wornach die Methode der chemischen Untersuchung bestimmt werden kann. Aber selbst in den Fällen, wo bestimmtere Indicien für die Gegenwart eines Giftes vorliegen, muss der Chemiker in seinem Gutachten der eigenthümlichen Wirkungen des aufgefundenen Giftes gedenken, weil der ärztliche Befund mit dem chemischen in Einklang sein soll. Für das Gericht ist es in sehr vielen Fällen von Wichtigkeit, einen bestimmten Aufschluss zu erhalten, ob die gefundenen pathologischen Veränderungen wirklich durch das ausgemittelte Gift erzeugt werden konnten, und ob denselben nicht andere Ursachen zu Grunde liegen. Um diese Fragen wissenschaftlich zu beantworten, gehören ebenso gründliche medicinische als chemische Kenntnisse dazu, und es ergibt sich hieraus die unabweisbare Nothwendigkeit, dass der Gerichts-Chemiker zugleich auch ärztliche Kenntnisse besitze. Diese Einseitigkeit des Wissens ist in dem chemischen Gutachten bei dem Processe Bocardmè's wieder deutlich zu Tage getreten, und nur die mangelhafte Sachkenntniss der scharfsinnigen Vertheidiger konnte die Angaben des Chemikers Stass ganz unangefochten lassen. Abgesehen von der etwas gewagten Behauptung, dass das reine Nicotin mit Blitzesschnelle tödte, mit der das Auffinden dieses Giftes in Herz und Lunge in etwas grellem Widerspruche steht, werden viele in den Organen der Mundhöhle vorgefundene Zersetzungen auf Rechnung des Nicotins gebracht, die offenbar durch die Essigsäure verursacht wurden, so namentlich die Maceration der Zunge u. s. w.

§. 70.

Von der grössten Wichtigkeit aber ist die Kenntniss der Wirkungsweise der Gifte in Fällen, wo gleichzeitig an der Leiche pathologische Veränderungen wahrgenommen wurden, welche in Folge einer vorausgegangenen oder während der Vergiftung dagewesenen Krankheit entstanden sind. Die genaue Sichtung der Veränderungen, welche durch das Gift erzeugt wurden, von jenen, welche die Krankheit hervorrief, erfordert die genauesten und gründlichsten chemischen und ärztlichen Kenntnisse. Dasselbe gilt für Fälle, wo zu ermitteln ist, ob nicht erst das Gift in die Leiche gebracht, oder wo mit schlecht gewählten Gegenmitteln der Vergiftete behandelt wurde, ferner wo ein Krankheitszustand vorhanden war, und entschieden werden soll, ob sich durch das gereichte Gift bloss der Krankheitszustand bis zur Tödtlichkeit steigerte, oder ob der Tod der Wirkung des Giftes allein zuzuschreiben sei. In solchen Fällen wird der Arzt ohne chemische und der Chemiker ohne ärztliche Kenntnisse nur ein höchst ungenügendes Gutachten abgeben können.

Aus dem Gesagten dürfte sich zur Genüge ergeben, dass die Aufgabe des Chemikers nicht damit zu Ende sei, dass er angibt, ob und wie er dieses oder jenes Gift in

irgend einer Substanz gefunden habe. Wenn es auch zunächst Sache des Gerichtsarztes ist zu beurtheilen, ob mit der vorgefundenen Substanz wirklich eine Vergiftung erfolgt sei, so muss denn doch der Chemiker einen grossen Theil der Data liefern, auf welche dieses Urtheil gestützt werden kann. Unter welchen Umständen z. B. das Amygdalin eine tödtlich endende Vergiftung herbeiführen konnte, kann der Arzt nur dann angeben, wenn ihm die chemischen Eigenschaften und Zersetzungsproducte dieses Stoffes bekannt sind oder von dem Chemiker angegeben werden; und dass in einem Falle die Blausäure ihre giftigen Eigenschaften verlieren und ohne erheblichen Nachtheil genommen werden könne, lässt sich wieder nur durch chemische und nicht durch medicinische Kenntnisse erklären.

S. 71.

Chemische Kenntnisse sind es eben nicht, welche sich einer allgemeinen Verbreitung zu rühmen haben. Wen es anregt, über die Natur der Dinge deutlichere Kenntnisse zu erhalten und über die Lebensprocesse bestimmtere Anschauungen zu gewinnen, der wendet sich im Allgemeinen viel lieber an die philosophischen Theoreme, als an die Naturwissenschaften selbst, die ihm allerdings auf viele seiner Fragen eine genügende Antwort verweigern. Daher spuken aber auch gar wunderliche Vorstellungen in den Köpfen der Gelehrten, die sogar im praktischen Leben ihre Geltung finden, und so manches mysteriöse Dunkel hat sich selbst vor den sonst so nüchternen Sinnen des Richters Anerkennung und Bedeutung verschafft.

Gerade über die Natur und Entstehungsweise der Gifte, so wie über deren Wirkung herrschen die unklarsten und naturwidrigsten Vorstellungen. Nur die vollendetste Unkenntniss im Gebiete der Chemie kann dem Bedenken eine juridische Bedeutung vindiciren, ob der Chemiker nicht etwa erst durch seine Untersuchung aus einer an sich unschädlichen Substanz Gift erzeugt, oder gerade umgekehrt aus einem giftigen Körper nicht giftige Bestandtheile abgeschieden habe? Dass beide Fälle möglich seien, beweisen die kurz vorher beispielsweise angeführten zwei Verbindungen — Amygdalin und Blausäure. — Aber ein Chemiker, dem die ersten Grundsätze der analytischen Chemie so fremd sind, dass er bei der Nachweisung eines Körpers Reagentien anwendet die denselben, statt unverändert abzuscheiden, zerstören, sollte doch nie zu einer gerichtlichen Untersuchung gezogen werden. Dass aber aus den Bestandtheilen des Organismus oder der Nahrungsmittel Gifte erzeugt werden können, findet man allerdings in manchen pharmacologischen und toxicologischen Werken, aber bei Chemikern wird man bloss erfahren, dass allerdings die eiweissartigen Körper unter dem Einflusse der kräftigsten chemischen Agentien in — giftige — Cyanverbindungen zersetzt werden, dass aber so energische Zersetzungsprocesse während des Lebens nicht stattfinden können, weil dazu die Bedingungen fehlen, und dass bei der qualitativen Analyse dieser Substanzen auch keine Reagentien in Anwendung kommen, welche derartige Zersetzungsproducte hervorzubringen im Stande wären.

Auch davon weiss die Wissenschaft nichts, dass durch Krankheiten im Organismus chemisch genau charakterisirte und daher auch auf chemischem Wege nachweisbare Gifte erzeugt werden. Allerdings entstehen durch pathologische Processe Substanzen, die eine gesundheitstörende Wirkung in andern Organismen hervorzubringen vermögen (Contagien). Die Wirkungsweise dieser Körper scheint aber weniger chemisch als mechanisch zu sein; sie charakterisiren sich vorzüglich als Contactsubstanzen, d. h. sie haben die Eigenschaft, den Zustand der Zersetzung, welchen sie selbst erleiden, durch eine Bewegung in ihren Moleculen auf jene Körper zu übertragen, mit welchen sie in unmittelbarer Berührung sind.

In beiden Fällen muss demnach die Forderung, die nachgewiesene giftige Substanz sei wirklich von aussen in den Körper gebracht und nicht durch Krankheit oder durch das analytische Verfahren erzeugt worden, als eine ganzmüssige bezeichnet werden. Erfahrungsmässig sind weder auf die eine noch auf die andere Art bisher Substanzen erhalten worden, welche anderweitig als Natur- oder Kunstproducte entstehen und giftige Eigenschaften besitzen. Nur Cyanverbindungen werden durch Schmelzen thierischer Substanzen mit Aetzkali dargestellt, und nur die Schwefelblausäure ist im Speichel als constanter Bestandtheil nachgewiesen, jedoch in so geringer Menge, dass man es nicht als entschieden ansehen kann, dass die Reactionen, aus welchen man auf ihre Gegenwart geschlossen hat, wirklich von der Schwefelblausäure herrühren. Diese Säure ist zwar nach Berzelius für Thiere allerdings noch ein Gift, doch in weit geringerem Grade als die Blausäure; es würde daher nur im Falle einer Vergiftung mit dieser Substanz der Beweis zu liefern sein, dass die gefundene Menge nicht im Organismus selbst erzeugt, sondern von aussen eingeführt wurde. Nach Frerichs und Wöhler's Versuchen ist das schwefelblausaure Kali nicht giftig und findet sich unverändert im Harn wieder. Das nicht giftige wirkende Senföl tritt als schwefelblausaures Ammoniak im Harn wieder auf.

§. 73.

Es ist bei der Beurtheilung concreter Fälle von der höchsten Wichtigkeit, die Wirkungen der Gifte, welche sie a) im lebenden Organismus hervorbringen, genau von jenen Veränderungen zu unterscheiden, welche sie b) an den Leichentheilen erzeugen, denn nur dadurch wird es möglich die Frage aufzuklären, ob das Gift dem lebenden Körper beigebracht und nicht erst nach dem Tode in die Leiche eingeschmuggelt wurde; ferner muss auch c) den Imbibitions-Phänomenen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Um zu beurtheilen, ob das Gift noch während des Lebens oder erst nach dem Tode in den Organismus gelangte, können weniger aus dem chemischen als vielmehr aus dem medicinischen Befund die Kriterien entnommen werden, und nur derjenige wird genügende Aufschlüsse geben können, der in beiden einschlägigen Fächern genügende Kenntnisse besitzt. Zur Beantwortung der Frage gibt die Chemie durch die Ermittlung des Aggregatzustandes, in welchem das Gift in der Leiche gefunden wurde, und durch die Angabe der chemischen Wirkungen der aufgefundenen giftigen Substanz die nöthigen Anhaltspunkte, der pathologisch-anatomische Befund ergänzt die sich daraus ergebenden Schlüsse. Ist das Gift ein solches, welches keine sichtbaren Veränderungen an der Applicationsstelle erzeugt, so müssen die physikalischen Erscheinungen der Imbibition allein bei der Aufklärung des Thatbestandes der Leitfaden sein.

Ist das Gift im festen Zustande in den Nahrungscanal der Leiche eingeführt worden, so findet es sich gewöhnlich bloss an den Stellen; wohin es gebracht wurde, weil die erloschene peristaltische Bewegung die weitere Ausbreitung nach der Richtung dieser Bewegung nicht mehr vermitteln konnte. Es fehlt ferner die Röthe an der Applicationsstelle selbst (nur wenn sehr kurze Zeit nach dem Tode das Gift eingeführt wird, kann man an der unterliegenden Organparthie eine schwache Röthung beobachten), und vorzüglich in ihrer nächsten Umgebung, die ein fremder Körper, in einen lebenden Organismus gebracht, schon in Folge des mechanischen Reizes immer erzeugt.

In wässriger Lösung wird wohl auch in der Leiche das Gift weiter verbreitet, aber auch in diesem Falle gibt es bemerkenswerthe Differenzen.

Die Gewebsänderung breitet sich nie weiter über die Applicationstelle aus, sondern wird durch eine scharf gezeichnete Demarcationslinie fixirt, was man kaum an Verstorbenen findet, die durch Gift umgekommen sind; man bemerkt in diesen, dass die Entzündung nach der Entfernung zu immer schwächer wird und sich unmerklich verliert, dagegen aber tritt sie an verschiedenen Stellen, die mit dem Gifte in Berührung kommen, neben Röthung, Exsudat und Geschwürbildung auf.

Corrosive Gifte erzeugen allerdings eine leichte Injectionsröthe, wenn sie sogleich nach dem Tode in den Magen gelangen, aber wenige Stunden später applicirt findet sich weder Röthung noch ein congestiver oder gar ein entzündlicher Zustand. Uebrigens ist hiebei zu bemerken, dass man auch bei Thieren, z. B. Kaninchen, wenn sie in der Zeit von wenigen Minuten an beigebrachten Gifte zu Grunde gehen, bei der sogleich vorgenommenen Section keine pathologischen Veränderungen an der Magenschleimhaut beobachtet; öffnet man das Thier aber erst nach mehreren Stunden, so bemerkt man gewöhnlich eine sehr stark ausgebildete congestive Röthung und die nebenliegenden grösseren Gefässe stark mit Blut angefüllt. Bei Vergiftungsfällen mit arseniger Säure und insbesondere mit arseniksaurem Kali tritt diese Erscheinung constant auf. Dass jedoch auf dieselbe Individualitätsverhältnisse einen bedeutenden Einfluss üben, kann man daraus entnehmen, dass bei Kaninchen schon sehr kleine Gaben Arsen weit ausgebreitete Entzündungen erzeugen, während bei Hunden selbst nach grösseren Gaben die Entzündungserscheinungen im Magen und Darmcanal in viel geringerem Grade und bei weitem mehr auf einzelne Partien beschränkt sich entwickeln.

Einen weit zuverlässigeren und beweisenderen Anhaltspunct gibt bei Erledigung der angeregten Fragen die chemische Analyse verschiedener Organe, und der Nachweis der giftigen Substanzen in denselben. Findet sich z. B. die giftige Substanz nicht bloss im Magen oder am Ausgange des Mastdarmes, oder in der Scheide, Atria, die allein einer absichtlichen Einschmuggelung des Giftes blossliegen, sondern weist die chemische Untersuchung das Gift auch in der Leber, in der Milz, in den Nieren oder in den Lungen und auch in den Muskeln u. dgl. nach, trifft man es im Harne, dann kann kein Zweifel obliegen, dass das Individuum noch am Leben das Gift empfangen habe, denn nur durch die Thätigkeit der absorbirenden Gefässe und der Circulationsapparate konnte das Gift in diese Organe gelangen.

Ein flüssiges Gift wird zwar durch Imbibition von der Applicationstelle aus sich in die anliegenden Körpertheile, z. B. vom Magen in die Gedärme, oder durch das Zwerchfell selbst in die Lungen verbreiten; ja es ist sogar denkbar, dass entfernter liegende Organe davon imprägnirt werden; aber eine sehr unsiichtige und vielseitige Untersuchung verschiedener Körperpartien wird auch noch in diesen verwickelten Fällen das gehörige Licht verbreiten. Immer wird eine solche Imbibition nur sehr langsam erfolgen und die Richtung stets dem durch die Lage gegebenen Schwerpuncte des Cadavers parallel gehen. Während das Gift, welches durch die Thätigkeit der Gefässe fortgeführt wird, sich in allen blutreichen Körperparthien wiederfindet, trifft man das durch Imbibition weiter verbreitete Gift nie in allen, sondern nur in jenen Körpertheilen, zu welchen es nach den Gesetzen der Adhäsion und Schwere gelangen konnte.

Aber nicht bloss flüssige, sondern auch feste Stoffe, wenn sie nur in den Flüssigkeiten des Organismus löslich sind, imbibiren die Gewebe, und daher kann es auch Fälle geben, in welchen ein festes Gift von dem Magen aus in die anliegenden Organe übergang, und dass in diesen grössere Mengen desselben gefunden werden, als in jenem, wenn die Obduction der Leiche erst einige Tage nach dem Tode vorgenommen wurde.

Angesichts der Thatsachen, dass mittelst Bäder in Wasser gelöste Substanzen

durch das Hautorgan selbst bei unverletzter Epidermis in das Innere des Körpers gelangen, ist es jedenfalls gewagt, die Imbibitionsfähigkeit der Körperoberfläche im Allgemeinen zu läugnen. Wenn auch Substanzen, wie z. B. Kupfersalze, Alaun etc. das Hautorgan nicht durchdringen, so gilt dieses doch noch nicht als Beweis für jene Stoffe, die mit dem Bestandtheilen der Haut keine chemischen Veränderungen erzeugen, wie sie Kupferoxyd und Thonerde bewirken. Die Permeabilität der Haut lässt sich nicht bestreiten, aber die weitere Verbreitung der imbibirten Substanz in das Innere des Organismus ist auf diesem Wege deshalb sehr erschwert, weil das Fett des subcutanen Zellgewebes der weiteren Transsudation nicht mehr günstig, im Gegentheil hinderlich ist. Die Imbibitionsphänomene sind ihrer Natur nach durch die Adhäsion bedingt, Flüssigkeiten aber werden von befetteten Theilen abgestossen. Man entfernt sich daher von der Wahrheit gewiss weniger, wenn man das Eindringen aufgelöster Giftstoffe durch das unverletzte Hautorgan in das Innere des Organismus bestreitet, als wenn man es zugibt.

§. 73.

Diese Gesichtspuncte dürften auch in den Fällen zur Richtschnur dienen, wo eine Exhumation der Leiche vorgenommen wird und die umgebende Kirchhoferde dasselbe Gift enthält, welches im Cadaver vorgefunden wurde. Es möge hierzu nur noch erwähnt werden, dass die Richtung der Imbibition stets von der flüssigen Substanz zur Trockenem erfolge, da aber ein faulender Körper immer in einem bedeutendem Zustande von Feuchtigkeit sich befindet, so geht offenbar die Richtung der Imbibition mehr zur umgebenden Erdschichte, als von dieser zum Cadaver. Vergessen darf nicht werden, dass unter den gewöhnlich hierbei obwaltenden Umständen die in der Erde vorhandenen giftigen Substanzen selbst häufiger in unlöslichen als in löslichen Verbindungen anzutreffen sind, nur die Salze des Arsens machen zuweilen hievon vermöge ihrer Auflösbarkeit in ammoniakalischen Salzen eine Ausnahme.

Bei Cadavern, die bereits im letzten Stadium der Fäulniss sich befinden, geht wohl die Bestimmtheit des Resultates verloren, aber auch da lässt sich noch ein grösserer oder geringerer Grad von Wahrscheinlichkeit erreichen, freilich nicht mehr für die Frage, ob der Tod in Folge einer Krankheit oder durch Vergiftung eingetreten sei, denn dafür fehlen alle Anhaltspuncte, aber wenigstens noch dafür, ob eine Vergiftung Statt gefunden habe, ob nicht. Wählt man zur Untersuchung die inneren Theile des gestaltlosen faulen Klumpens, und erweist sich dieser noch gifthaltig, so hat man wohl Grund, wenn alle übrigen durch das Gericht erhobenen Thatsachen gleichfalls dafür sprechen, anzunehmen, dass das Gift der Leiche angehört und nicht erst aus der Umgebung in sie gelangt sei, da es viel wahrscheinlicher ist, dass die Leiche zugleich mit der Feuchtigkeit Gift an die Umgebung abgegeben habe.

§. 74.

Es ist wohl kaum wahrscheinlich, dass alle angegebenen Umstände sich in einem Falle compliciren werden, dass aber dann das Gutachten der Kunstverständigen die Aufklärung des Thatbestandes nicht sehr fördern könne, liegt auf der Hand. Gewöhnlich wird durch den pathologisch-anatomischen Befund die wahre Todesursache mit Bestimmtheit sich ermitteln lassen, und die Fälle, wo das aufgefundene Gift zu jenen gehört, die keine localen Wirkungen äussern, und wo zugleich durch die Leichenobduction keine erheblichen pathologischen Veränderungen entdeckt wurden, müssen theils durch die beobachteten Erscheinungen an dem Kranken selbst, theils durch die ermittelten Umstände der Todesart etc. erläutert werden.

Classification der Gifte.

§. 75.

Nach den vorherrschenden Wirkungen, welche die Gifte auf den Organismus ausüben, hat man dieselben in bestimmte Classen zu bringen gesucht. Die Classification, welche gegenwärtig fast von allen Toxicologen angenommen ist, hat Orfila gegeben. Er unterscheidet die Gifte in vier Classen: 1. in irritirende, 2. in narcotische, 3. in narcotisch-scharfe und 4. in septische Gifte.

I. Irritirende Gifte. Als charakteristisches Merkmal kommt den einzelnen Gliedern dieser Classe die Eigenschaft zu, eine Reizung, Entzündung oder eine Aetzung der berührten Gewebe zu veranlassen, und in grösseren Gaben heftig auf Gehirn und Rückenmark zu wirken.

Zu ihnen zählen: a) Phosphor, Jod, Jodkalium, Brom, Chlor, Säuren, Alkalien, kohlensaure Alkalien, Bleichflüssigkeit, Schwefelblei, Salpeter, Alaun, Kalk und Baryt:

b) Arsen, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Wismuth, Silber, Gold, Eisen, Chrom, Nickel, Cobalt, Platin und ihre Verbindungen.

c) Emetin, mehrere Pflanzenstoffe, als: Bryonia, Elaterium, Jalapenharz, Coloquinten, Gummigutt, Mezereum, Ricinus, Euphorbium, Jatropha Curcas, Crotonöl, Mausextrakt, Sabina, Rhus radicans und Toxicodendron, Chelidonium, Delphinin, Staphis agria, Gratiola, Sedum acre, Ranunkeln, Pulsatilla; ferner Crocot, Canthariden, Muscheln, Fische, Crustaceen.

II. Narcotische Gifte. Die Hauptwirkung dieser Gifte erstreckt sich vorzüglich über das centrale Nervensystem, und sie drückt sich durch Betäubung, Schlafsucht, Paralyse oder Apoplexie und convulsivische Bewegungen aus. In den zunächst berührten Theilen erzeugen sie keine wahrnehmbaren Gewebsveränderungen.

Ihnen werden beigezählt:

Opium, Morphin, Narcotin, Codein, Hyoscyamus, Lactuca virosa, Solanum, Taxus baccata, Actaea spicata, Safran, Paris quadrifolia, Blausäure und die übrigen giftigen Cyanverbindungen, Laurocerasus, Bittermandelöl (?).

III. Narcotisch-scharfe Gifte. Vereinigen die Wirkungen der beiden vorigen Classen.

Man rechnet zu ihnen:

a) Scilla, Oenanthe crocata, Aconit, Helleborus, Veratrin und Sabadillin, Colchicum, Belladonna, Stramonium, Nicotin, Digitalis, Conium maculatum, Cicuta virosa, Aethusa Cynapium, Nerium Oleander, Anagallis arvensis, Aristolochia Clematidis, Ruta graveolens, Tanghinia venifera, Jodcyan.

b) Strychnin, Brucin, Nux vomica, Fabae Pichurim und St. Ignatii, Upas Tieuté, Augustura spuria, Ticanas, Woorara und Curaragift.

c) Upas Anthiar, Coculus indicus, Picrotoxin.

d) Giftige Pilze, Alcohol, Aether.

e) Secale cornutum, Lolium temulentum, rischende Pflanzen, Stickoxydul, Phosphor, Arsen- und Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

IV. Septische Gifte. Sie veranlassen Zersetzung des Blutes; Depression der Muskelthätigkeit, Ohnmachten; die intellectuellen Functionen werden dabei nicht gestört.

Sie sind:

Das Schwefelwasserstoffgas, das Cloakengas (?), überhaupt faulende Stoffe, giftige Schlangen, Insecten, Spinnen.

Da die Aufgabe dieses Werkes weniger die Exposition der toxischen Wirkungen, als die Entdeckung und Darstellung der Gifte behufs gerichtlicher Zwecke ist, so liegt auch kein Grund vor, nach der eben angegebenen Classification der Gifte diese im Speciellen abzuhandeln. Für den Gerichts-Chemiker ist jedenfalls die Zusammenstellung der Gifte nach ihren chemischen Eigenschaften lehrreicher und zweckfördernder, und daher werden auch im Nachfolgenden die einzelnen Gifte nach ihren chemischen Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten in Gruppen geordnet abgehandelt werden. Wenn auch diese Anordnung den strengen Forderungen der Systematik nicht genügt, so wird sie doch, diess hoffen wir, dem praktischen Bedürfnisse entsprechen.

Vom Beweise der Vergiftung im Allgemeinen.

§. 76.

Die Frage, ob eine Vergiftung wirklich vorliege, kann durch die chemische Analyse allein nicht entschieden werden, denn sie stellt bloss die Thatsache fest, dass in dem Körper Gift wirklich enthalten ist. Ob durch dasselbe eine Störung der Gesundheit oder die Vernichtung des Lebens erfolgt sei, muss noch aus anderen Momenten dargethan werden. Diese zu ermitteln ist Aufgabe des Gerichtsarztes, und erst dann, wenn die beobachteten Zufälle nach genossenem Gifte an dem Lebenden bis zu dessen Tode, die Erscheinungen an der Leiche und der chemische Befund übereinstimmend auf eine Vergiftung hinweisen, kann von Seite der Sachverständigen mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass eine Vergiftung Statt fand. Widersprechen sich die Ergebnisse oder sind sie nicht genug wissenschaftlich für den vorliegenden Fall beweisend, so muss sich das Gutachten der Sachverständigen auf eine mehr minder begründete Verdachterhebung oder auf die Feststellung von Wahrscheinlichkeit beschränken. Es ist daher wohl möglich, dass beim Gerichte durch anderweitige Erhebungen, die volle Ueberzeugung von einem verübten Verbrechen sich feststellt, wo der sachverständige Befund nur mehr weniger begründete Vermuthungen zu geben vermag.

§. 77.

Der Sachverständige entnimmt die Gründe, nach welchen er über die Existenz oder Nichtexistenz der Vergiftung im Allgemeinen entscheidet:

1. Aus den Symptomen während des Lebens;
2. aus den Erscheinungen an der Leiche;
3. aus dem chemischen Befund, und
4. in Fällen, wo die chemische Analyse Substanzen ausgemittelt hat, über deren toxische Wirkungen erfahrungsmässig nichts ermittelt ist, aus Versuchen und Beobachtungen an Thieren.

§. 78.

1. Symptome während des Lebens.

Der Beweis, welcher aus den Zufällen, die nach dem genossenen Gifte bis zum Tode sich einstellten, entnommen wird, kann nie, wie klar auch die Symptome hervortreten mögen, mehr als einen höheren oder niederen Grad von Wahrscheinlichkeit geben.

Den Symptomen einer Vergiftung im Allgemeinen schreibt man folgende charakteristische Merkmale zu:

a) Plötzlicher Beginn, gewöhnlich bald nach einem genossenen Nahrungsmittel in einem bisher vollkommen gesunden Menschen, oder in einem Kranken, wo dann aber die neu auftretenden Symptome mit den der Krankheit zukommenden sich in keinen causalen Nexus bringen lassen. Die einmal begonnenen Symptome nehmen rasch und stetig zu, und führen einen schnellen Tod herbei. Diese Merkmale sind aber weder constant bei Vergiftungen zu treffen, noch kommen sie denselben ausschliessend zu. Eine Menge von Krankheiten entwickeln sich plötzlich ohne auffindbare Veranlassung und führen rasch den Tod herbei, z. B. Cholera, Darmentzündung, perforirende Magen- oder Darmgeschwüre. Ueberhaupt beobachtet man nur in jenen Fällen von Vergiftungen, wo grössere Gaben gereicht wurden, das Ensemble der eben angeführten Merkmale, bei kleineren Gaben finden die mannigfachsten Modificationen Statt. Grössere Dosen arseniger Säure tödten oft in wenigen Minuten, dagegen bei kleineren Gaben anfänglich sich nur allgemeines Uebelbefinden, wie bei jeder beginnenden Krankheit einstellt, und erst nach und nach entwickeln sich die Symptome einer heftigen, tödtlich endenden Magenentzündung; häufig gehen die Vergifteten durch ein langes Siechthum zu Grunde, z. B. bei Vergiftungen mit Mineralsäuren, mit Bleisalzen. Kleine Dosen Gift bewirken auch nicht immer eine stetige Zunahme in den Symptomen, und öfter werden je nach der Beschaffenheit des Giftes Intermissionen gerade so wie bei Krankheiten beobachtet. Bei einigen Giften, z. B. bei Arsen, tritt selbst nach grösseren Gaben abwechselnd Verschlimmerung und Besserung ein, und die Wirkungsweise mancher Gifte charakterisirt sich gerade durch paroxistische Anfälle. Das Strychnin gibt dafür das beste Beispiel.

Man hat auch die Gleichförmigkeit der Symptome als Criterium bei Vergiftungen aufgestellt, indess ist dieses Merkmal das Unbeständigste von allen, und es liegt in der Natur der Wirkungsweise der Gifte, dass in dem Verhältnisse, als verschiedene Organe und Systeme ergriffen werden, die Symptome ihren Charakter entsprechend ändern müssen. Bei Arsen trifft man in der ersten Zeit die Zeichen beginnender und ausgebildeter Entzündung, später treten Affectionen des centralen Nervensystems und Störungen in der Herzthätigkeit auf. Aehnlich verhalten sich die übrigen irritirenden Gifte. Mit viel mehr Recht kann man gerade auf den Wechsel in der Symptomenreihe eine Präsumtion für eine Vergiftung im Allgemeinen und selbst für das specielle Gift stützen. Alle Gifte, die erst locale und dann entferntere Wirkungen erzeugen, veranlassen auch eine dem entsprechende Aenderung in den Symptomen.

Sehr gewagt ist es, auf den Umstand, dass die Vergiftungszufälle unmittelbar nach einer Mahlzeit oder nach Einnahme eines Getränkes beginnen, einen besonderen Nachdruck zu legen. Mit Ausnahme der sehr rasch wirkenden Gifte, bei welchen wenige Minuten danach, als sie in den Körper eingeführt wurden, sich die heftigsten Zufälle entwickeln, kann dieser Umstand gar nicht in Betracht gezogen werden; denn der Gelegenheiten zu essen und zu trinken gibt es zu viele, und sie stehen zu nahe neben einander. Langsam wirkende Gifte oder auch heftig und rasch wirkende Toxen in kleiner Gabe äussern ihre Wirkung immer erst nach Verlauf einiger Stunden, so dass jedenfalls in der Zwischenzeit der geschehenen Vergiftung und der eintretenden Symptome einmal oder selbst wiederholt ein festes oder flüssiges Nahrungsmittel genommen wurde. Legte man ein zu grosses Gewicht auf das zuletzt Genossene, und würde man bloss dieses einer Untersuchung unterziehen, so kann es sehr leicht geschehen, dass das wahre *Corpus delicti* der Beobachtung entgeht. Deshalb soll es eine Regel für die Gerichtspersonen sein, alle an dem

selben Tage, wo die Vergiftungssymptome sich einstellten, und wo möglich auch die von Tags vorher auffindbaren Speiseüberreste für die chemische Analyse in Empfang zu nehmen. — Lässt sich dagegen mit Bestimmtheit ausmitteln, dass Jemand, der plötzlich gestorben ist, seit mehreren Stunden vor seinem Tode nichts genossen hatte, so hat man viel mehr Recht auf die Abwesenheit, als auf das Dasein einer Vergiftung zu schliessen, selbst dann, wenn der Sectionsbefund keine genügende pathologische Veränderung ausmittelt, die unversehens den Tod zur Folge haben konnte. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass auf diesen Schluss hin die chemische Untersuchung als unnöthig zurückzuweisen wäre.

Dass das angeführte Merkmal sich keine allgemeine Geltung vindiciren könne, geht auch aus dem Umstande hervor, dass ja der Magen nicht das einzige Atrium ist, durch welches Gifte in den Organismus gelangen können. Wunde Hautstellen, der Mastdarm, die Scheide, und bei Giften, die in Gas- oder Dampfform auftreten, selbst die Lungen, können als Applicationsorte gebraucht werden.

Endlich stellen sich ja die meisten Krankheiten gewöhnlich nach der Mahlzeit ein, apoplectische Anfälle ereignen sich nach einem reichlichen Male sehr häufig, perforirende Magengeschwüre reissen besonders leicht während der Verdauung, insbesondere derberer Nahrungsmittel.

Einen sehr entscheidenden Beweis würde aber dieser Umstand dadurch erlangen, wenn gleichzeitig mehrere Personen nach einer genossenen Speise unter ähnlichen Symptomen erkrankten, und sehr verdächtigend würde der Umstand, wenn Jemand nach dem jedesmaligen Genusse einer bestimmten sonst ganz unschädlichen Speise, z. B. nach dem Genusse von Suppe, Kaffee u. dgl., von Uebelbefinden befallen würde.

Da nur gesunde Menschen krank werden, und häufig keine Ursache der Erkrankung mit Gewissheit ausgemittelt werden kann, so wird man wohl nicht im Ernste auf den Umstand, dass die Symptome, aus welchen man auf eine stattgefundene Vergiftung schliesst, bei G e s u n d e n sich einstellen, einen juristischen Beweis stützen wollen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass alle angeführten Merkmale für sich genommen nie die Frage, ob eine Vergiftung stattgefunden habe, entscheiden können, sie geben weniger einen Beweis für, als nützliche Fingerzeige zur Herstellung des Thatbestandes.

§. 29.

b) Die Erscheinungen an der Leiche können für sich eben so wenig als die Symptome am Lebenden den Beweis für die Gegenwart einer Vergiftung im Allgemeinen liefern, aber in vielen Fällen ist nur dann der Beweis für vollständig und entscheidend zu betrachten, wenn die pathologisch-anatomischen Veränderungen den Wirkungen des Giftes entsprechen. So z. B. könnte man von einer Vergiftung mit Salpetersäure nicht sprechen, wenn die Section nicht die charakteristischen gelben Flecken nachweist, welche die genannte Säure in den eiweissartigen Geweben des Thierkörpers erzeugt. Die Zerstörungen, welche concentrirte Schwefelsäure verursacht, sind so charakteristisch, dass man aus dem Leichenbefunde allein mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart dieses Giftes schliessen darf.

Bei den meisten Giften aber sind die pathologischen Veränderungen für sich nicht ausreichend, um den Tod durch Vergiftung von anderen gewaltsamen Todesarten oder von den Wirkungen einer Krankheit zu unterscheiden. Die topisch wirkenden Gifte erzeugen im Allgemeinen Entzündung; diese unterscheidet sich aber wesentlich in nichts von der durch andere Einflüsse erzeugten; die Unterschiede sind rein graduelle

und die Ausgänge der Entzündung, welche Gifte hervorrufen, sind keine anderen als die welche auch bei anderen Fällen beobachtet werden. Manche Gifte erzeugen gar keine Structurveränderungen, und da die Zähflüssigkeit, der Farbenwechsel u. s. w. des Blutes, Hyperämien der Lungen, des Gehirns etc. auch bei Krankheiten häufig auftreten, so fällt der Leichenbefund in manchen Fällen vollkommen negativ aus.

Die grösste Wichtigkeit bei Vergiftungsfällen erlangt der Leichenbefund dadurch, dass durch ihn ausgemittelt wird, ob nicht eine für sich ausreichende Todesursache vorhanden sei, und dass jedenfalls die Beziehungen der Giftwirkungen zu den aufgefundenen pathologischen Veränderungen festgestellt werden. Es ist bisweilen der Fall, dass man in der Leiche pathologische Producte findet, die für sich als ausreichende Todesursache gelten könnten, demungeachtet aber der Tod nicht dadurch, sondern durch Vergiftung erfolgte. Es liegt wohl am Tage, dass in solchen Fällen der wahre Thatbestand nur durch die scharfsinnigsten Deductionen und durch die umsichtigste Würdigung aller Umstände festgestellt werden könnte.

Aus der äusseren Beschaffenheit der Leiche, aus der lividen Hautfarbe, der schnelleren oder langsameren Fäulniss glaubte man in früherer Zeit (und das Volk glaubt es noch jetzt) Indicien für eine Vergiftung entnehmen zu können; die Erfahrung hat die Haltlosigkeit dieser Annahmen dargethan. Bei dem Arsen allein ist erwiesen, dass es häufig die Fäulniss der Theile, die damit imprägnirt sind, hemmt. Bei Zutritt der Luft unterliegt aber die arsenhaltende Thiersubstanz der Fäulniss eben so, wie ein mit diesem Stoffe nicht imprägnirter Cadavertheil, wenn anders die Menge des Arsens nicht zu gross ist.

§. 80.

Aus den bisherigen Erörterungen ergibt sich, dass weder aus den Symptomen noch aus dem Obductionsbefunde allein ein sicherer Beweis für die Gegenwart einer Vergiftung geliefert werden kann. Schee Plenk stellte desshalb in seinen *Elementis medic. forens. pag. 36. Viennae 1781*, den Grundsatz auf: *Unicum signum certum dati veneni est notitia botanica inventi veneni vegetabilis, et analysis chemica inventi veneni mineralis.*

Ist durch die chemische Untersuchung die Thatsache ermittelt, dass der Körper des Verstorbenen wirklich Gift enthalte, trifft man auch in den Massen, welche durch Erbrechen oder durch den Stuhl entleert und mit gehöriger Vorsicht gesammelt wurden, dieselbe giftige Substanz, die man im Körper aufgefunden hat; widersprechen nicht gerade die pathologischen Ergebnisse den erfahrungsmässig anerkannten Wirkungen des Giftes, so ist auch der Beweis, dass eine Vergiftung vorliege, bündig und entscheidend, und es ist eine weitere Begründung nur dann noch nothwendig, wenn behufs der Vertheidigung des Angeklagten entschieden werden soll, 1. ob das Gift vor oder nach dem Tode in den Körper gelangte, und 2. ob der Tod nicht durch eine andere Ursache, z. B. durch eine gleichzeitige Verletzung, die nicht der Angeklagte zugefügt hat, oder durch eine bisher unentdeckt gebliebene pathologische Affection eingetreten sein konnte. Wie beide Fälle zu beurtheilen seien, ist im Vorigen erörtert.

Andere Schwierigkeiten, welche sich bisweilen bei dem Beweise aus der chemischen Analyse ergeben, liegen in der Unvollständigkeit, mit welcher die Untersuchung in manchen Fällen ausgeführt werden kann. Bei exhumirten Leichen z. B. hat die chemische Analyse nur dann einen beweisenden Werth, wenn die Gewissheit durch die anderweitigen Erhebungen feststeht, dass eine Vergiftung, wenn sie geschah, nur durch Mineralsubstanzen ausgeführt wurde; denn organische Gifte

würden jedenfalls mit in den Fäulnisprocess gezogen und längst zersetzt worden sein. Aber selbst bei noch nicht beerdigten Leichen lassen sich nicht alle organischen Gifte entdecken. Manche Pflanzenbasen, insbesondere die flüchtigen, ferner die Blausäure, unterliegen einer raschen Zersetzung, so dass es nach einiger Zeit nicht mehr möglich ist, sie in ihrer unveränderten Form abzuscheiden; die dabei gebildeten Zersetzungsproducte aber sind einerseits zu wenig bekannt, anderseits zu allgemein, als dass von ihnen ein Schluss auf die Muttersubstanz sich rechtfertigen liesse. Der Beweis aus dem chemischen Befund kann auch dadurch unvollständig werden, dass das Gift entweder durch Erbrechen und Diarrhöe aus dem Organismus entfernt, oder durch angewandte Legeimittel, z. B. die Blausäure durch Chlor oder Säuren zersetzt worden ist; erfolgte der Tod, insbesondere bei organischen Giften, nicht rasch, sondern erst nach mehreren Tagen, so ist es sehr leicht möglich, dass die giftige Substanz bereits durch Resorption aus den ersten Wegen vollständig entfernt und durch die weiteren Processes ersetzt, oder durch die Excretionsorgane aus dem Organismus eliminiert wurde. In allen diesen Fällen ist das Gift ausserhalb dem Bereiche des Organismus gekommen, und kann kaum mehr nachzuweisen. Manche Substanzen von giftigen Eigenschaften können sich dadurch der Entdeckung entziehen, dass sie theils aus dem Körper durch die Excretionsorgane geschafft werden, und der zurückbleibende Rest sich mit den normalen Bestandtheilen des Organismus vereinigt. Sehr leicht kann dieses bei den Alkalien und den Mineralsäuren — die Salpetersäure ausgenommen — der Fall sein. Schwefelsaure und phosphorsaure Salze, so wie die Chlormetalle der Alkalien, sind normale Bestandtheile des Organismus, der ausserdem auch Kali und Natronsalze enthält, die mit schwächeren Säuren gebildet sind. Kommen mit letzteren als Gift eingebrachte Mineralsäuren zusammen, so scheiden sie die schwächere Säure ab, neutralisiren sich mehr minder vollkommen mit der Base, und der chemische Befund weist dann bloss einen höheren Gehalt von Sulfaten, Phosphaten, Chloriden aus. Auf ein solches Ergebniss lässt sich aber kein jurisdicischer Beweis stützen, denn eine Vermehrung der genannten Salze wird besonders bei Krankheiten häufig beobachtet; die Grenzen, innerhalb welchen der Normalgehalt schwankt, sind nicht ausgemittelt, und wechseln jedenfalls nach der Beschaffenheit der eben genossenen Nahrungstoffe und Getränke. Uebrigens muss denn doch auch bemerkt werden, dass die Fälle, wo das Gift vollkommen aus den ersten Wegen gelangte, sei es durch Erbrechen und Diarrhöe, sei es durch Absorption oder durch chemische Umsetzung, zu den seltneren gehören; meist bleibt in den Falten und Zotten der Darmschleimhaut das Gift haften, besonders wenn es in starrer Form in den Organismus gelangte. Nur flüssige Gifte entziehen sich leichter der Entdeckung.

§. 81.

d) Man hat in früherer Zeit allgemein und gegenwärtig noch hier und da, wo die wissenschaftliche Befähigung des Sachverständigen keinen Rath zu schaffen weiss, damit den Beweis für eine geachehene Vergiftung zu liefern geglaubt, dass man die verdächtigen Stoffe Thieren zu fressen gibt und beachtete, wie dieselben das Genossene vertragen. Solche Versuche sind aber zu roh und unterliegen zu vielen Zufälligkeiten, als dass man ihnen nur den geringsten beweisenden Werth beilegen dürfte. Sie können höchstens eine zweideutige Präsumption geben, die aber immer aus anderweitigen Erhebungen bestimmter entnommen werden kann.

Nur in jenen Fällen, wo eine Substanz, über deren giftige Wirkungen noch keine beglaubigten Erfahrungen vorliegen, angeblich Vergiftungssymptome erzeugte, ist es gerechtfertigt, ja nothwendig, die Wirkungen dieser Substanz durch Versuche an Thie-

ren auszumitteln. Diese Versuche aber müssen mit Umsicht vorgenommen werden, man muss vor allem sich des Gesundheitszustandes des Thieres vergewissern, und dafür sorgen, dass das Thier während der Dauer des Experimentes keine oder nur geringe Nahrung erhalte; zu empfehlen ist es auch, den Versuch bei leerem Magen des Thieres vorzunehmen.

§. 32.

e) Der Chemiker, noch mehr der Gerichtsarzt sind durch ihre Aufgabe, am Orte des Verbrechens den Thatbestand zu erheben, häufig in der Lage, Wahrnehmungen zu machen und Aufschlüsse zu erhalten, welche eben nicht besondere wissenschaftliche Kenntnisse, sondern bloss gesunde Sinne erfordern. Bei der Mittheilung dieser Art von Erhebungen, welche die Materialien zum moralischen Beweise liefern, tritt der Sachverständige in die Kategorie der gewöhnlichen Zeugen und seine diessfälligen Angaben können nicht einen höhern Grad von Glaubwürdigkeit in Anspruch nehmen, als ihnen eben nach dem gewöhnlichen Massstabe der Beurtheilung gemeiner Zeugenaussagen gebührt.

Uebrigens erleichtern diese Erhebungen die Aufgabe der Sachverständigen und desshalb ist es für sie eine besondere Pflicht, darnach zu streben. Es werden ihnen dadurch sowohl Fingerzeige gegeben, welchen Umständen sie eine vorzügliche Aufmerksamkeit zuzuwenden haben, aber es werden auch manche Punkte der wissenschaftlichen Untersuchung, die sonst unerklärt blieben, aufgeheilt. So z. B. würde bei einem Falle, wo von mehreren Personen, die von derselben Speise genossen haben, die einen unter den heftigsten Symptomen erkrankten, während die andern mit einem ganz leichten Uebelbefinden wegkamen, die Ursache durch die wissenschaftliche Untersuchung schwerer aufzufinden sein, als durch genaue Erhebung der einzelnen Umstände, nach welchen sich herausstellte, dass die verdächtige Speise flüssige und feste Bestandtheile enthielt, und dass bloss jene erkrankten, die z. B. von dem flüssigen Theile der Speise vorzüglich genossen haben. Die Analyse der einzelnen Bestandtheile der Speise würde den aus den Umständen gezogenen Schluss bestätigen.

§. 33.

Nebst den in den vorstehenden §§. angedeuteten Fragen können von Seiten des Gerichtes noch sehr viele andere zur Beantwortung vorgelegt werden. Beispielsweise mögen einige mehr complicirte hier Erwähnung finden.

Es kann der Fall vorkommen, dass der Verdacht einer Vergiftung und dem entsprechend eine genauere Untersuchung an einer Person vorzunehmen ist, die erwiesener Massen mit Arsenik oder einem andern Gifte kurz vor dem Tode ärztlich behandelt wurde, oder dass ein Kranker Medicamente erhielt, die mit Substanzen verunreinigt waren, mit welchen er angeblich vergiftet wurde. So ist der Schwefel, die Antimonpräparate öfter arsenikhaltig, das Glaubersalz kann mit Sublimat, das essigsäure Ammoniak — Minderer's Geist — mit Bleizucker verunreinigt sein. Um in solchen Fällen die Frage zu lösen, ob der Tod durch das als Arzneimittel gereichte Gift, oder durch eine absichtlich gegebene grössere Dose verursacht wurde, müsste sowohl die Arznei, als die im Organismus aufgefundenen Giftmenge der genauesten Gewichtsbestimmung unterworfen werden. Bei den Schlüssen, die aus den Resultaten der Analyse gezogen werden, sind die §. 18 gegebenen Bemerkungen wohl zu berücksichtigen.

Eine andere Frage kann den Umstand betreffen, ob nicht bei erkannter Vergiftung

durch rechtzeitig angewandte Hilfe Rettung möglich gewesen wäre, oder ob die angewandten Gegenmittel dem Beschädigten nicht einen grössern Nachtheil, als das gereichte Gift selbst, gebracht hatten. Die Erörterung dieses Punctes obliegt dem Chemiker nur insofern, dass er angiebt, ob und welche Gegenmittel anzuwenden gewesen wären, und dass er die chemischen Wirkungen derselben auf den Organismus erläutert.

Sehr häufig verlangt das Gericht, ob die im Körper aufgefundene Quantität des Giftes hinreichend war, den Tod hervorzubringen. Die entsprechende Antwort liegt in §. 18; übrigens ist an dem Grundsätze festzuhalten, dass jede Gabe Gift getödtet haben konnte, wenn durch den Leichenbefund keine andere hinreichende Todesursache ausgemittelt wurde.

Bisweilen ändert sich diese Frage dahin ab, ob die gefundene Giftmenge an und für sich tödtete, oder ob sie bloss den tödtlichen Ausgang einer bereits vorhandenen Krankheit beschleunigte. Die Beantwortung kann nicht aus chemischen, sondern nur aus medicinischen Grundsätzen gegeben werden.

Häufig ist es für das Gericht sehr wichtig zu erfahren, in welcher Form und durch welche Mittel das Gift dem Körper beigebracht wurde, ob Letzteres von der Art war, dass es die tödtliche Wirkung erhöhte oder beschleunigte. Die Untersuchung muss darauf besonders Bedacht nehmen, und es ist daher wohl zu merken, mit welchen Speisen oder Speiseüberresten sich das Gift im Magen vorfand. Durch die Ermittlung dieser und ähnlicher Umstände ist es bisweilen sogar möglich, Andeutungen zu gewinnen, wer der Thäter gewesen sein mochte.

Endlich ist es noch von Wichtigkeit, nachzuweisen, dass die Erhebungen des Gerichtes mit den Ergebnissen der wissenschaftlichen Untersuchungen übereinstimmen, welche Unterschiede obwalten und welche weitere Erhebungen etwa noch zur Richtigstellung des Beweises nöthig seien.

Handelt es sich in Fällen von tödtlich endenden Vergiftungen um den Beweis, dass das Gift wirklich vor dem Tode in den Organismus des Vergifteten gelangte, so wird häufig nebst der Analyse der durch den Stuhl und durch etwaiges Erbrechen entleerten Massen die Untersuchung des Harnes oder einzelner Organe, z. B. des Gehirnes, des Muskelfleisches, der Lungen etc. entscheidende Resultate liefern.

§. 84.

Das Gutachten des sachverständigen Arztes und Chemikers, welches dem Gerichte bei Vergiftungsfällen übergeben wird, muss so beschaffen sein, dass die Ergebnisse des medicinischen Befundes und der chemischen Analyse für sich allein unabhängig von allen andern Erhebungen ein selbstständiges Urtheil über die Beschaffenheit des Thatbestandes zu fällen gestatten; denn es ist ja möglich, dass alle andern Erhebungen unrichtig und falsch sind und erst durch die Arbeiten der Sachverständigen aufgeklärt und berichtigt sein können.

Im Gutachten muss nachgewiesen sein, dass an dem Vergifteten wirklich pathologische Erscheinungen beobachtet wurden, die mit dem darauf erfolgten Tode in causalem Nexus stehen; dass die beobachteten Symptome nicht die Folge einer natürlichen, sondern einer künstlich hervorgebrachten Krankheit seien; dass der Stoff, welcher sie erzeugte, ein Gift sei, und dass das bei der Analyse aufgefundene Gift nach seinen bekannten Eigenschaften und Wirkungen die beobachteten pathologischen Veränderungen hervorbringen konnte.

Das sachverständige Gutachten muss ferner nachzuweisen suchen, ob die constatirte Vergiftung ihrer Natur und den sie begleitenden Umständen nach mit Wahrschein-

lichkeit oder Gewissheit als eine zufällige oder als eine absichtliche zu betrachten sei und im letzteren Falle, welche materielle Absicht aus der Vergiftung und den sie begleitenden Umständen sich ergebe. Könnte dieser Umstand nicht aus dem sachverständigen Befunde ausgemittelt werden, so ist dieses in dem Gutachten ausdrücklich zu bemerken.

Das österreichische Strafgesetz unterscheidet nämlich beim Strafausmasse, ob die Vergiftung mit der Absicht zu verletzen oder ohne diese Absicht statt hatte und ob sie ohne Absicht zu tödten, sondern nur mit der zu verletzen, vollführt wurde. Es ist desshalb wesentlich, dass das Gutachten des Kunstverständigen diesen Umständen die gebührende Rechnung trage. Es muss also dem Richter sowohl über die Person als auch über die Absicht des Thäters Aufschluss geben.

Die Art des Giftes und die Umstände, unter welchen es gereicht wurde, gestatten häufig einen sichern Schluss auf die Person, welche das Gift reichen konnte. In dieser Beziehung verpflichtet auch die Instruction die Aerzte und Wundärzte, sich bei der gerichtlichen Obduction um alle Nebenumstände möglichst genau zu erkundigen.

Auch die Absicht des Thäters kann aus der getroffenen Wahl des Giftes und der Art und Weise, wie die Vergiftung ausgeführt wurde, bei gebührender Würdigung aller Nebenumstände erschlossen werden. Der Giftmord ist Meuchelmord, es muss also nachgewiesen werden, dass er tückischer Weise geschah. Es ist bereits §. 56 erwähnt worden, dass das Wesen der Tücke nicht ausschliesslich in der hinterlistigen Art der Darreichung liege, bei welcher dem Beschädigten die Wahrnehmung des Angriffes auf sein Leben entgeht. Die Tücke besteht ja oft vorzüglich darin, dass der Mörder sein Opfer durch das dargereichte Gift in einen Zustand zu versetzen vermeint, in welchem jeder Rettungsversuch eitel oder fruchtlos wird.

Das sachverständige Gutachten muss daher erörtern, dass der gereichte Stoff von der Art ist, dass er entweder an und für sich, oder nach den obwaltenden Umständen zur Erreichung einer mörderischen Absicht im Allgemeinen und zu einer tückischen Verübung des Mordes insbesondere geeignet war, und dann nachweisen, dass der Thäter so gehandelt habe, dass er seine Absicht zu tödten auch wirklich erreichen konnte.

Säuren und Säure bildende Elemente.

Schwefelsäure.

§. 85.

Die Schwefelsäure findet in der Industrie die vielseitigste Anwendung und ist deshalb auch für Jedermann sehr leicht zugänglich. Bei den meisten technischen Zwecken kommt die Schwefelsäure mit Wasser vermischt in Gebrauch, und nur zur Auflösung des Indigos ist die concentrirteste Säure nothwendig.

Im Handel findet man zwei Sorten Schwefelsäure, welche im gemeinen Leben Vitriolöl genannt werden; die eine Sorte ist das Nordhäuseröl oder auch das böhmische Vitriolöl; es raucht an der Luft und kommt aus den böhmischen Fabriken theils farblos, theils braun gefärbt in den Handel, enthält eine wechselnde Menge wasserfreier Schwefelsäure nebst Schwefelsäurehydrat ($xSO_3 + SO_3HO$). Je mehr es von der wasserfreien Säure enthält, desto dichtere weisse Nebel bilden sich, wenn es mit feuchter Luft in Berührung kommt. Die andere Sorte führt den gewöhnlichen Namen englisches Vitriolöl, es enthält bloss Schwefelsäurehydrat SO_3HO und zieht wohl auch aus der Luft das Wasser an, ohne jedoch weisse Nebel auszustossen; denn die Eigenschaft schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten, und sich mit der atmosphärischen Feuchtigkeit zu wasserhaltender Säure zu verdichten — worauf diese Nebelbildung beruht, besitzt bloss die wasserfreie Schwefelsäure. Beide Sorten zerstören mit grosser Schnelligkeit die organischen Substanzen, und sie färben sich daher in offenen Gefässen durch hineingefallenen organischen Staub, wenn sie farblos waren, bald braun.

§. 86.

Um die Wirkungen dieser Säure gut beurtheilen zu können, erscheint es zweckdienlich, die Eigenschaften der wasserfreien Schwefelsäure von der des Hydrats gesondert zu betrachten.

Die wasserfreie Säure stellt eine zähe, weisse, krystallinische Masse von asbestartigem Aussehen dar, sie entwickelt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur einen dichten, weissen, erstickenden, die Haut stark reizenden Nebel, lässt sich zwischen den vollkommen trockenen Fingern einige Zeit halten und wie Wachs kneten, aber erzeugt bei längerer Berührung einen eindringenden, brennenden Schmerz. Diese Säure hat die grösste Verwandtschaft zum Wasser, das sie allen Stoffen, mit welchen sie in Berührung kommt, entzieht; findet sie in solchen, namentlich in organischen Substanzen nicht schon fertig gebildetes Wasser, so veranlasst sie dessen Bildung entweder aus den Elementen der Substanz allein, oder sie gibt selbst dazu einen Theil ihres Sauerstoffes ab; dieser Process greift gewöhnlich so tief in die Zusammensetzung der Körper ein, dass dabei Kohlenstoff sich ausscheidet, durch welchen die Substanzen geschwärzt — verkohlt — erscheinen. Die Vereinigung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Wasser erfolgt so rasch, dass Glasgefässe, welche diese Säure enthalten, bei Zusatz von Wasser zerschmettert werden, und dass ein Stückchen der Säure

in Wasser geworfen, zischt, wie wenn man ein stark glühendes Metall in dasselbe gebracht hätte.

Das Schwefelsäurehydrat, $\text{SO}_2 \text{HO}$, wie es im Handel unter dem Namen englisches Vitriolöl vorkommt, ist eine geruchlose Flüssigkeit von öltartiger Consistenz, sehr saurem, ätzendem Geschmack, fast noch einmal so schwer (1.848) wie das gleiche Volumen Wasser, röthet stark Lackmustinctur, siedet bei 326° . Im reinen Zustande ist das englische Vitriolöl farblos, häufig aber ist es durch hinein gefallenen organischen Staub braun gefärbt; es hat gleichfalls noch eine sehr starke Anziehungskraft zum Wasser, das es der Umgebung entzieht, dabei bilden sich aber keine weissen Nebel, weil das Hydrat nicht so wie die trockene Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur das Streben hat, die Gasform anzunehmen. Mit Wasser vermischt erhitzt sich das Vitriolöl so stark, dass die Flüssigkeit zum Sieden kommt, und giesst man unvorsichtiger Weise Wasser in eine grössere Menge Vitriolöl, so wird die Temperaturerhöhung so bedeutend, dass die Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert, und letzteres bisweilen sogar zersprengt wird. Auch auf organische Substanzen wirkt das Vitriolöl sehr stark ein, gewöhnlich vereinigt sich dasselbe unter Wasserbildung mit dem Reste der organischen Substanz zu Verbindungen, in welchen die Schwefelsäure ihre charakteristischen Eigenschaften verloren hat, und dann nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt werden kann. Durch Behandeln mit Kali zersetzen sich aber in der höheren Temperatur diese Verbindungen wieder, und dann gelingt es, die Schwefelsäure, die in ihnen enthalten war, auf die gewöhnliche Art nachzuweisen. In höherer Temperatur widersteht keine organische Substanz der zerstörenden Wirkung der Schwefelsäure. Holz, Papier, Zucker etc. werden verkohlt, thierische Stoffe zu einem schmierigen, meist sehr übel riechenden, mehr minder stark gefärbten Brei gelöst. Die dabei gebildeten Producte sind bisher noch wenig genau bekannt. Man weiss nur, dass sich die Zersetzung nicht bloss auf den Wasserstoff der organischen Substanz, sondern oft auch auf ihren Kohlenstoff erstreckt, und die Schwefelsäure in schweflige Säure und selbst zu Schwefel reducirt wird; der Rückstand enthält einen Schwefelsäure enthaltenden, harzartigen Stoff, und eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche, ebenfalls Schwefelsäure haltende Masse, die, ähnlich dem Gerbstoff, den thierischen Leim fällt.

Ausser dem ersten Schwefelsäurehydrate kommt in neuerer Zeit auch noch das zweite Schwefelsäurehydrat $\text{SO}_2, 2\text{HO}$ in den Handel, es hat ein etwas geringeres specifisches Gewicht (1.78), in seinem übrigen Verhalten aber gleicht es dem ersten Hydrate. Es ist im Stande, noch ein Aequivalent Wasser chemisch zu binden, und geht dann in das dritte Schwefelsäurehydrat $\text{SO}_2, 3\text{HO}$ über. Die Bildung dieser Hydrate ist von starker Wärmeentwicklung begleitet. Eine Schwefelsäure, die das Wasser nicht mehr chemisch binden kann, entwickelt auch beim Vermischen mit demselben keine Wärme, im Gegentheile sie erzeugt Kälte. So z. B. löst das dritte Schwefelsäurehydrat den Schnee unter starker Temperaturerniedrigung auf. Mit der Verdünnung verliert die Säure auch ihre zerstörende Kraft auf organische Körper.

§. 87.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure nicht bloss auf der Wasserentziehung, oder auf der Wasserbildung auf Kosten der organischen Substanz beruhe, sondern dass als zweiter, die Zerstörung fördernder Factor die Wärme hinzutrete, welche durch die chemische Vereinigung des gebildeten Wassers mit der Schwefelsäure frei wird. Je wasserärmer die Säure ist, desto zerstörender wirkt sie. Während die concentrirte Säure die Structur der organischen

Substanz vollkommen vernichtet, und demnach ätzend wirkt, macht die verdünnte Säure nur mehr ihre chemische Affinität zu dem einen oder dem anderen Bestandtheile des organischen Körpers oder des Organismus geltend, und kann in Folge dessen die Gewebe allerdings noch ändern, auflösen, lockern etc., aber nicht mehr vollständig zerstören; statt der ätzenden Wirkung erzeugt sie an dem lebenden Organismus Reiz, und in Folge dessen eine mehr oder minder intensive Entzündung.

Diese angegebenen Eigenschaften sind bei der Beantwortung der Frage wohl zu berücksichtigen, ob die gegebenen Veränderungen an einer organischen Substanz durch concentrirte oder durch die verdünnte Säure verursacht worden sind. Dass hierbei auch die Zeit der Einwirkung so wie der Aggregatzustand der Substanz beachtet werden müsse, dürfte sich wohl von selbst verstehen. Bei längerer Einwirkung auf manche organische Stoffe, z. B. auf Baum- oder Schafwollengewebe, kann eine verdünntere Säure Veränderungen bewirken, die bei kürzerer Dauer der Einwirkung nur die concentrirte Säure erzeugt. Die Substanzen behalten ihre Form, werden aber so brüchig und mürbe, dass sie zwischen den Fingern fast von selbst zerfallen. Selbst das Leder unterliegt der schnellsten Verderbniss.

Das Nordhäuseröl verhält sich ganz so wie das englische Vitriolöl, nur sind dessen Wirkungen vermöge seines Gehaltes an wasserfreier Säure noch zerstörender auf organische Gewebe.

§. 88.

Die Eigenschaften der Schwefelsäure, welche in analytischer Beziehung besondere Beachtung verdienen, sind folgende: Die concentrirte Säure löst bei höherer Temperatur fast die meisten Metalle auf, unter Entwicklung von schweflichter Säure (die sich durch den erstickenden Geruch nach verbranntem Schwefel so deutlich zu erkennen gibt) und unter Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd. Wird Schwefelsäure mit kohlenstoffhaltigen Substanzen, z. B. mit Sägespänen u. dgl., oder mit Kohle, oder mit Schwefel erhitzt, so wird sie gleichfalls in schweflige Säure verwandelt; bei organischen Stoffen bleibt gewöhnlich ein Theil der Schwefelsäure mit der Substanz verbunden, ein anderer Theil ist aber meistens noch im freien Zustande vorhanden. Die wässrige Säure löst nur die leichter oxydirbaren Metalle, insbesondere Zink und Eisen auf, dabei bildet sich schwefelsaures Metalloxyd und Wasserstoff wird frei, denn nicht die Schwefelsäure, sondern das Wasser hat unter diesen Umständen den Sauerstoff zur Oxydation geliefert.

Die neutralen und sauren Salze dieser Säure sind fast alle in Wasser, aber keines in Weingeist löslich, nur das schwefelsaure Quecksilberoxydul und der schwefelsaure Kalk (Gyps) sind in Wasser schwer löslich, und der schwefelsaure Baryt, Strontian und das schwefelsaure Bleioxyd sind in Wasser und auch in Säuren unlöslich.

§. 89.

Man erkennt die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als auch in ihren löslichen Salzen an dem weissen Niederschlag, den ein lösliches Barytsalz sowohl in sauren als in neutralen Lösungen erzeugt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass selbst bei einer 100.000fachen Verdünnung noch eine deutliche Trübung erfolgt, ja, um Täuschungen zu vermeiden, ist es besonders bei stark sauren Flüssigkeiten zu empfehlen Wasser zuzusetzen, weil die als Reagentien gebrauchten Barytsalze in reinem Wasser löslich, in concentrirteren Säuren aber schwer löslich sind, daher aus

stark sauren Flüssigkeiten das Reagens als solches gefällt würde; aber der so entstandene Niederschlag ist in zugesetztem Wasser löslich, während der schwefelsaure Baryt nur in concentrirter Schwefelsäure sich auflöst. Durch diese Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser und verdünnten Säuren ist es sehr leicht, sowohl die Schwefelsäure in Flüssigkeiten zu entdecken, als auch von allen übrigen Säuren zu unterscheiden. Glüht man den schwefelsauren Baryt mit überschüssigem Kohlenpulver innig gemengt in starker Rothglut, so wird er in Schwefelbaryum reducirt.

Auch lösliche Bleisalze geben in Schwefelsäure haltenden Flüssigkeiten einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich nicht in verdünnter Salpetersäure, aber in concentrirter Schwefelsäure löst, und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt werden kann; diese Reaction ist aber bei weitem nicht so empfindlich als die mit Barytsalzen.

Die in Wasser und Säuren unlöslichen schwefelsauren Salze können durch Kochen oder Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt werden; es scheiden sich die Basen mit Kohlensäure verbunden ab, während die Schwefelsäure an das Alkali tritt und aus dieser Verbindung durch Baryt oder Bleisalze wieder gefällt werden kann.

Die wässrige Lösung der schwefelsauren Salze, insbesondere der Alkalien, der Bitter- und der Kalkerde wird nach längerer Zeit durch darin gelöste oder vertheilte organische Stoffe in Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle verwandelt; hierauf beruht die Zersetzung mancher Mineralwässer, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden, sie nehmen den Geruch nach faulen Eiern an, indem die schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle übergehen.

§. 80.

Die chemischen Wirkungen der Schwefelsäure auf organische Substanzen sind im §. 87 erörtert, es bleiben nur noch die Einwirkungen anzuführen, welche diese Säuren im lebenden Organismus selbst verursacht.

Die Einwirkung der Schwefelsäure, so wie die der concentrirten Mineralsäuren überhaupt erstreckt sich meist über die Mund- und Rachenhöhle, den Schlund und die Speiseröhre, den Magen und bisweilen selbst über diesen hinaus; manchmal beschränkt sie sich auf die ersteren Organe, und im Magen ist kaum eine Spur derselben vorhanden.

In Rücksicht auf die Intensität der Wirkung, die rascher oder langsamer eintritt und sich über die Organe auf verschiedene Tiefe erstreckt, unterscheidet man mehrere Grade, welche ganz vorzüglich von der Menge und Concentration der Säure und der Dauer ihres Contactes mit den organischen Gebilden bedingt werden. Gewöhnlich leidet die Mund- und Rachenhöhle weniger als der Oesophagus, der Magen erfährt, besonders wenn die Masse der Säure bedeutender ist, die stärkste Verletzung.

Im leichtesten Grade der Einwirkung beschränkt sich dieselbe auf eine Veränderung des Epitheliums, das zu einer grauweissen, gerunzelten, dichten Masse angequollen, zum Theile von der unterliegenden Schleimhaut abgelöst ist; der Mund- und Rachenschleim ist flockig coagulirt, die Schleimhaut bleich, es entwickelt sich ein exsudativer Entzündungsprocess, wobei das zerstörte Epithelium durch ein normales ersetzt wird, und dann tritt ohne bleibende Folgen nach wenigen Tagen volle Genesung ein.

Im höheren Grade der Einwirkung erleidet auch die Schleimhaut der

Schlingorgane und des Magens pathologische Veränderungen; sie wird bleifarben und verschumpft, das capillare Gefässnetz ist von dem darin verkohlten Blute dunkelschwarz gefärbt, die tiefere Schichte der Schleimhaut, so wie der submuköse Zellstoff sind serös infiltrirt, das Secret der genannten Membran ist zu schmutzig-weissen Pfropfen geronnen.

Bei noch höherem Grade der Einwirkung erstreckt sich die Zerstörung bis auf die Muskelhaut, die fahl und verschumpft erscheint, die Gefässe enthalten verkohltes Blut, die Schleimhaut ist schmutzig-grau und zur Verrichtung ihres Secretionsprocesses nicht mehr geeignet.

Im höchsten Grade sind alle Membranen zu einer morschen, schwarzen Masse verkohlt, die Muskelhaut allein macht zuweilen eine Ausnahme, sie ist in eine fahle Gallerte verwandelt, man trifft eine blutig-wässrige Flüssigkeit in dem submukösen Zellstoffe.

Die Schleimhaut des Magens erleidet fast immer eine dem höchsten Grade entsprechende Umwandlung. Man findet sie entweder nur in einzelnen faltigen Streifen, die von der Cardia nach dem kleinen Bogen, und an der grossen Curvatur nach dem Pylorus hinziehen, oder in grösseren Strecken, oder in ihrer ganzen Ausdehnung verkohlt; diese zerstörten Schleimhautpartien sind meist von einer blutig-wässrigen Flüssigkeit angequollen, die Muskelhaut ist gallertartig erweicht, nicht selten die Magenwandung an einer oder selbst an mehreren Stellen durchbohrt.

§. 21.

Die eben beschriebenen Zerstörungen sind jedoch nicht bloss auf die Organe beschränkt, welche mit der Säure in unmittelbare Berührung kommen, sondern die Wirkung der Säure erstreckt sich auch auf die benachbarten Organe, indem theils die flüssigen Stoffe, die sie enthalten, coagulirt werden, theils schmelzen die festen Substanzen zu einer Gallerte, oder sie verschumpfen und nehmen ein kohliges Aussehen an, jedesmal geht dabei ihre normale Färbung verloren. Häufig findet man nicht nur in den Verzweigungen der Gefässe, sondern selbst in den grösseren Stämmen, bisweilen sogar in der Aorta, das Blut zu einem morschen, theerähnlich schmierigen, schwarzen Cylinder verkohlt.

Sind beträchtlichere Mengen Säure verschluckt worden, so bahnt sich eben nicht sehr selten dieselbe durch die zerstörten Verdauungsorgane den Weg weiter, je nachdem eben der Schwerpunkt des Körpers die Richtung gibt, und durchbohrt an der Stelle, wo sie sich sammeln kann, die allgemeine Bedeckung. Es sind Fälle beobachtet, wo das Vitriolöl, nachdem es bereits einen grossen Theil der Baucheingeweide zu einem schwarzen Brei umgewandelt hatte, selbst noch die Bauchwand durchbohrte.

Die Einwirkungen minderen Grades findet man über den Magen hinaus im Zwölffingerdarme und im Anfange der dünnen Gedärme, selbst wenn die Zerstörung der Schlingorgane und des Magens bedeutend ist; denn da letzterer durch die Wirkung der Säure seine Contractionsfähigkeit verliert, so kann nicht mehr durch vitale, sondern nur mehr durch mechanische Bewegung der Mageninhalt in die nahe liegenden Gedärme gelangen. Ist daher durch die Lage des Kranken oder des Verstorbenen der Eintritt des Giftes in den Zwölffingerdarm nicht besonders begünstigt worden, so trifft man in demselben nur den Darmschleim und Chylus geronnen, die Epithelialschichte verschumpft und getrübt, die Schleimhaut fahl, bleich; mit schwärzlichen Capillaren durchzogen,

§. 92.

Die Ausgänge und Folgen sind je nach dem Intensitätsgrade verschieden, beim höchsten Intensitätsgrade der Zerstörung tritt in kurzer Zeit, oft schon nach 2 Stunden, jedenfalls in 1—3, seltener nach 7—15 Tagen der Tod ein. Die höheren Grade ziehen eine Entzündung in dem unverletzten Gewebe nach sich, die durch ihren Uebergang in Eiterung die Abstossung des überliegenden ertödteten Gewebes veranlasst. Auf die Entzündung folgt entweder Verdichtung der Gewebe und Vernarbung, oder die Eiterung zieht sich in die Länge, wenn die Einwirkung sich tiefer in die Substanz der Gedärme erstreckt; es bilden sich dabei Abscesse oder Hohlgänge in der Muskelhaut und in der verdichteten Zellscheide, welche entweder zur Durchbohrung führen, oder unter günstigeren Umständen heilen, aber dann immer ein sehr bedeutendes Schrumpfen der Gewebe, öfter auch Stricturen hinterlassen; häufig tödtet die Eiterung durch Phthise. Die Bildung von Stricturen kommt gewöhnlich nur in der Speiseröhre vor, sie haben eine ringförmige Gestalt und calöse Textur und tödten wegen der Dysphagie durch Erschöpfung.

§. 93.

Je nach der Tiefe, auf welche die einzelnen Häute des Verdauungscanales ertödtet werden, heilt der Substanzverlust mit Bildung verschiedener, mehr weniger beträchtlicher und ausdehnbarer Stricturen.

Hatte sich die Zerstörung auf den submukösen Zellstoff begrenzt, so wird derselbe über der erleichteten, fahlen, dem elastischen Gewebe ähnlich gewordenen Muskelhaut zu einem serösen, oder serofibrösen Gewebe verdichtet, und die Schleimhaut dadurch an ausgebreiteten Stellen ersetzt. Dieses Gewebe bildet häufig leistungsvollere Hervorragungen, klappenähnliche, selbst ringförmige Dupplicaturen; man trifft sie vorzüglich in der Schlundröhre.

Ist die Muskelhaut der Speiseröhre ergriffen, so stirbt sie ganz oder grösstentheils ab, und sie wird durch ein zellig-fibröses, resistentes Gewebe ersetzt, das durch sein Schrumpfen die bedeutendsten und zugleich sehr widerstandsfähigen Stricturen herbeiführt. Auf der Innenfläche eines solchen Oesophagus findet man nicht selten vereinzelt, iuselförmige, durch das Schrumpfen der neuen Gewebe gerunzelte, bisweilen auch zum Theile lose oder brückenähnliche Schleimhautüberreste.

§. 94.

Aus diesen Gewebsänderungen, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure veranlasst werden, kann man ersehen, dass bei Schwefelsäurevergiftungen der Tod häufig nicht directe, sondern indirecte in Folge der beschränkten oder aufgehobenen Functionen einzelner, für den Lebensprocess unentbehrlicher Organe eintreten könne. Die Stricturen in der Speiseröhre sind es insbesondere, welche das Verschlucken der Nahrungsmittel und Getränke nicht gestatten, und bisweilen so enge sind, dass selbst durch die Schlundröhre keine Speisen in den Magen eingebracht werden können, so dass der damit Behaftete dem schrecklichsten Hungertode zur Beute wird.

§. 95.

Die zerstörende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Magenhäute kann durch manche Umstände gemindert werden. Ist der Magen mit Speisen angefüllt,

und diese bereits in einem vorgerückteren Stadium der Verdauung, so kann besonders, wenn der Mageninhalt flüssiger ist, eine Quantität Schwefelsäure, welche sonst eher schwere Verletzungen bewirkt haben würde, bloss Zerstörungen des minderen Grades veranlassen.

§. 96.

Die Gegenmittel, welche bei Schwefelsäurevergiftungen in Anwendung kommen und deren Kenntniss für den Gerichtschemiker wichtig ist, weil er bei der Ausscheidung des Giftes darauf Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

1. Kohlensäure Alkalien und kohlensäure Bittererde können als wahre Antidote in so ferne betrachtet werden, als sie durch die chemische Vereinigung mit der Schwefelsäure, die zerstörenden Wirkungen der letzteren aufheben; dessen ist denn doch dabei zu beachten, dass durch das Freiwerden einer grossen Menge von Kohlensäuregas der Magen und die Gedärme des ohnehin so leidenden Patienten übermässig ausgedehnt, und dadurch neuerdings gereizt werden.

2. Aus diesem Grunde wären die reinen Basen den kohlensäuren Salzen vorzuziehen. Da aber die fixen Alkalien selbst in verdünnteren Lösungen noch schwächere Eigenschaften zeigen, so werden dieselben von den meisten Toxicologen verworfen; die gebrannte Magnesia hält man für schwerer löslich als das kohlensäure Salz, und deshalb zieht man letzteres vor. Indessen haben den Verfasser eigene Erfahrungen belehrt, dass verdünntere alkalische Laugen zur Neutralisation von Säuren ohne Nachtheil angewendet werden können, besonders wenn sie bloss um Ausspülen des Mundes und der Rachenhöhle dienen. Da die Säuren bis in eine grosse Tiefe in die Schleimhaut eindringen, so können nicht so sehr feste, pulverige, bloss die Oberfläche der Organe berührende, als vielmehr flüssige Antidota, welche eben vermöge ihrer Aggregatform in die tieferliegenden Gewebspartien leichter eindringen, sich wirksam erweisen, den Reiz vermindern, welchen die Säure in den unterliegenden normalen Organtheilen verursacht, und damit die consecutive Entzündung auf einen geringeren Grad der Intensität herabsetzen. Der innerliche Gebrauch von Auflösungen reiner Alkalien wäre aber jedenfalls nur sehr vorsichtig zu machen, damit nicht etwa an die Stelle des einen Aetzmittels ein zweites nicht minder schädliches trete. Die vollständige Neutralisation müsste im Magen immer durch milder wirksame Basen, als die Alkalien sind, bewerkstelliget werden. Die gebrannte Magnesia wäre in einer concentrirten Zuckerlösung das hierzu passendste Mittel, denn der Zucker leistet neben der Magnesia dadurch, dass er mit der Schwefelsäure eine Verbindung tritt, ohne damit die Vereinigungsfähigkeit der Säure mit der Bittererde aufzuheben, sehr erspriessliche Dienste; und weil er selbst mit der Schwefelsäure eine chemische Verbindung eingeht, entzieht er die Organe der zerstörenden Einwirkung des Giftes. Auch wenn alkalische Laugen als Gegenmittel gebraucht werden, ist es zweckmässig, sie mit Zucker stark zu versetzen.

3. Statt der Aetz- und kohlensäuren Alkalien und der alkalischen Erden wird die Anwendung der Seife als Antidot bei Schwefelsäurevergiftungen empfohlen; die Neutralisation der Säure findet jedoch durch dieses Mittel nicht so rasch und vollständig statt, wie diess zur Verhütung schwererer Zustände wünschenswerth ist. Die abgeschiedene fette Säure soll zugleich als gutes Umhüllungsmittel für die verletzten Organe dienen.

4. Milch, schleimige und ölarartige Getränke u. dgl. können nicht als Antidote, sondern nur als besänftigende Mittel Geltung finden; sie sollen den Verlust des Epitheliums durch eine künstliche Umhüllung ersetzen, und die blossliegenden

den Gewebe vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so wie der etwa genessenen Nahrungsmittel schützen.

§. 97.

Bei Beantwortung der Frage, ob bei rechtzeitigem Gebrauch von Gegenmitteln die lethalen Wirkungen der Schwefelsäure glücklich hätten bekämpft werden können, ist wohl zu bedenken, dass das gereichte Antidot allerdings die weiteren giftigen Wirkungen der Schwefelsäure hemmen oder auch vollkommen aufheben, aber durchaus nicht die vor Anwendung des Antidots bereits erzeugten Anätzung und Zerstörungen der Organe wieder gut machen könne; waren diese der Art, dass sie für sich zur Vernichtung des Lebensprocesses ausreichten, so vermögen auch bestgewählte Gegenmittel den lethalen Ausgang nicht zu verhindern.

§. 98.

Was die Gabe anbelangt, welche einen tödtlichen Ausgang herbeiführen kann, muss bemerkt werden, dass die Wirkung der Säure sowohl ihrer Extensivität als ihrer Intensität nach von einer Menge von Nebenumständen abhängt. Schon die weilige Beschaffenheit der Schlingorgane und des Magens wirkt modificirend. In Gegenwart einer grösseren Menge von Schleim kann die zerstörende Wirkung der Säure bedeutend gemindert werden. Die Schwefelsäure, so wie die concentrirten Mineralsäuren überhaupt können durch eine stärkere Zerstörung in den Organen der Mund- und Rachenhöhle, durch Glottisödem u. dgl. den Tod verursachen, ehe dass das Gift bis in den Magen gelangt war. Nie erfolgt bei derartigen Vergiftungen der Tod plötzlich, immer hat der Vergiftete mehrere Stunden die grössten Schmerzen zu erdulden, bevor der Tod seinem qualvollen Zustande ein Ende macht. Die kleinste bisher bekannt gewordene Gabe von Vitriolöl, auf welche nach 7 Tagen der Tod erfolgte, betrug eine Drachme (4,375 Grammen). Dagegen sind auch Fälle bekannt, wo nach einer Gabe von einigen Unzen bei schleunig geleisteter Hilfe wieder Genesung eintrat.

Ueber die Zeit, in welcher der Tod einzutreten pflegt, lässt sich gar nichts Bestimmtes angeben; unterliegt der Vergiftete nicht den ersten Wirkungen des Giftes, so kann sich durch eine consecutive Phthise der tödtliche Ausgang erst nach Monaten, in seltenen Fällen auch sogar nach Jahren einstellen.

Dass der Mensch im Irrthum, ohne seine Gefahr wahrzunehmen, eine grössere Menge, z. B. ein volles Glas Schwefelsäure verschlucken könne, haben viele Beispiele erwiesen. Ein 30jähriger Mann verschluckte 2 Unzen Schwefelsäure so vollständig, dass nirgends äusserlich am Körper und an der Umgebung eine Spur des genommenen Giftes sichtbar war; er starb nach 25 Stunden.

Die ersten Vergiftungssymptome treten schon wenige Minuten nach genommenem Säure mit aller Heftigkeit auf.

§. 99.

Der Beweis für das Vorhandensein einer Schwefelsäurevergiftung lässt sich in den meisten Fällen schon aus den beobachteten Erscheinungen während des Lebens und aus den Veränderungen an der Leiche mit Bestimmtheit feststellen. Der chemische Befund hat daher meistens nur den ärztlichen zu bestätigen.

Um die Gegenwart der Schwefelsäure unzweifelhaft darzuthun, müssen mehrere charakteristische Reactionen vorgenommen werden. Bewirkt 1. eine verdünnte

ung eines Barytsalzes in der sauren Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, der sich weder in Wasser noch in Säuren löst; entwickelt 2. dieselbe re Flüssigkeit, nachdem sie durch gelindes Verdunsten concentrirt wurde, mit Gespänen oder mit reiner Kupferfeile gemengt und erhitzt, eine Gasart, nach verbranntem Schwefel riecht und feuchtes blaues Lackmuspapier oder die saure Lackmustinctur stark röthet; giebt endlich 3. der weisse Niederschlag, der durch das Barytsalz erhalten wurde, mit Kohle und Leinöhl gemengt und eine Stunde in einem reinen Tiegel stark geglüht einen Rückstand, der in Wasser gelöst. Zusatz von Salzsäure ein nach faulen Eiern riechendes Gas entlässt, das eine Bleisalzlösung geleitet einen schwarzen Niederschlag erzeugt: so ist die Anwesenheit der Schwefelsäure mit aller nur möglichen Bestimmtheit nachgewiesen. Wesentlich ist es, dass neben der Nr. 1 angegebenen Reaction jedenfalls auch die zweite vorgenommen werde, weil dadurch die Anwesenheit der freien Säure insbesondere dargethan wird.

Fig. 9.

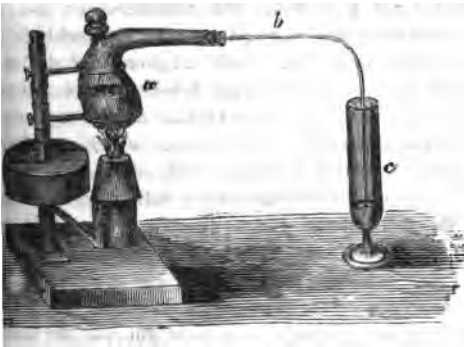
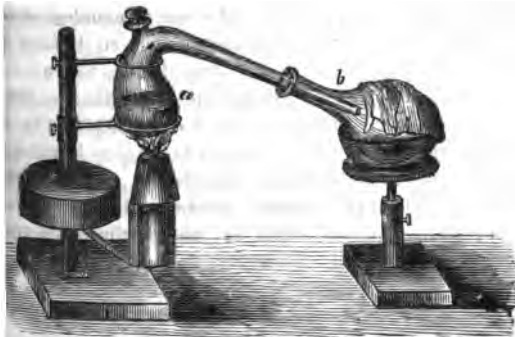


Fig. 10.



Die zweite Reaction nimmt man am zweckmässigsten in einer tubulirten Retorte (Fig. 9) *a* vor, die mit einem rechtwinklig gebogenen Verbindungsrohre *b* in ein Standgefäss *c* mündet, in welchem blaue Lackmustinctur enthalten ist. Man erhitzt anfangs die zu prüfende Flüssigkeit, um das überschüssige Wasser zu entfernen, und lässt zu diesem Ende den Hals der Retorte in einen vorgelegten Kolben *b*, wie die Fig. 10 zeigt, münden. Ist der Rückstand dickflüssig geworden, so unterbricht man die Operation, prüft die abdestillirte wässrige Flüssigkeit mit einer Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure, und gibt dann durch den Tubus der Retorte entweder Sägespäne oder besser fein vertheiltes Kupferblech, verschliesst den Hals derselben mit dem Gasentbindungsrohre, das in das Gefäss, welches die Lackmustinctur enthält, mündet und erhitzt

neuem; man wird bei Gegenwart von Schwefelsäure bald eine Röthung der Tinctur und den Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen.

Ganz in demselben Apparate kann man auch den mit Kohle geglühten Rückstand des Barytniederschlags mit Salzsäure zersetzen, nur lässt man das frei werdende Gas nicht durch Lackmustinctur, sondern durch eine Bleizuckerlösung streichen.

§. 100.

Um die Schwefelsäure von den fremden Beimengungen und insbesondere von organischen Substanzen und von etwa anwesenden schwefelsauren Salzen zu trennen, und die eben angeführten Reactionen vornehmen zu können, sind einige Vorarbeiten nöthig.

Sind Cadavertheile, z. B. der Magen und dessen Inhalt, die Speiseröhre u. dgl. auf freie Schwefelsäure zu untersuchen, so koche man dieselben einige Minuten mit destillirtem Wasser aus, filtrire die erhaltene Lösung, dampfe das Filtrat bis auf den sechsten oder achten Theil des ursprünglichen Volumens bei gelinder Wärme ein und ziehe darauf den Rückstand mit sehr concentrirtem Alcohol aus; die schwefelsauren Salze bleiben dadurch ungelöst zurück, während die freie Schwefelsäure nebst organischen Stoffen von dem Alcohol aufgenommen wird. Man verdünne die alcoholische Lösung mit Wasser, entferne den Alcohol durch gelindes Erwärmen, oxydirt die vorhandene organische Substanz durch Zusatz von Salpetersäure, und fälle einen Theil der entfärbten klaren Lösung durch Chlorbaryum, den andern Theil dampfe man im oben beschriebenen Apparate bis zur Entfernung der Salpetersäure und des Wassers ein und benütze ihn zur Zersetzung mit Sägespänen oder Kupferblech, um daraus schweflige Säure zu erhalten. Will man sehr genau arbeiten und die etwa gleichzeitig vorhandenen schwefelsauren Salze von der freien Schwefelsäure vollständig abscheiden, so dampfe man den ersten alcoholischen Auszug nach Verdünnung mit Wasser (um die Bildung von Aetherschwefelsäure zu vermeiden, welche mit Baryum ein lösliches Salz gibt) stärker ein und ziehe den Rückstand neuerdings mit Alcohol aus; die etwa beim ersten Auszuge in Lösung übergegangenen Sulfate bleiben dann jedenfalls in Rückstand. Die weitere Behandlung dieses zweiten Auszuges bleibt dieselbe.

Anstatt Alcohol wird weniger zweckmässig auch Aether zur Extraction der Schwefelsäure empfohlen. Es ist zu beachten, dass bei dieser Behandlung der Aether zuweilen nur wenig Schwefelsäure aufnimmt und sich auch nicht gut von der unteren wässrigen Schichte trennen, sondern eine grosse Menge festes, gelbweisses Fett fallen lässt, in dem der grössere Theil der Schwefelsäure enthalten ist; in solchen Fällen bildet auch der Aether entweder gar keine oder nur eine unbedeutende specifisch leichtere Schichte, die von der wässrigen nicht leicht zu trennen ist. Filtrirt man aber das Gemenge, so bleibt das Fett auf dem Filter haften, man wasche es mit kaltem Wasser und behandle darauf die Filtrate mit Aether; es bilden sich zwei deutliche Schichten, von welchen die obere die Säure enthält. (?) Sie dient nach Entfernung des Aethers zur Vornahme der bereits bekannten Reactionen. Diese Methode ist der zuerst angegebenen keineswegs vorzuziehen, die Schwefelsäure wird nicht vollständig vom Aether aufgenommen, sondern bleibt grösseren Theils in der wässrigen Schichte, so dass das Resultat der Untersuchung jedenfalls mangelhaft ausfällt.

§. 101.

Sind nicht grössere Mengen von Alkalien oder Bittererde als Gegenmittel in Anwendung gekommen, so findet man immer in den zu untersuchenden Organen im Magen und in dessen Inhalt so viel durch Alcohol ausziehbare freie Schwefelsäure, dass dieselbe auch nachgewiesen werden kann. Eine grössere oder geringere Menge dieser Säure verbindet sich aber mit den Eiweissstoffen und den übrigen organischen Geweben, so dass sie häufig nicht einmal durch kochendes Wasser

vollkommen ausgezogen, und nie durch Barytsalz gefällt werden kann. Dieser Antheil Säure ist auch schwer nachweisbar, weil die normalen Gewebe Sulfate enthalten, die sich von der mit den organischen Substanzen gepaarten Schwefelsäure nicht leicht trennen lassen. Nur durch vergleichende quantitative Bestimmungen des Schwefelsäuregehaltes normaler Gewebspartien, und der Vergleichung der gefundenen Mengen mit der Ausbeute an Schwefelsäure, welche in der zerstörten Gewebspartie gefunden wurde, könnten der Wahrheit nahekommende Resultate erhalten werden. Diese umständlichen und dennoch nicht vollkommen beweisenden Analysen dürften wohl kaum vom Gerichte verlangt und noch seltener als nothwendig gefordert werden, weil der Thatbestand der Vergiftung mit Vitriolöl ohnehin leicht zu erheben ist. Wäre aber eine solche Untersuchung vorzunehmen, so führte folgende Methode zum Ziele.

Man nimmt eine bestimmte Menge eines normalen, von der Schwefelsäure unberührten Gewebstheiles, oxydirt sie vollständig durch Salzsäure und chloresaures Kali, wie §. 25, 5 angegeben wurde, und fällt die erhaltene klare Lösung mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Wäre es nöthig gewesen, die Flüssigkeit, um sie klar zu erhalten, zu filtriren, so muss das Filter so lange gewaschen werden, bis es nicht mehr blaues Lackmus röthet; die Waschflüssigkeit gibt man zum Filtrate, aus dem die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in einem Platintiegel bis zur vollständigen Veräscherung des Filters geglüht und dann gewogen. Die Veräscherung des Filters nimmt man zweckmässig für sich allein in dem Platindeckel vor. Beim Waschen des schwefelsauren Baryts geschieht es gewöhnlich, dass, nachdem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt ist, das Washwasser trübe durchs Filter geht; es ist daher zweckmässig, dieses in ein besonderes Glas abfließen zu lassen, damit man nicht die ganze Filtration von vorne wieder beginnen müsse. Hat man die Vorsicht gebraucht, den gefällten schwefelsauren Baryt sich gut absetzen zu lassen und behutsam die überstehende saure Flüssigkeit abzufiltriren, den Niederschlag darauf mit heissem Wasser zu übergiessen, gut umzurühren und einige Zeit an einen warmen Orte digeriren zu lassen, überhaupt das Auswaschen mehr im Becherglase als auf dem Filter vorzunehmen, so kann man dem Uebelstande ziemlich begegnen. Bringt man den Niederschlag endlich aufs Filter, so wechsle man jedenfalls das Glas, in welchem das Washwasser gesammelt wird, denn ginge letzteres milchig durchs Filter, so müsste es wiederholt zurückgegossen werden, bis das Aussüßwasser klar abläuft, und nach einigem Stehen keinen Niederschlag fallen lässt.

Ganz nach demselben Verfahren wird eine gewogene Menge der Substanz, welche auf freie Schwefelsäure geprüft werden soll, behandelt. Der erhaltene Barytniederschlag wird gleichfalls gewogen. Aus dem im Vergleich mit dem vorigen erhaltenen Gewichtsüberschusse berechnet man die Menge der freien Schwefelsäure.

Statt diesem Verfahren kann man auch durch eine andere Methode die Menge der schwefelsauren Salze und der freien Schwefelsäure, welche in der organischen Substanz enthalten ist, finden. Man bringe einen gewogenen Theil der zu analysirenden Masse zur Trockene, verkohle den trockenen Rückstand in einem Porzellan- oder Platintiegel und äschere dann die Kohle vollständig ein. Durch öfteres Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure und behutsames Erhitzen kann man die Einäscherung beschleunigen. Den Aschenrückstand löst man in salzsäurehältigem Wasser und aus dieser Lösung fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der Niederschlag gibt die Menge der erhaltenen Sulfate. Einen andern Theil der

Substanz oxydirt man, wie oben angegeben; aus der klaren Flüssigkeit wird die Schwefelsäure durch eine Chlorbaryumlösung gefällt, der Gewichtsüberschuss zeigt die Menge der freien Säure an.

Diese Ausmittlungsmethode ist aber mit einem Fehler behaftet, welcher bei Gegenwart von einer geringeren Menge freier Schwefelsäure diese nicht nachzuweisen gestattete. Die Schwefelsäure ist nämlich im Stande, auf nassem Wege alle übrigen Säuren von den Basen zu trennen und sich mit letzteren zu verbinden. Die organischen Stoffe enthalten nebst Sulfaten auch Chlormetalle und kohlensaure Salze. Schon beim Eindampfen der zu prüfenden Substanz bis zur Trockene entweicht das Chlor als Salzsäure, die Kohlensäure als solche, indem sich die Schwefelsäure ihrer Basen bemächtigt. Es wird also ein Theil der freien Säure als schwefelsaures Salz in Rechnung kommen und die gefundene Menge derselben zu klein ausfallen.

§. 103.

So wie es schwer hält, die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche mit der organischen Substanz in gepaarter Verbindung enthalten ist, so gelingt es auch nicht immer, die freie Schwefelsäure in Cadavertheilen nachzuweisen, wenn während des Lebens als Gegenmittel grössere Gaben von Bittererde oder von Alkalien gegeben wurden, weil dadurch die Schwefelsäure neutralisirt wird.

War das Antidot Aetz- oder kohlensaure Magnesia, so findet man wohl selbst noch nach grösseren Gaben freie Schwefelsäure, die durch Alcohol oder Aether von den Salzen getrennt werden kann; weniger ist dieses schon der Fall, wenn Soda oder überhaupt ein Alkali als Gegenmittel gereicht wurde, weil diese Basen ein viel kräftigeres Neutralisationsvermögen besitzen und auch leicht saure Salze bilden. In solchen Fällen müsste aus dem wässerigen Auszuge der Substanz die Menge der Schwefelsäure durch Baryt bestimmt und das gefundene Resultat mit den normalen Verhältnissen verglichen werden.

§. 103.

Wäre in exhumirten Leichen eine Schwefelsäurevergiftung nachzuweisen, so würde man weniger mehr die freie Säure, als vorzüglich schwefelsaures Ammoniak aufzufinden vermögen, und ein Theil derselben könnte durch den Fäulnissprocess sogar in Schwefelwasserstoff verwandelt worden sein. Uebrigens ist selbst nach einigen Monaten noch nicht alle Schwefelsäure an Ammoniak gebunden.

§. 104.

Bei chronisch verlaufenden Vergiftungsfällen würde der Harn eine grössere Menge schwefelsaurer Salze nachweisen, als er im normalen Zustande enthält. In der Leber und Milz hat man bei Leichenuntersuchungen keine freie Schwefelsäure gefunden, wenn sie nicht in Folge von Durchlöcherung des Magens dahin gelangen konnte. In der Flüssigkeit, welche sich am Schädelgrunde ansammelt, hat Walker (Monthly Journ. Juni 1850) geringe Mengen von Schwefelsäure durch Baryt nachgewiesen; dass sie nicht von schwefelsauren Salzen stammte, wird aus dem Berichte nicht ersichtlich.

§. 105.

Soll auf Kleidern und an anderen Gegenständen die Gegenwart der Schwefelsäure nachgewiesen werden, so spült man dieselben mit Wasser aus und

prüft die erhaltene Flüssigkeit auf einen Gehalt an dieser Säure, wie bereits angegeben. Da aber sehr viele Stoffe mit Schwefelsäure haltenden Beizen oder Farben behandelt werden, so muss immer ein vergleichender Versuch mit einem reinen Stück desselben Stoffes gleichzeitig gemacht werden. Ob concentrirte oder ob verdünnte Säure auf das Untersuchungsobject eingewirkt habe, ist nach sorgfältiger Erwägung aller dabei obwaltenden Umstände nach den Veränderungen zu beurtheilen, die der Stoff erlitten hat. Gefärbte Gewebe erleiden durch die verdünnte Säure Farbenänderungen meist in roth, das Gewebe zeigt noch einige Resistenz, ist aber doch brüchiger als der unbefleckte Stoff. Die concentrirte Säure macht das Gewebe verschrumpfen, so morsch, dass es fast zwischen den Fingern zerfällt und ohne Mühe sich zerreißen lässt; die Farbe ist meist dunkler, war der Stoff mit Pflanzenpigmenten gefärbt, auch grellroth, lichte Stoffe sehen braun, wie verkohlt aus. Von Schwefelsäure besudelte Stoffe fühlen sich immer feucht an, da sie das Wasser der Luft anziehen, und sie werden selbst nach längerem Liegen an der Luft nicht trocken, ausgenommen sie treffen mit einer Base zusammen, welche die freie Schwefelsäure bindet. Die Brüchigkeit der Stellen bleibt aber und dadurch allein lässt sich selbst längere Zeit nach der Einwirkung diese erkennen.

Salpetersäure.

§. 106.

Diese Säure findet im praktischen Leben eine sehr vielseitige Anwendung; man gebraucht sie zur Auflösung der meisten Metalle, namentlich zur Scheidung des Silbers vom Golde, woher sie den Namen Scheidewasser erhielt, ferner in der Seiden- und Schafwollfärberei, zum Bleichen des Wachses, zur Darstellung schnell trocknender Leinölfirnisse u. dgl.

Man stellt zwei Sorten Salpetersäure dar, die sogenannte rothe rauchende Salpetersäure und die farblose Säure, das Scheidewasser.

§. 107.

Die rauchende Salpetersäure ist gelb oder braunroth gefärbt, stösst an der Luft röthliche Dämpfe aus und wirkt durch ihren Gehalt an Untersalpetersäure viel stärker oxydirend als wie die farblose Säure. Mit Wasser vermischt färbt sie sich gelb, dann grün, hernach blau und wird endlich farblos, indem die Untersalpetersäure sich auf Veranlassung des Wassers in Salpetersäure und Stickoxydgas zerlegt. Der Geruch der Säure ist eigenthümlich stechend, unangenehm, der braune Dampf wirkt in grösserer Menge eingeathmet erstickend und reizt zu einem fast nicht zu beschwichtigenden Husten. Auf die Haut wirkt der Dampf sehr stark reizend, und veranlasst einen beissenden Schmerz. Wird die rothe Säure einige Zeit anhaltend erwärmt, so entweichen rothe Dämpfe und es bleibt eine farblose Säure zurück.

Die farblose Säure ist das Salpetersäurehydrat NO_5HO , sie stösst an der Luft weisse, stark saure Dämpfe aus und färbt sich nach längerem Stehen im Sonnenlichte durch theilweise Zersetzung in Untersalpetersäure gelb, beim Erwärmen entweichen aus einer so gefärbten Säure röthliche Dämpfe, während der Rest der Säure farblos zurückbleibt. Die concentrirteste Säure siedet schon bei 86° , sie erleidet dabei eine theilweise Zersetzung.

Auch die Salpetersäure hat eine grosse Neigung in concentrirtem Zustande Wasser anzuziehen und dasselbe von anderen Körpern aufzunehmen; die wasserhaltige Säure siedet erst bei einer Temperatur, die den Siedepunct des Wassers übersteigt. Beim Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird Wärme frei, jedoch nicht in solcher Menge, wie dies bei dem Vitriolöl der Fall ist. Die wässrige Säure raucht nicht mehr an der Luft, sie ist auch weit beständiger und kann unzersetzt destillirt werden. Meistens wird zum technischen Gebrauch eine Säure von 1.2 specifischen Gewichts angewendet. Die concentrirteste Säure hat das specifische Gewichts 1.59.

Die Salpetersäure röthet das Lackmuspapier, so wie dessen Tinctur, ohne es zu bleichen. Concentrirte Schwefelsäure entzieht der wässrigen Salpetersäure das Wasser und bei höherer Temperatur destillirt die letztere im concentrirteren Zustande ab. Werden aber beide Säuren in concentrirtem Zustande der Destillation unterworfen, so zerfällt die Salpetersäure in salpetrige Säure, die als gelber oder rother Dampf entweicht. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen sich gegenseitig, die Flüssigkeit enthält freies Chlor oder niedrige Oxydationsstufen des Chlors und nebstbei niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs. Das Gemenge führt den Namen Königswasser, weil es zur Auflösung des Goldes im Gebrauche ist.

§. 108.

Die Salpetersäure ist das kräftigste Oxydationsmittel auf nassem Wege, ihrer Wirkung entgehen nur wenige Verbindungen. Bei diesen Oxydationen wird die Salpetersäure meist in Stickoxydgas reducirt, das in Berührung mit der Luft sich wieder in Untersalpetersäure verwandelt, die als rother Dampf sichtbar wird.

Die Salpetersäure oxydirt die meisten Metalle und da alle salpetersauren Salze löslich sind, so werden die gebildeten Oxyde gewöhnlich auch aufgelöst, nur das Antimon- und Zinnoxid, so wie die arsenige Säure machen hiervon eine Ausnahme; die beiden ersteren werden gar nicht, die letztere nur in geringer Menge von der überschüssigen Salpetersäure gelöst.

Fast alle organischen Stoffe werden von der verdünnten, so wie von der concentrirten Salpetersäure zersetzt, als letzte Oxydationsproducte treten Kohlensäure und Kleesäure am gewöhnlichsten auf. Trifft eine geringere Menge Salpetersäure mit der organischen Substanz zusammen, so erstreckt sich die oxydirende Wirkung der Säure vorzüglich nur auf den Wasserstoff der organischen Verbindung; und häufig tritt an die Stelle des entzogenen Wasserstoffes die Untersalpetersäure, welche bei dem Oxydationsprocesse aus der Salpetersäure gebildet wurde, und bildet eigenthümliche sogenannte Nitroverbindungen, welche durch die Eigenschaft in höherer Temperatur zu verpuffen, ferner durch eine mehr minder gelbe Farbe, die durch Alkalien einen dunkleren, zuweilen selbst ins röthliche gehenden Ton annimmt, endlich durch das Vermögen mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure zu entwickeln, besonders charakterisirt sind. Die thierischen Gewebe, namentlich die eiweissartigen Substanzen, die Epithelialgebilde und die Haut färben sich durch Salpetersäure rasch und dauernd gelb, erst mit der Abstossung der Haut geht auch die Farbe weg.

Die Salpetersäure wirkt, auf die Haut eines lebenden Menschen gebracht, weniger rasch zerstörend als die Schwefelsäure; befeuchtet man die Haut mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sie dieselbe stark gelb und erzeugt einen durchdringenden beissenden Schmerz, aber eine Zerstörung der Hautstelle tritt erst auf, wenn die Säure längere Zeit damit in Berührung blieb.

Flecken, welche die Salpetersäure auf gefärbten Stoffen erzeugte, haben gleich-

falls eine mehr gelbe Farbe, besonders wenn die Gewebe aus Thierwolle verfertigt sind; sie lassen sich nicht, wie die rothen Flecken, welche die Schwefelsäure und Salzsäure verursachte, durch Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak oder Alkali entfernen, sie bleiben entweder ganz unverändert oder werden dadurch bloss etwas dunkler.

§. 100.

Die Salpetersäure bildet mit allen Basen lösliche Salze, sie kann daher nicht aus ihren Auflösungen und Verbindungen durch Lösungen anderer Salze gefällt und dadurch entdeckt werden. Die Reactionen, durch welche die Gegenwart dieser Säure nachgewiesen wird, müssen deshalb auf andere Eigenschaften der Salpetersäure gestützt werden. Diese sind die leichte Reducirbarkeit der Säure in Stickoxydgas und das Verhalten des letzteren zu Eisenoxydullösungen und zur atmosphärischen Luft, ferner die Eigenschaft der Salpetersäure sich beim Erhitzen mit organischen Substanzen oder mit Kohle unter lebhafter Feuerentwicklung zu zersetzen — zu verpuffen, endlich unter Mitwirkung starker Basen und reducirender Stoffe bei Gegenwart von Wasser sich in Ammoniak zu verwandeln. Auf diese Eigenschaften gründen sich folgende Reactionen:

1. Salpetersäure ertheilt einer Lösung von Eisenvitriol, insbesondere beim Erwärmen, eine rothe und war die Menge der Säure bedeutender, eine schwarze Farbe. Diese Erscheinung beruht darauf, dass die Salpetersäure das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, und dabei selbst zu Stickoxydgas reducirt wird; ist noch eine überschüssige Menge von Eisenoxydul vorhanden, so verbindet sich dieses mit dem Stickoxydgas und nimmt dadurch die erwähnte Farbe an. Hieraus ergibt sich, wovon das Gelingen der Reaction abhängt, es muss eine genügende Menge Eisenvitriol genommen werden.

Ist die Salpetersäure an Basen gebunden, so tritt die Reaction erst dann ein, wenn dieselbe durch Zusatz von Schwefelsäure — (Salzsäure ist nicht zu nehmen) abgeschieden wird.

Um die kleinste Spur Salpetersäure in einer Flüssigkeit zu entdecken, verfährt man auf folgende Weise: A) Man gibt in ein Proberöhrchen reine concentrirte Schwefelsäure und lässt darauf an der Wand des Röhrchens vorsichtig höchstens das gleiche Volumen von der zu prüfenden Flüssigkeit nachfliessen; hätte sich hierbei das Gemenge erwärmt, so lasse man es erkalten und gebe dann eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu; die Menge soll dem Volumen der Probenflüssigkeit mehr gleichkommen. Ist eine grössere Quantität Salpetersäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit, besonders wenn nach einiger Zeit geschüttelt wird, tief schwarz. Bei kleinen Mengen von Salpetersäure tritt keine schwarze, sondern eine rothbraune oder gar nur eine purpurrothe Färbung auf, man beobachtet diese Färbung besonders an der Grenze der Schwefelsäure und der überstehenden wässrigen Lösung, es bildet sich daselbst nach einiger Zeit eine purpurrothe Zone, die sich immer vergrössert, bis endlich die ganze Schwefelsäure haltende Flüssigkeit purpur- oder rosenroth gefärbt wird. Um die Beobachtung gut zu machen, ist es vortheilhaft, das Ganze ohne umzuschütteln ruhig stehen zu lassen.

Undeutlich würde diese Reaction ausfallen, wenn man die Schwefelsäure zuerst mit der Eisenvitriollösung und dann erst mit der Probenflüssigkeit mengen würde; es fielen der Eisenvitriol, durch die Schwefelsäure seines Lösungsmittels beraubt, nieder, und man könnte dann gerade bei grösseren Mengen von Salpetersäure keine dunkle Färbung der Flüssigkeit bewirken.

Wesentlich nothwendig ist es ferner, dass bei dieser Reaction keine organischen Substanzen zugegen sind, weil diese von der Schwefelsäure verkohlt, gleichfalls eine dunkle Färbung annehmen, die für eine Salpetersäurereaction dann gelten könnte. Für solche Fälle müsste man auf folgende Weise verfahren.

Fig. 11.



Man nimmt ein Kölbchen (Fig. 11) *a*, verschliesst es mit einem doppelt durchbohrten Kork, der eine bis auf den Boden des Kölbchens reichende Trichterröhre *b* und das Gasentbindungsrohr *c* enthält, letzteres mündet nahe am Boden eines engen Cylinderglases *d*, das mit verdünnter Kalilösung bis zur Hälfte gefüllt ist und in einem weiteren Standgefässe *e* sich befindet, welches zur Abkühlung des Cylinderglases kaltes Wasser enthält. Man gießt durch die Trichterröhre anfangs die Proberflüssigkeit und dann überschüssige concentrirte Schwefelsäure in das Kölbchen, und bringt den Inhalt zum Kochen. Die vorhandene Salpetersäure destillirt

mit den Wasserdämpfen als solche, oder zu salpetriger Säure reducirt, ab und wird von der Kaliflüssigkeit wieder absorbirt, aus dieser lässt sich das gebildete salpetersaure oder salpetrige Kali durch Abdampfen und Ausziehen mit Alcohol, der bloss das überschüssige Kali löst, trennen und durch Schwefelsäure und Eisenvitriol nachweisen. Statt Kali in das Cylinderglas zu geben, könnte sogleich eine concentrirte Eisenvitriollösung genommen werden. Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sie sich braun oder sogar schwarz. Diese Ausmittlungsmethode ist unter allen die empfindlichste und zuverlässigste, die Grenze der Reaction liegt noch über einer 25000fachen Verdünnung.

2. Eine andere Methode, die Salpetersäure zu entdecken, besteht darin, dass man die Verbindung, in der man Salpetersäure vermuthet, trocken (eine Flüssigkeit müsste also mit reiner Soda neutralisirt, früher zur Trockenheit verdampft werden) mit Natronkalk und Kohlenpulver innig mengt und in einem Rörtchen, dessen Hals in einen Ballon, der etwas mässig verdünnte Salzsäure enthält, mündet, zum Glühen erhitzt; es bilden sich weisse Salmiaknebel in der Vorlage, und nach Zusatz von Platinchlorid wird ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak erhalten.

Den Natronkalk erhält man, indem man zwei Theile frisch gebrannter Kalkerde mit einem Theile Natronhydrat und so viel Wasser, als eben zum Löschen des Kalkes hinreicht, zusammenmengt und dann das Ganze in einem Tiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt, die noch warme Masse wird zu einem ziemlich feinen Pulver verrieben in einem gut verschliessbaren Gefässe aufbewahrt. Diese Entdeckungsmethode darf nicht in Anwendung kommen, wenn andere stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Thierstoffe, zugegen sind, denn auch diese bilden auf solche Art behandelt Ammoniak und man würde demnach ein vollkommen falsches Resultat erhalten. Auch steht diese Methode der erst angeführten an Empfindlichkeit nach.

3. Mengt man die zu prüfende Substanz oder Flüssigkeit mit Kupferfeile und übergießt das Ganze in einer Proberöhre mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so entwickeln sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe von Stickoxyd, die an der Luft sogleich rothbraun werden. Diese Methode trägt nicht,

aber man braucht eine bei weitem grössere Menge von Salpetersäure, um die rothen Dämpfe zu erzeugen, als nöthig ist, um diese Säure durch Eisenvitriol zu entdecken.

4. Fügt man zu einer Flüssigkeit, die Salpetersäure enthalten soll; einige Tropfen schwefelsaure Indigolösung und erwärmt, so wird die schwach blaue Flüssigkeit entweder vollständig entfärbt oder gelb. Die Reaction wird noch empfindlicher, wenn man vor dem Erwärmen etwas Kochsalz und freie Schwefelsäure zusetzt. Uebrigens ist diese Probe nicht immer verlässlich, weil die Entfärbung des Indigo's auch durch andere oxydirende Substanzen, so wie durch freies Chlor bewirkt wird.

5. Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit Salzsäure und gibt ächtes Blattgold zu, so löst sich dieses ganz oder theilweise und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Um die Lösung des Goldes mit Gewissheit zu erkennen, setzt man zur Flüssigkeit Zinnchlorür, bei der geringsten Menge von gelöstem Gold färbt sich die Flüssigkeit purpurroth.

§. 110.

Die Salpetersäure wirkt, innerlich genommen, als sehr heftiges Gift. Die Gewebsänderungen, welche sie in den unmittelbar betroffenen Organen erzeugt, sind jenen ähnlich, welche die Schwefelsäure erzeugt, sie unterscheiden sich aber dadurch, dass von der Mundhöhle an bis an den Magen an verschiedenen Stellen gelbe Flecken sich vorfinden, auch der Schleim und der flüssige Mageninhalt gelb gefärbt ist, die übrigen Schleimhautpartien sind mehr minder stark geröthet, zuweilen von einem schmierigen, wie Fett aussehenden Ueberzug bedeckt, in manchen Fällen findet man den Schlund mit einer kreideartigen Materie überdeckt. Im Magen ist die zerstörende Wirkung am meisten bemerkbar, bei grösserer Quantität des genommenen Giftes verwandelt sich die Schleimhaut in eine breiige, pechfarbene Masse, in geringerer Quantität verleiht die Säure der Schleimhaut eine tief orangefarbene Farbe, welche über den Pylorus hinaus meist blasser wird, und nach der zweiten Krümmung des Duodenums verschwindet. Die unterliegenden Gefässe sind mit schwarzem coagulirten Blute gefüllt. Im Duodenum trifft man zuweilen nebst den gelben auch grüne Flecken, die offenbar von der Oxydation des Gallenfarbstoffes ihre Entstehung ableiten. Nicht selten ist der Magen an einer oder auch an mehreren Stellen durchlöchert; zuweilen werden ganze Theile der Magenwandung zerstört, und der Ersatz des so verloren gegangenen Continuum durch Adhäsion der übrigen Häute an die benachbarten Organe für einige Zeit vermittelt. Die Ausgänge der nicht direct tödtlichen Salpetersäurevergiftungen sind jenen ähnlich, die bei Schwefelsäurevergiftungen einzutreten pflegen, indess erreichen die Folgeübel seltener den hohen Grad, wie sie bei Vergiftungen mit Vitriolöl so häufig sind, da der Substanzverlust gewöhnlich in engere Grenzen eingeschlossen ist.

§. 111.

Die Gegenmittel, welche bei Vergiftungen mit Salpetersäure angewendet werden, sind ganz dieselben, die für die Säuren überhaupt angezeigt sind, kohlensaure Alkalien und Aetz- oder kohlensaure Bittererde, und Seife. Ueber ihren relativen Werth verweisen wir auf das, was §. 98 gesagt wurde. Auch bei dieser Art von Vergiftungen ist die Anwendung schleimiger und eiweissartiger Getränke, Milch etc. gerechtfertigt; denn da die Salpetersäure mit den eiweissartigen

Substanzen unlösliche Verbindungen bildet, so kann man diese Mittel nicht bloss als einhüllende, sondern als wahre Antidote betrachten, und da die salpetersauren Salze besonders bei Gegenwart von Wasser rasch ins Blut übergehen und dessen Mischung verändern, ja in grösserer Gabe selbst giftig wirken, so ist es gerathen, die Neutralisation der Säure nicht bloss durch die Basen, sondern grösserentheils durch eiweissartige Getränke zu bewerkstelligen.

§. 117.

Ueber die Gabe, welche den Tod erzeugen kann, stehen keine sicheren Erfahrungen fest, im arzneilichen Gebrauche wird des Tages in getheilten Gaben höchstens eine Drachme der verdünnten Säure verabreicht. Eine Drachme der concentrirten Säure kann schon sehr arge Zufälle veranlassen. 2 Unzen des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Scheidewassers tödteten einen Mann nach 17 Tagen, die Section wies das Fehlen der sämtlichen Magenhäute nach, welche die vordere Wand, die kleine Curvatur u. s. w. gebildet hatten, am ganzen Oesophagus fehlte die Schleimhaut, am Pylorus waren die übrig gebliebenen Magenhäute siebartig durchlöchert, die Baucheingeweide erlitten eine Lagenveränderung, der Leberrand war mit dem Quercolon verwachsen. In einem Falle, wo concentrirte Salpetersäure in den äussern Gehörgang geträufelt wurde, erfolgte der Tod nach sechs Wochen, die Obduction ergab Caries des Felsenbeins und Atrophie des Gehörgangs.

§. 118.

Um vor Gericht den Nachweis über die Gegenwart der Salpetersäure zu liefern, sind vorzüglich zwei Reactionen in Gebrauch zu ziehen. Die eine wird mit einer Eisenvitriollösung und Schwefelsäure, die andere mit Kupferfeile und verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Die braunrothe oder schwarze Färbung mit jenen und die Entwicklung der gelben oder rothen Dämpfe bei dem zweit genannten Reagens stellen die Anwesenheit einer Stickstoffsauerstoffverbindung ausser Zweifel. Will man ein Uebriges thun, so können noch die weiteren §. 109 angeführten Reactionen vorgenommen werden. Für nicht beweisend müsste die Untersuchung gelten, wenn der Nachweis mit Uebergehung der beiden erst genannten Reactionen auf andere Weise, z. B. durch Indigolösung, durch Blattgold, durch Entwicklung von Ammoniak mittelst Glühen der Substanz mit Natronkalk und Kohle versucht wurde.

Man wendet wohl auch Brucin zur Entdeckung der Salpetersäure an; vermischt man nämlich die zu prüfende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und taucht in dieses Gemische einen Glasstab, der mit etwas Brucin bedeckt ist, so bildet sich von demselben aus ein feiner rother Streifen, der allmählig in der Flüssigkeit eine schön roth gefärbte Zone um den Glasstab herum bildet, von der aus sich dann nach und nach die ganze Flüssigkeit roth färbt, nach einiger Zeit aber geht die Farbe in gelb über. Diese Reaction kann indessen nur dann zugelassen werden, wenn man die Gewissheit hat, dass keine andere oxydirende Substanz in der Flüssigkeit enthalten ist. Statt Brucin kann auch Morphin oder Narcotin genommen werden, indessen erfolgt die Färbung dann langsamer und ist weniger intensiv. Beim Narcotin geht eine gelbe Färbung voraus, die rothe ist bleibender, sie trifft aber erst ein, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Empfindlichkeit dieser Reactionen ist nicht so gross, wie man sie gewöhnlich anrühmt.

§. 114.

Um die organischen Substanzen, insbesondere Leichentheile auf einen Gehalt an Salpetersäure zu prüfen, verfährt man auf folgende Art:

Man sammelt den Inhalt des Speisecanals, die verdächtigen, insbesondere die gelb gefärbten, sich leicht losschälenden Schleimhautreste u. dgl., ebenso die erbrochenen Massen, und zieht sie mit destillirtem Wasser gut aus, die wässerige Lösung wird durch gelindes Erwärmen coagulirt, darauf von den festen Theilen abfiltrirt. Das Filtrat neutralisire man mit reinem kohlen-sauren Kali oder Natron und dampfe es darauf bis auf den 4. bis 6. Theil des ursprünglichen Volumens, oder wenn es nöthig schiene, noch weiter ein. Bilden sich nach dem Erkalten Krystalle, so werden diese gesammelt, bei grösserer Menge organischer Substanz kann man versuchen, durch Weingeist dieselbe wenigstens theilweise zu entfernen. Hätten sich keine Krystalle gebildet, so versetzt man die concentrirte Lauge mit Schwefelsäure und unterwirft das Gemenge der Destillation. Das Destillat wird, so wie die Krystalle, wenn solche erhalten wurden, auf Salpetersäure, wie oben angegeben, geprüft.

Die auf dem Filter gebliebenen festen Theile werden mit verdünnter Kalilauge digerirt, die alkalische Lösung dampft man ein, versetzt sie mit Schwefelsäure, und destillirt gleichfalls; man kann zur leichteren Abscheidung der Untersalpetersäure aus der organischen Substanz dem Gemenge auch reines Braunsteinpulver zusetzen. Das Destillat wird jene Salpetersäure enthalten, welche von den festen Theilen zurückgehalten war. Der Nachweis wird auf bekannte Art geführt.

Sind Magnesia, Kreide oder Alkalien als Gegenmittel gebraucht worden, so ändern diese das angegebene Verfahren nicht. Man erhält in der wässerigen Lösung salpetersaure Salze, und versetzt man dieselbe mit kohlen-saurem Alkali, so fällt die Bittererde und der Kalk als kohlen-saures Salz nieder, und man hat dann nur salpetersaures Alkali in Lösung. Da in dem Magen gesunder Individuen in der Regel keine salpetersauren Salze gefunden werden — (man müsste nur salpeterhältiges Brunnenwasser eben als Getränke genommen haben, wo vielleicht eine Spur von Salpetersäure nachgewiesen werden könnte), so machen auch die gereichten Antidote das Verfahren der Ausmittlung einer Vergiftung mit Salpetersäure nicht complicirter. Quantitative Bestimmungen müssten bei Salpetersäurevergiftungen geradezu versagt werden, weil sie zur Ermittlung des wahren Thatbestandes gar nichts beitragen könnten. Die Säure ist zu leicht zersetzbar, als dass aus der gefundenen Menge auf die ursprünglich genommene Gabe auch nur ein annähernd richtiger Schluss gezogen werden dürfte.

Hätte die Untersuchung des Speisecanals kein genügendes Resultat geliefert, so wird man auch bei der Aufsuchung der Salpetersäure in der Leber und in der Milz nicht glücklicher sein. Da aber die Salpetersäure in den Harn übergeht, so soll dieser immer auf einen Gehalt an dieser Säure geprüft werden. Man kann diese Prüfung entweder direct vornehmen oder den Harn vorerst mit etwas Kali neutralisiren, eindampfen und die concentrirte Flüssigkeit mit den genannten Reagentien prüfen. Nur der Versuch mit Eisenvitriol und Schwefelsäure kann nicht direct ange-stellt werden, weil das Vitriolöl die organischen Substanzen verkohlen und dadurch eine dunkle Farbe annehmen würde; man müsste wie §. 109 angegeben verfahren.

§. 115.

Bei exhumirten Cadavern kann die chemische Untersuchung eine Vergiftung mit Salpetersäure nicht mehr mit Bestimmtheit ausmitteln, denn findet sich auch Salpeter

oder salpetersaures Ammoniak, so lässt sich daraus nicht beweisen, dass die im Leben genommene Salpetersäure diese Salze gebildet habe, weil bei der Verwesung von Thierkörpern bei Gegenwart von Basen, die in keiner Kirchhoferde fehlen, und bei Zutritt der Luft, die auch im Grabe nicht vollkommen abgehalten ist, salpetersaure Salze sich erzeugen. Nur wenn der Leichnam in den ersteren Stadien der Fäulnis ist, wäre es vielleicht möglich, aus den gelben Flecken, die sich an und in der Leiche finden, und aus der sauern Reaction der Cadavertheile noch Salpetersäure nachweisen zu können.

§. 116.

Flecken an Kleidungsstücken u. dgl. reagiren selbst noch nach einigen Wochen sauer; sie verschwinden, wie bereits angegeben, durch Befeuchten mit kohlen-saurem Ammoniak oder Alkali an Schafwollstoffen nicht, sondern färben sich nur etwas dunkler. Aus frischen Flecken lässt sich übrigens durch Digestion mit ganz wässrigem Alkali zuweilen noch so viel Salpetersäure ausziehen, als für ihre Reaction nöthig ist. Man muss sich jedoch hüten, die braune Färbung, welche organische Stoffe mit Schwefelsäure erzeugen, bei der Reaction mit Eisenvitriol für Salpetersäure zu nehmen.

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure).

§. 117.

Die Salzsäure findet in der Industrie beschränktere Anwendung als die Schwefel- und selbst als die Salpetersäure, in grösster Menge wird sie zur Entwicklung von Chlorgas und zur Darstellung der verschiedenen Bleichsalze verwendet.

Die Salzsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas von erstickend saurem Geruche, das an der Luft sehr stark raucht, und einen brennenden Schmerz an der Haut erzeugt; es verbindet sich begierig mit Wasser, die gesättigte wässrige Auflösung dieser Säure stellt die gewöhnliche Salzsäure dar, wie sie im Handel vorkommt.

Als solche bildet sie eine farblose, oder durch organische Substanzen, oder auch durch einen Gehalt an Eisen gelblich gefärbte Flüssigkeit, die so lange sie nicht mit noch mehr Wasser verdünnt wird, an der Luft stark raucht, einen starken, ätzenden, sauren Geschmack besitzt, bei Annäherung von Ammoniak dichte weisse Nebel bildet. Die sehr concentrirte Salzsäure gibt beim Erwärmen salzsaures Gas ab, bis sie bei einer Temperatur von 110° einen constanten Siedepunct zeigt, und dann unverändert abdestillirt; in diesem Concentrationsgrade enthält sie 20 Procente salzsaures Gas, die concentrirteste Säure enthält bis 40 Procente salzsaures Gas.

Die Salzsäure löst viele Metalle, namentlich diejenigen, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, leicht auf. Schwefelsäure zersetzt selbst die concentrirteste Chlorwasserstoffsäure nicht, Salpetersäure und Salzsäure zerlegen sich gegenseitig, wie bereits erwähnt bildet sich Königswasser, das sich durch freies Chlor gelb färbt. Höher oxydirte Substanzen, namentlich die Hyperoxyde, z. B. Braunstein, Mennig u. dgl., so wie leicht reducirbare Säuren, die Chromsäure, die Mangansäure, entwickeln mit Salzsäure erwärmt Chlorgas, das an seiner grüngelben Farbe, an seinem Geruch und an seiner bleichenden Wirkung auf Lackmustinctur erkannt werden kann.

§. 118.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Chlormetalle. Diese verhalten sich zu den Reagentien im Allgemeinen wie die Sauerstoffsalze derselben Metalle. Die Chlormetalle sind alle in Wasser löslich, ausgenommen sind bloss das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür (Calomel), und schwer löslich ist das Chlorblei und das Kupferchlorür.

Diese schwer löslichen Verbindungen sind es, durch welche man die Salzsäure und die Chlormetalle in Lösungen sowohl, als in Gemengen entdeckt. Das wichtigste Reagens auf Salzsäure und Chlormetalle, durch welches man zuverlässig und sicher dieselben erkennen kann, ist: salpetersaures Silberoxyd, es entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorsilber, der in grösseren Massen besonders beim Umschütteln käsig erscheint, sich in zusammenhängenden Klümpchen zu Boden setzt, und am Lichte auf der Oberfläche dunkel violett wird. Das gefällte Chlorsilber ist in den Säuren unlöslich, von Ammoniak wird es aber gelöst, und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Nur in einer grösseren Menge concentrirter heisser Salzsäure löst sich dieser Niederschlag auf, aber er fällt schon nach Zusatz von Wasser wieder nieder. Sind nur Spuren von Salzsäure in einer Flüssigkeit enthalten, so erzeugt salpetersaures Silber keinen flockigen Niederschlag, sondern bloss eine Opalisirung oder eine milchig weisse Trübung.

Nur in wenigen Fällen kann das Chlor und die Salzsäure durch dieses Reagens nicht entdeckt werden. Manche organische Verbindungen nehmen nämlich das Chlor oder die Salzsäure auf, und entziehen es dadurch der Entdeckung; dieses ist z. B. der Fall bei ätherischen sauerstofffreien Oelen, ferner bei den Chlorverbindungen, die mit dem Weingeist, der Essigsäure u. dgl. erhalten werden. Solche Verbindungen müssen früher durch Behandeln mit Kalilauge oder Kalk zersetzt werden, bevor man mit salpetersaurem Silberoxyd das Chlor entdecken kann.

Die Reaction selbst wird auf folgende Art ausgeführt: Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersäure, so dass sie deutlich sauer reagirt und gibt darauf so lange Zeit tropfenweise salpetersaures Silberoxyd zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man giesst, nachdem man die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt hat, diese von dem erhaltenen Niederschlag so gut wie möglich ab, und übergiesst darauf letzteren, um zu sehen, ob er sich vollkommen löst, mit Ammoniak. Aus dieser Lösung kann man ihn dann durch Salpetersäure wieder ausfällen.

Es ist wesentlich, dass die Probeflüssigkeit früher mit Salpetersäure angesäuert wird, bevor man das Reagens zusetzt, denn das Silberoxyd bildet mit den meisten anderen Säuren, mit der Kohlensäure, mit der Phosphorsäure, mit der Borsäure u. s. w. in Wasser unlösliche Verbindungen, die aber in freien Säuren sich wieder lösen, daher in sauren Flüssigkeiten gar nicht entstehen. Das Ansäuern soll mit Salpetersäure und nicht etwa mit Schwefelsäure geschehen, denn die letztere Säure bildet mit Silberoxyd ein schwer lösliches Salz, das sehr leicht eine Täuschung veranlassen könnte.

Eine Verwechslung des erhaltenen Silberniederschlags wäre nur mit Brom- oder Jodsilber möglich, letzteres indessen ist in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unlöslich, und kann dadurch unterschieden werden. Um solches vom Bromsilber zu unterscheiden, muss eine zweite Reaction vorgenommen werden, die den Zweck hat das Chlor zu isoliren.

Fig. 12.



Man giesst deshalb (Fig. 12) durch die Trichterröhre die zu untersuchende Flüssigkeit in das Kölbchen *a*, welches gepulverten Braunstein und concentrirte Schwefelsäure enthält, und erwärmt darauf das Ganze vorsichtig, damit die Masse nicht zu stark schäume. Enthielt die Probeflüssigkeit Salzsäure, so entweicht durch das Verbindungsrohr *c* Chlorgas, das grün gefärbt erscheint, den Streifen Lackmuspapier, der in der engen Röhre steckt und etwas angefeuchtet wurde, bleicht, und beim Entweichen sich durch den eigenthümlichen Geruch verräth.

Statt dem geraden Rohre mit dem Lackmuspapier kann man auch ein rechtwinklig gebogenes wählen, das in ein Gefäss taucht, welches verdünnte Lackmustinctur enthält; bei nur etwas lebhafterer Entwicklung von Chlorgas wird dieselbe rasch gebleicht.

Für forensische Zwecke sollen beide eben angeführte Reactionen vorgenommen werden. Durch Silbersalze allein gibt man bloss den Beweis, dass Chlor enthalten sein kann, aber die Gegenwart von Brom ist damit nicht ausgeschlossen; durch den zweiten Versuch wird die Frage entschieden, denn es ist der nachzuweisende Körper isolirt dargestellt, eine Verwechslung also nicht mehr möglich, Brom würde hyacinthrothe Dämpfe gebildet haben, die bei stärkerer Abkühlung sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichten.

§. 119.

Die Verletzungen, welche die concentrirte Salzsäure in organischen Körpern erzeugt, haben die grösste Aehnlichkeit mit jenen, welche die Schwefelsäure verursacht, denn auch sie vereinigt sich sehr begierig mit dem Wasser, entzieht dieses den Stoffen, mit welchen sie in Berührung kommt, und verkohlt deshalb die organischen Substanzen. Indessen ist die Intensität der Wirkung bei der Chlorwasserstoffsäure doch minder als beim Vitriolöl, bei dem die spezifische Schwere als mechanisches, und die grosse Wärmeentwicklung als dynamisches Moment noch hinzutritt. Die Salzsäure erzeugt allerdings auch noch beim Vermischen mit Wasser eine Temperaturerhöhung, sie erreicht aber nie den Siedepunct des Wassers.

Eben wegen der geringeren Intensität der Wirkung erreichen auch die Folgekrankheiten nach Salzsäurevergiftungen nur selten jene Ausbildung, wie sie bei Vitriolölvergiftungen gewöhnlich vorkommen.

§. 120.

Die Gegenmittel bei Salzsäurevergiftungen sind gleichfalls kohlen saure Alkalien und Magnesia, weniger geeignet wäre Kreide, weil das Chlorcalcium auf die näheren Bestandtheile des Organismus, namentlich auf die Eiweisskörper und deren Abkömmlinge nicht ganz ohne nachtheilige Wirkung ist. Soda dagegen, so wie Bittererde, verhalten sich selbst in grösserer Gabe als Chlorverbindung ziemlich indifferent, so dass durch den Gebrauch dieser Gegenmittel dem Vergifteten kein Nachtheil erwächst.

Die Salzsäure wird ziemlich rasch durch den Harn wieder aus dem Körper geschafft, der Gerichtschemiker hat also diesem Excrete bei seinen Untersuchungen eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Salzsäure-Vergiftungen sind im Allgemeinen sehr selten und sie werden bei zweckmässig geleiteter Kunsthilfe in der Regel nicht tödtlich.

§. 121.

Soll in Nahrungstoffen oder in Cadavertheilen freie Salzsäure nachgewiesen werden, so stösst in der Regel der Chemiker auf Schwierigkeiten, die das Resultat

einer Untersuchung zuweilen weit mehr in Frage stellen, als dieses selbst bei Ausmittlung von Schwefelsäurevergiftungen (vergl. §. 101) der Fall ist. Es gelingt schwer, die Chlormetalle, welche in den Nahrungsstoffen, und in den Geweben und Organen des Thierkörpers enthalten sind, namentlich das Kochsalz, durch ein Lösungsmittel, der durch Destillation von der gleichzeitig vorhandenen freien Salzsäure zu trennen. Sind die Stoffe bereits im Zustande der Fäulniss, oder überhaupt längere Zeit in Berührung mit der Salzsäure, so wird diese entweder an Ammoniak gebunden, oder sie vereinigt sich mit der organischen Substanz, und entzieht sich damit der Nachweisung. Gewöhnlich wird man aber doch die organische Substanz, die das Object der Untersuchung bildet, von stark saurer Reaction finden, und dann ist es zwecknässiger dieselbe mit starkem, am besten mit absolutem Alkohol auszuziehen. Es bleiben die Chlormetalle zum grössten Theile ungelöst; versetzt man die alkoholische Lösung, wenn sie stark sauer reagirt, mit einer weingeistigen Kalilösung, so fällt Chlorkalium ungelöst nieder, und aus diesem kann dann, wie oben angegeben, das Chlor durch die Reagentien abgeschieden und nachgewiesen werden.

Hat man Ursache eine grössere Menge Salzsäure in der organischen Substanz zu vermuthen, so kann man, besonders wenn keine Eiweisskörper vorhanden sind, versuchen, die Säure durch Destillation zu isoliren. Von den eiweisartigen Substanzen rennt sich die Salzsäure aber erst, wenn die Masse fast syrupdick geworden, und die Temperatur höher gestiegen ist. Eine zu hohe Temperatur aber würde wieder die Wahrheit des Resultates trüben, weil einerseits in ihren Details noch zu wenig bekannte Zersetzungen veranlasst werden, in welche die Säure selbst gezogen wird, und weil andererseits Chlormetalle, namentlich Chlorammonium, ins Destillat übergehen, welche bei der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd ebenfalls ihr Chlor an das Silber abtreten, das dann für Salzsäure genommen werden könnte.

Fehlerhaft wäre es, die alkoholische Lösung, welche die Salzsäure enthält, einer Destillation zu unterwerfen, es würden sich theils flüchtige Chlorverbindungen bilden, die dampfförmig entweichen, theils andere minder flüchtige entstehen können, in welchen das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nicht entdeckt wird; nur der reinsten Theil der Säure könnte etwa noch gewonnen werden.

Man empfiehlt auch, die organischen salzsäurehaltigen Stoffe mit Wasser im Destillirapparate auszukochen, die Flüssigkeit mit Gerbstoff zu fällen, um die meisten organischen Stoffe wegzubringen, darauf zu filtriren und endlich zu destilliren. Es ist möglich, dass man wahrheitstreue Resultate durch dieses Verfahren zuweilen erhält, aber es fragt sich, ob es nicht gerathener wäre, statt dem Streben nach gar zu grosser Genauigkeit, sich lieber mit einem kleinen Verluste, wie er bei Behandlung der Stoffe mit Alcohol Statt findet, zu begnügen, dagegen die Gefahr ein falsches Ergebniss zu erhalten abzuwenden.

Es muss nämlich darauf Bedacht genommen werden, dass der Magen freie Milchsäure enthalte, dass diese Säure nicht flüchtig ist, und daher beim Erhitzen mit Chlormetallen diese zerlegt, Salzsäure abscheidet und milchsaures Metalloxyd bildet. Diese erhaltene Salzsäure ist aber Product und nicht Educt, dargestellt aus den normalen Bestandtheilen der organischen Substanz.

§. 129.

Steht es, wie sich aus dem Bisherigen ergibt, mit der chemischen Ausmittlung der Salzsäure überhaupt bei Vergiftungsfällen misslich, so wird man wohl begreifen, dass bei Exhumationen von einem chemischen Nachweise einer Salzsäurevergiftung kaum mehr ein brauchbares Resultat zu erwarten sein dürfte. Durch die Ver-

wesung wurde Salmiak gebildet, freie Säure dürfte sich höchstens in der ersten Zeit nach dem Tode noch vorfinden. Man rath, aus der überwiegenden Menge von Chlormetallen, die bei der Untersuchung gefunden werden, einen Schluss auf die vorausgegangene Vergiftung zu ziehen. Einen solchen Schluss mag ein Chemiker wegen, der Arzt, welcher weiss, dass der Gehalt an Chlormetallen im Organismus eine wechselnde Grösse ist, und dass in pathologischen Fällen die Chloride häufig in sehr geringer, bisweilen in sehr bedeutender Menge vorkommen, muss einen solchen Schluss als unzuverlässig zurückweisen.

§. 133.

Sind Gegenmittel in Anwendung gekommen, so ist von der chemischen Untersuchung ein bestimmteres Resultat nur zu erwarten, wenn das Antidot Bittererde war; die im Magen gefundene grössere Menge Chlormagnesium würde jedenfalls hinweisen, dass sie durch die vorhandene freie Säure und das gegebene Antidot gebildet wurde. War das Gegenmittel Soda, so hat sich Kochsalz gebildet, das in der Magenflüssigkeit immer gefunden und mit fast jedem Nahrungsmittel demselben zugeführt wird. Wer möchte mit Gewissheit sagen, die gefundene Menge Kochsalz könne nur von der Neutralisation der Säure mit dem gereichten Antidot herkommen?

Das Chlormagnesium wird von den übrigen Stoffen durch höchst rectificirten Weingeist, in welchem es noch ziemlich leicht löslich ist, abgeschieden; wird der Weingeist verdampft und der trockene Rückstand mit einer sehr kleinen Menge warmen Wassers übergossen, so geht vor allem das Chlormagnesium in Lösung, und eignet sich dann zu allen weiteren Untersuchungen, die sowohl zur qualitativen als quantitativen Bestimmung noch vorgenommen werden müssen.

§. 134.

Sollte eine quantitative Bestimmung der gefundenen Salzsäure oder des Chlors in den Chlormetallen gefordert werden, was in manchen Fällen gerechtfertiget wäre, so ist wohl zu bedenken, dass damit nicht die ursprünglich gegebene, sondern nur mehr die im Untersuchungsobjecte enthaltene Menge der Säure ausgemittelt werden könnte. Die quantitative Analyse ist auf folgende Art durchzuführen:

Man nimmt eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz, zieht sie je nach den oben angegebenen Umständen entweder mit Wasser oder mit Alcohol vollständig aus, und bereitet sich eine vollkommen klare, wässrige Lösung; man säuert sie mit reiner Salpetersäure an, und versetzt sie darauf mit salpetersaurem Silberoxyde so lange, als noch ein Niederschlag entsteht; etwas soll das Fällungsmittel im Ueberschusse vorhanden sein. Man lässt den erhaltenen Niederschlag an einem warmen Orte einige Zeit ruhig stehen, er gewinnt dadurch mehr an Consistenz und lässt sich sowohl leichter auswaschen als filtriren. Man bringt den Niederschlag auf ein möglichst kleines Filter, wäscht ihn anfangs mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser, damit nicht etwas Chlorsilber milchig durchs Filter geht, darauf mit reinem Wasser, bis eine auf Platinblech verdampfte Probe des Filtrats keinen Rückstand mehr lässt. Nach dem Aussüssen wird das Chlorsilber gut getrocknet und dann in einen gewogenen Porzellantiegel gegeben. Das vom Niederschlag möglichst gereinigte Filter wird auf einem Platindeckel eingäschert, mit letzterem bedeckt man darauf den Porzellantiegel, in welchem man das Chlorsilber durch gelindes Glühen zum Schmelzen bringt. Der Tiegelinhalt wird sammt der Filterasche nach dem Erkalten gewogen, und aus der Menge des Chlorsilbers die dem

eben entsprechende Salzsäure nach der Proportion berechnet: Das Atomgewicht des Chlorsilbers (143.46) verhält sich zum Atomgewichte der Salzsäure (36.46) wie die befundene Menge Chlorsilber zu der ihr entsprechenden Menge Salzsäure.

Um vollkommen genaue Resultate zu erhalten, sind einige Cautelen zu beobachten:

1. Darf das Chlorsilber nicht im feuchten Zustande geschmolzen werden, weil durch Spritzen sehr leicht Verlust entstehen könnte.

2. Das Fällungsmittel soll im Ueberschusse zugesetzt sein, weil sich dann das Chlorsilber besser ausscheidet.

3. Wäre in der Auflösung Schwefelwasserstoff enthalten, so müsste man früher Sorge tragen diesen zu entfernen, damit nicht Schwefelsilber dem Chlorsilber sich beimengt. Man setzt zu diesem Zwecke der Flüssigkeit schwefelsaures Eisenoxyd zu, dieses zerlegt den Schwefelwasserstoff, indem es zu Oxydul reducirt, Wasser bildet und Schwefel abscheidet, der vor der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd durch Filtration entfernt werden muss. Durch Erwärmen den Schwefelwasserstoff entfernen zu wollen ist nicht rathsam, weil dabei auch Salzsäure verflüchtigt werden könnte.

Königswasser, Aqua regia.

§. 135.

Schon in §§. 107 und 117 geschah dieser Mischung Erwähnung. Sie wird gewöhnlich aus einem Theile Salpetersäure und aus zwei Theilen Salzsäure bereitet. Je concentrirter die Säuren angewendet werden, und je mehr man Salpetersäure dazu nimmt, desto intensivere Wirkungen werden durch dieses Gemische erreicht. Nach den eben angegebenen Verhältnissen bereitetes Königswasser ist braunroth, stark nach Untersalpetersäure und zugleich nach Chlor riechend, seiner chemischen Constitution nach kann man es betrachten als ein Gemische von Untersalpetersäure und salpetriger Säure (NO_2 und NO), in welchen zwei und respective ein Aequivalent Sauerstoff durch Chlor vertreten sind ($\text{NO}_2 \text{Cl}_2$ und $\text{NO}_2 \text{Cl}$); nebstdem ist noch reines Chlor in der Flüssigkeit, und diesem gehört der grössere Theil der Wirkungen an, die das Königswasser entfaltet. In dieser Flüssigkeit werden fast alle Metalle gelöst und die organischen Stoffe rasch zersetzt. Die Wirkungen, welche das Königswasser auf den Organismus ausübt, sind die combinirten der Salpetersäure, der Salzsäure und des freien Chlors. Letzteres erzeugt sehr rasch eintretende Erstickungszufälle durch heftigen und zwar primären Glottiskrampf, Bluthusten und rasch eintretenden Tod. Die Veränderungen an der Leiche sind jenen, welche die concentrirtesten Säuren verursachen, gleich.

Es dürfte indess kaum ein Fall vorkommen, wo eine grössere Dosis dieses Giftes bis in den Magen gelangte; die Flüssigkeit hat einen zu erstickenden und zum Husten reizenden Geruch, als dass es möglich wäre geordnete Schlingbewegungen vorzunehmen, und der Tod dürfte eher durch Affection der Brustorgane, als durch die localen Zerstörungen herbeigeführt werden.

Als Gegenmittel wäre vorzüglich Weingeist zu empfehlen; um vor allem den Reiz in den Respirationsorganen zu beschwichtigen, sind Einathmungen von Weingeistdämpfen und Gargarismen mit weingeisthaltigem Zuckerwasser am besten geeignet, nur muss der grössere Theil der Säure durch gereichte Sodalösung und Bittererde früher entfernt oder neutralisirt werden.

§. 126.

Die Ausmüttlung einer Vergiftung mit Königswasser müsste nach dem bei der Salpetersäure beschriebenen Verfahren geschehen, das Destillat wäre aber nicht bloss auf Salpetersäure, sondern auch auf Salzsäure zu prüfen. Mit Weingeist dürfte die Trennung der Säure von der organischen Substanz nicht versucht werden, weil derselbe auf beide Säuren zersetzend wirkt, und mit deren Bestandtheilen sehr leicht flüchtige Verbindungen bilden würde, die sich schon durch ihre Flüchtigkeit der Entdeckung entziehen könnten, zugleich auch den gewöhnlichen Reagentien nicht zugänglich sind.

Chlor und Chlorwasser, Chlorine.

§. 127.

Das Chlor ist in reinem Zustande ein grünlich-gelb gefärbtes Gas, das durch stärkeren Druck sich zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit condensiren lässt, es hat einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch und einen süßlichen, kratzenden Geschmack. Es ist nicht brennbar, kann aber das Verbrennen mehrerer Körper unterhalten, und einige Elemente, z. B. Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth verbrennen im trockenen Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft, specifisches Gewicht 2.47. Ausgezeichnet ist die Wirkung des Chlors alle organischen Farbstoffe zu bleichen, und dadurch wird es leicht von den übrigen Körpern unterschieden. Das Chlor hat vermöge seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserstoff die Eigenschaft, dieses Element ganz oder theilweise allen, insbesondere organischen Verbindungen zu entziehen, dabei tritt ein Theil desselben häufig an die Stelle des Wasserstoffes (der mit dem anderen Theile sich zur Salzsäure vereinigte) der organischen Verbindung, und dann lässt sich das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr entdecken. Durch diese zersetzende Wirkung auf organische Substanzen eignet sich das Chlor als Desinfectionsmittel, um insbesondere Contagien und andere organische Effluvia, welche auf den menschlichen Organismus schädlich einwirken, zu zerstören. Das Chlor wirkt auch auf die Eiweisskörper zersetzend ein, die Zersetzungsproducte aber sind nicht genauer bekannt.

Das Chlor verbindet sich bei niederer Temperatur mit Wasser zu einer krystallinischen Masse, welche schon wenige Grade über 0° in Chlorgas und in eine wässrige Auflösung von Chlor zerfällt. Diese wässrige Auflösung des Chlors wird als Arzneimittel unter den Namen Chlorwasser, Chlorina liquida gebraucht. Es ist eine grünlich-gelbe, scharf nach dem Gase riechende Flüssigkeit von herbem Geschmack, bleicht ebenfalls wie das Gas organische Farbstoffe, wird insbesondere am Licht rasch zersetzt, das Wasser enthält dann Salzsäure und unterchlorige Säure und röthet Lackmus. Alle organischen Körper wirken zersetzend auf das Chlorwasser.

Im Handel kommt ein Chlorwasser vor, das durch Destillation eines Gemenges von chloresaurem Kali und Salzsäure bereitet wird, das entweichende Gas leitet man in Wasser. Eine solche Chlorina liquida hält sich länger unzersetzt, ist viel stärker als die nach dem Dispensatorium bereitete, enthält aber nicht bloss freies Chlor, sondern auch Chlorochlorsäure.

Das Chlor bildet beim Zusammentreffen mit Ammoniak oder ammoniakalischen Izen den furchtbar, selbst bei den geringsten Veranlassungen explodirenden Chlorckstoff.

§. 129.

Das Chlor sowohl als das Chlorwasser werden vorzüglich an ihren bleichenden irkungen und dem eigenthümlichen Geruche erkannt. Salpetersaures Silberoxyd zeugt mit demselben einen weissen Niederschlag, gerade so wie in Flüssigkeiten, solche Salzsäure enthalten. Nebstbei aber bildet sich auch chloresaures Silberoxyd, is im Wasser gelöst bleibt.

§. 130.

Das Chlor ist ein irrespirables Gas, und erzeugt selbst in geringer Menge einge- hmet die heftigsten Zufälle; schon die Menge von Chlor, die durch einen einzi- n vollen Athemzug in die Lungen gelangt, verursacht den heftigsten Husten, id erregt das Gefühl von Zusammenschnürung und einen Brustkrampf, der biswei- n die ärgsten Erstickungszufälle erzeugt, so dass es ohne heftigen Schmerz und ne einen quälenden Husten hervorzurufen nicht möglich ist eine tiefere Inspiration rzunehmen. Durch eintretenden Glottiskrampf kann ein schneller Tod erfolgen. lthusten tritt nicht sehr selten als Folgekrankheit auf. Die Empfindlichkeit für die hädlichen Einwirkungen des Chlors steigert sich bei Individuen, die eine Chlor- rgiftung durchgemacht haben, so sehr, dass sie in einer Atmosphäre, welcher ne kleine Menge Chlor beigemischt ist, ohne Respirationsbeschwerden nicht mehr u verweilen vermögen.

Individuen von kräftiger Constitution und gesunden Brustorganen überstehen die ergiftungszufälle meist glücklich, wenn anders nicht eine zu grosse Menge Chlor- as eingeathmet wurde, wo Erstickungstod die unmittelbare Folge ist. Auch ohne nwendung von Gegenmittel nehmen die Zufälle nach 3—4 Stunden ab, und meistens t nach 12 Stunden jede bedeutendere Störung in den normalen Lebensverrichtungen wieder verschwunden. Die Muskelschwäche allein macht sich als Folge der Ver- giftung noch einen bis zwei Tage bemerkbar.

Das Chlorwasser wirkt in concentrirter Form als corrodirendes Gift, einiger lassen verdünnt hört es auf ein Aetzmittel zu sein, bleibt aber ein mächtiges lo- ales Reizmittel. Uebrigens müssten bedeutendere Mengen, jedenfalls einige Unzen desselben genommen werden, um Vergiftungssymptome heftigerer Art zu erzeugen. Eine Unze Chlorwasser entspricht ungefähr 4 Gran Salzsäure. Aelteres Chlorwas- ser also wird kaum irgend erhebliche Krankheitserscheinungen erzeugen; dagegen kann das bisweilen im Handel vorkommende Chlorwasser, welches durch Destillation von Salzsäure und chloresaurem Kali erhalten wird, oder die mit Bleichflüssigkeit ver- äschichte Chlorina liquida wegen des Gehaltes an Sauerstoffverbindungen des Chlors erheblichere Functionsstörungen verursachen.

§. 131.

Man hat das Chlor im Harne unverändert wieder finden wollen; wer be- denkt, dass das Chlor unter allen Elementen das grösste chemische Moment besitzt, und sogar den Sauerstoff aus seinen Verbindungen abzuschneiden vermag, wird sich wenig geneigt finden lassen, der Richtigkeit dieser Beobachtung viel Vertrauen zu schenken. Der thierische Organismus enthält so viele Stoffe, mit welchen das Chlor Verbindungen bilden kann; es möge genügen, die eiweissartigen Stoffe und die

kohlensauren Salze zu nennen, dass es geradezu unmöglich ist, dass das Chlor in Contact mit diesen Substanzen unter Umständen, die das Stattfinden chemischer Prozesse so sehr befördern, seine elementare Natur bewahren könnte. Wallace, der den Uebergang des Chlors in den Harn an den bleichenden Eigenschaften des letzteren erkannte, muss sich getäuscht haben.

§. 131.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Chlorgas empfiehlt man insbesondere den Schwefelwasserstoff; man hüte sich sehr, durch eine zu grosse Menge dieses Gases den Vergifteten noch grösseren Todesgefahren preis zu geben, als er schon ausgesetzt ist. Verfasser hat an sich selbst Gelegenheit gehabt den geringen Nutzen dieses Gegenmittels und die üblen Wirkungen desselben zu erfahren. Durch das Einathmen von Weingeistdämpfen, durch schwach geistige Getränke, endlich auch durch Ammoniak dürften die üblen Zufälle sich eher beschwichtigen lassen. Weingeistdämpfe bringen jedenfalls, wenn auch nur temporäre Erleichterung. Tabakraucher vertragen die Einathmung des Chlorgases leichter; und viele Chemiker pflegen sich von der Wirkung dieses Gases durch Tabakrauchen zu schützen, andere greifen zu substantzielleren Mitteln, zu Quarkkäse und Bier.

§. 132.

Von einem chemischen Nachweis des eingeathmeten Chlorgases kann wohl keine Rede sein, und auch das Chlorwasser lässt sich im Mageninhalt wohl nie mit Bestimmtheit bei einer chemischen Untersuchung nachweisen.

B r o m.

§. 133.

Das Brom hat, die Daguerreotypie ausgenommen, bisher noch keine technische Anwendung gefunden; auch als Arzneikörper ist sein Verbrauch ein beschränkter.

Das Brom ist eine tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlich widerigem, chlorartigen Geruch und brennend scharfem, schrumpfenden Geschmack, bei sehr niederer Temperatur wird es fest und erhält dann ein metallisches, bleigraues Ansehen. Es kocht bei 47°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, so dass es nur in sehr gut verschliessbaren Gefässen (gewöhnlich unter Wasser) aufbewahrt werden muss. Ein Gefäss, das nicht vollkommen mit Brom gefüllt ist, erfüllt sich mit einem hyacinthrothen Dampf; dessen rothe Färbung ist noch weit dunkler als die des ähnlich gefärbten Dampfes der Untersalpetersäure und des Schwefels. Eingeathmet erzeugt derselbe ähnliche Beschwerden wie der des Chlorgases.

Das Brom löst sich in Wasser kaum auf, in Alcohol aber und noch leichter in Aether ist es löslich, in diesen Lösungen jedoch hält sich das Brom nicht lange indifferent, sondern es bildet durch Entziehung des Wasserstoffes und Bildung von Bromwasserstoff verschiedene, meist flüchtige Zersetzungs- und Substitutionsproducte. Die Bromlösungen haben gleichfalls eine hyacinthrothe Farbe. Das Brom wirkt, so wie das Chlor, bleichend auf die organischen Farbstoffe. Mit der Stärke vereinigt es sich zu einer orange gelben Verbindung.

§. 124.

In allen seinen chemischen Eigenschaften und Verbindungen zeigt das Brom die grösste Aehnlichkeit mit dem Chlor, so es gewissermassen nur als eine Wiederholung des letzteren Elementes in mehr verdichteter Gestalt betrachtet werden kann. Die chemischen Wirkungen des Broms sind höchst intensiv, und wenn auch das Brom seine Wirkungen auf leblose Substanzen langsamer als das Chlor entfaltet, so ist es doch in den lebenden Organismus gebracht ein viel heftigeres Gift, da es bei seiner geringen Tension durch die Körperwärme sehr rasch vergast wird, als Gas aber schnell suffocatorische Erscheinungen hervorruft, zugleich als heftig reizendes Gift eine Lungen- und Magendarmentzündung erzeugt, und selbst die Textur dieser Organe gleich einem Aetzmittel zerstört. In Folge dieser pathologischen Veränderungen tritt häufig nach wenigen Tagen schon der Tod ein. 20 Tropfen Brom erzeugen bereits Magendruck mit vergeblichen Brechneigungen und starken, kolikartigen Zufällen, die in einer Gabe bis zu 40 Tropfen in allgemeine Convulsionen übergehen.

Ueber die Antidote bei Bromvergiftungen gilt das beim Chlor Gesagte.

§. 125.

Die Reagentien, welche zur Entdeckung des Broms führen, sind durchweg dieselben, welche zum Auffinden des Chlors und der Salzsäure benützt werden; es ist darum nöthig, diese zwei Stoffe von einander unterscheiden zu können. Bromhältige Flüssigkeiten und lösliche Brommetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weissen Niederschlag, der so wie das Chlorsilber in Salpetersäure und anderen verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak aber, jedoch langsamer als das Chlorsilber, löslich ist; auch das Bromsilber fällt käsig nieder und schwärzt sich am Lichte. Uebergiesst man das Bromsilber mit frischem Chlorwasser, so färbt es sich so wie die überstehende Flüssigkeit braunroth, und bei gelindem Erwärmen füllt sich der leere Raum der Epprouvette mit den hyacinthrothen Bromdämpfen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der Brommetalle und in der Bromwasserstoffsäure einen gelblich-weissen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure unlöslich ist, aber in Chlorwasser zu einer gelbröthlichen Flüssigkeit gelöst wird. Statt dem Chlorwasser kann zu diesen Reactionen auch eine Bleichflüssigkeit genommen werden.

Leitet man Chlorgas in eine Flüssigkeit, die Bromverbindungen enthält, so scheidet es das Brom aus derselben, und das frei gewordene Brom färbt dann die früher farblose Flüssigkeit gelb oder roth. Versetzt man die Flüssigkeit vorerst mit Aether, so nimmt letzterer das Brom nach dem Zusatz von Chlorwasser auf. Die braungefärbte Aetherschichte kann man abheben, mit Kali schütteln und dann mit dem Bromkalium alle weiteren Reactionen vornehmen.

Die kleinsten Spuren Brom werden aber bei diesem Verfahren eben nur an der gelben oder braunen Färbung des Aethers entdeckt. Die Operation muss in einem gut verschliessbaren Gefässe vorgenommen werden. Zu beachten ist, dass auch Jod unter ähnlicher Behandlung den Aether braun färbt. Das Jod färbt aber die Stärke blau, während das Brom mit derselben eine orangerothe Färbung bildet. Nur zu dieser Unterscheidung, aber nicht zur Entdeckung von Brom, kann die Stärkereaction benützt werden.

Brommetalle entwickeln beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Bromdampf, aber das Quecksilberbromid wird durch Schwefelsäure nicht zersetzt.

§. 136.

Der chemische Beweis für eine Bromvergiftung ist nicht schwer zu führen. Der normale Organismus enthält kein Brom, wenigstens ist es bisher noch nie aufgefunden worden. Behandelt man die Untersuchungsobjecte mit starkem Chlorwasser, und schüttelt man das Gemenge mit Aether, so nimmt dieser das Brom auf. Die gelbe oder rothe Färbung deutet auf die Gegenwart dieses Elementes, die weiteren Reactionen, welche mit dem Aetherauszuge nach dem Schütteln desselben mit Kali, und nach der Verdampfung des Aethers vorgenommen werden können, geben Gewissheit. Besonders beweisend ist der gelblich-weiße Niederschlag, der aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, und der mit Chlorwasser übergossen und erwärmt Bromdampf entwickelt.

Statt Aether zum Ausziehen des Broms aus Flüssigkeiten zu benutzen, könnte man auch Schwefelkohlenstoff anwenden, in dem sich das Brom sehr leicht auflöst; durch wässrige Alkalien und nachfolgende Destillation kann man das Brom von dem Lösungsmittel trennen; auch diese Lösung zeigt eine rothe Färbung.

Die Bromverbindungen finden sich schon kurze Zeit, nachdem sie eingenommen wurden, in allen Excrementen, namentlich im Harn wieder.

J o d.

§. 137.

Auch das Jod hat in der Industrie bisher noch keine umfassende Anwendungswiese gefunden, dagegen steigt fast von Jahr zu Jahr der Verbrauch dieses Elementes für arzneiliche Zwecke.

Das Jod kommt in graphitartigen, metallglänzenden Blättchen oder Schuppen in den Handel, es ist vollkommen trocken und bleibt auch an der Luft unveränderlich. Sehr häufig kommt aber feuchtes, sich zu Klümpchen ballendes Jod vor; ein solches Jod enthält Chlorjod, und nach dem Gehalte an dieser Verbindung zeigt es die erwähnten Eigenschaften. Das Jod ist schwerer als Wasser, specifisches Gewicht 4.94, es riecht schwach chlorähnlich, schmeckt scharf kratzend, schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur als die des kochenden Wassers, bei gesteigerter Wärme verflüchtigt es sich in prächtig violetten Dämpfen, die sich an kälteren Stellen zu metallglänzenden Blättchen verdichten. Uebrigens verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur.

In Wasser löst sich das Jod nur sehr schwer auf, die Lösung hat eine schwach bräunliche Farbe, salzhaltiges Wasser aber, namentlich wenn das Wasser Jodmetalle enthält, nimmt grössere Mengen desselben auf. Weingeist und Aether lösen es leichter. 1 Theil Jod in 10 Theilen Weingeist gelöst stellt die sogenannte Jodtinctur dar. Nach längerem Aufbewahren zersetzt das Jod, eben so wie es beim Brom erwähnt wurde, sein Lösungsmittel.

Auf Farbstoffe wirkt das Jod kaum mehr bleichend, die Haut des menschlichen Körpers aber färbt es, wie die Salpetersäure, gelb, jedoch verschwindet die Färbung nach einiger Zeit wieder. Lackmuspapier und dessen Tinctur werden durch Jod nicht gebleicht. Gegen Metalle verhält sich das Jod gerade so wie das Chlor und Brom, denen es in allen seinen Eigenschaften gleicht, nur sind seine Affinitätsäusserungen schwächer.

§. 129.

Mit organischen Stoffen vereinigt sich das Jod ganz nach denselben Gesetzen, nach welchen die Einwirkung von Chlor auf die genannten Substanzen vor sich geht. Der Wasserstoff der Verbindungen ist es vorzüglich, welcher mit dem Jod in den chemischen Process eintritt. Das Stärkmehl ist es insbesondere, welches eine sehr charakteristisch blau gefärbte Verbindung mit dem Jod eingeht, darum wird auch der Stärkekleister als das sicherste Reagens auf Jod benützt.

Setzt man zu Stärkekleister, der mit sehr viel Wasser verdünnt sein kann, eine Flüssigkeit, die freies Jod aufgelöst enthält, so nimmt das Gemenge sogleich eine tief blaue Farbe an. Nur bei sehr geringen Mengen von freiem Jod erscheint die Farbe nur mehr violett oder röthlich, bei grösseren dagegen fast schwarz. Hat man im Verhältnisse von Jod zu wenig Stärkekleister genommen, so ist die Farbe dunkelgrün. Bloss in Wasser suspendirtes Stärkmehl schlägt das Jod auf seine Körner nieder, man erhält einen blauen Niederschlag, aber keine so gefärbte Flüssigkeit, denn diese setzt schon beim Verdünnen mit Wasser den Niederschlag ab; reichlicher tritt derselbe auf, wenn man wenige Tropfen von einer Chlorkaliumlösung zusetzt.

Wird die blaue Flüssigkeit im verdünnten Zustande erwärmt, so verschwindet die Farbe, kehrt aber beim Erkalten wieder zurück; hatte man die Temperatur bis zum Kochpunkte gesteigert, so kehrt die Farbe nicht mehr wieder. Auch Alkalien entfärben die Jodstärke, aber selbst eine sehr schwache Säure stellt die blaue Farbe wieder her, weil sie von dem Alkali das Jod wieder trennt. Chlor und Bromwasser zerstören die blaue Farbe der Jodstärke, desgleichen eine Sublimatauflösung.

Ist das Jod an Metalle gebunden, so erzeugt sich die blaue Färbung des Kleisters erst, wenn eine stärkere Säure, am besten Salpetersäure oder Schwefelsäure, zugesetzt wurde, welche das Jod frei macht. Chlor und Bromwasser eignen sich weniger zu dieser Abscheidung des Jods, weil, wie kurz vorher erwähnt, ein Ueberschuss dieser Flüssigkeiten die blaue Farbe wieder zerstört. Bei gehöriger Vorsicht aber ist Chlorwasser das beste Mittel, in Jodmetallen mit Stärkekleister das Jod, selbst in den kleinsten Spuren, nachzuweisen. Die durch Chlor entfärbte Jodstärke erhält durch reducirende Mittel, insbesondere durch Schwefelwasserstoff, ihre blaue Farbe wieder; werden sie aber im Ueberschusse zugesetzt, so geht auch durch diese Mittel die Farbe verloren. Salpetersäure eignet sich aus diesen Gründen zur Isolirung des Jods aus seinen Verbindungen behufs der Stärkereaction besser, denn selbst die concentrirte Säure zerstört erst nach längerer Einwirkung die blaue Färbung. Sind aber in der Flüssigkeit, welche auf Jodmetalle geprüft werden soll, zugleich grössere Mengen von Chlormetallen, oder ist Salzsäure vorhanden, so erzeugt Salpetersäure keine blaue Färbung, während behutsam zugesetztes Chlorwasser dieselbe hervorbringen kann. In sehr verdünnten Lösungen erzeugt Schwefelsäure in der Auflösung eines Jodmetalls, der man Kleister zugesetzt hat, keine blaue Färbung.

Quecksilberjodid (*deutojoduretum hydrargyri*) in Quecksilberchlorid gelöst, färbt den Stärkekleister weder durch Zusatz von Salpetersäure, noch durch Chlorwasser blau.

Chlorwasser trennt das Jod aus seinen Verbindungen, eben so wie es beim Brom angegeben wurde, hatte man die Flüssigkeit mit Aether versetzt, so färbt sich derselbe tief braun. Zu grosse Mengen Chlorwasser machen die braune Farbe wieder verschwinden.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus Jodmetallen und deren nicht zu verdünnten Lösungen Jod ab, die Flüssigkeit färbt sich gelb, beim Erwärmen braun. In trockenem Zustande geben Jodmetalle mit Schwefelsäure, in einem Kölbchen erhitzt, Joddämpfe, die sich an ihrer violetten Farbe leicht erkennen lassen, zugleich bildet sich schweflige Säure. Setzt man dem Gemenge Braunstein oder Mennige zu, so entwickelt sich nur Jodgas und keine schweflige Säure.

Salpetersaures Silberoxyd gibt in Auflösungen von Jodmetallen einen gelblich weissen Niederschlag von Jodsilber, das in Säure und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, und durch letzteres Verhalten vom Chlor- und Bromsilber sich unterscheidet.

Salpetersaures Palladiumoxydul erzeugt selbst mit der kleinsten Menge von Jodmetallen, die in Lösungen enthalten sein können, einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür. Man benützt gewöhnlich dieses Reagens zur quantitativen Bestimmung des Jods, insbesondere in Flüssigkeiten, die zugleich auch Chlorverbindungen enthalten.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt aus löslichen Jodmetallen weisses Kupferjodür, ein Theil Jod bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst und färbt diese braun. Um alles Jod zu fällen, müsste nebst dem Kupfervitriol noch Eisenvitriollösung vor der Fällung zugesetzt werden.

§. 139.

Die Wirkungen des Jods auf den menschlichen Organismus sind nach den Dosen verschieden, und werden nach der Individualität und Constitution der Individuen sehr modificirt. Es muss in dieser Beziehung auf die pharmacologische und therapeutische Literatur verwiesen, und hier nur angeführt werden, dass übermässige Gaben im Allgemeinen Symptome verursachen, wie man sie bei der Vergiftung durch concentrirte Mineralsäuren beobachtet. Bekannt ist es, dass nach längere Zeit fortgesetztem Gebrauch von Jod, namentlich in Form seiner weingeistigen Tinctur, eine eigenthümliche Krankheit, das sogenannte Jodfieber sich erzeugt, die sich in gestörter Verdauungsthätigkeit, Abmagerung und Muskelschwäche, trockenem Husten u. s. w. zu erkennen gibt.

Bezüglich der Dose, welche Toxicationsphänomene hervorrufen kann, lässt sich nichts Bestimmtes feststellen. Es gibt Aerzte, die das Jod als Tinctur in Gaben bis zu einem Scrupel und einer halben Drachme längere Zeit hindurch täglich wiederholt nehmen lassen. Man kennt ein Beispiel, dass 20 Gran Jod ein 4jähriges Kind in der Zeit von einigen Stunden tödteten.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Jod schon in kurzer Zeit, nachdem es in den Magen gelangte, in allen Se- und Excreten, selbst in den Thränen, im Speichel, insbesondere aber im Harn wieder gefunden wird, und dass längere Zeit hindurch, nachdem schon das Mittel ausgesetzt wurde, der Harn Jod enthält. Es ist eine ziemlich allgemeine Annahme, dass stärke- und amyllumhaltige Nahrungsmittel die Wirkung des Jod auf den animalischen Organismus schwächen oder gar aufheben. Lässt man Mehl mit Milch, der nur wenig Jodkalium (5 Gran) zugesetzt wurden, kochen und darauf geniessen, so kann man schon nach 10 Minuten das Jod in dem Harn und selbst im Speichel wieder nachweisen.

§. 140.

Als Gegenmittel dienen bei Jodvergiftungen nur einhüllende, schleimige Getränke, wahre Antidote gibt es nicht, da auch die Verbindungen des Jod mit Al-

alien und selbst mit den eiweissartigen Substanzen, mit Stärke u. s. w. resorbirt werden und gesundheitsschädliche Wirkungen, wenn auch minderen Grades, erzeugen. Rasch wirkende Brechmittel müssen den Mangel an wirksamen und vollkommen schädlichen Gegenmitteln ersetzen. Stärke wird nicht mehr als schleimige Getränke, Milch, Gerstenwasser u. dgl. nützen.

§. 141.

Um das Jod auf chemischem Wege nachzuweisen, dienen die oben angegebenen Reagentien. Ist dasselbe organischen Substanzen, erbrochenen Nahrungstoffen z. B., oder Cadavertheilen beigemischt, so bereitet man sich am zweckmässigsten einen weingeistigen oder auch einen ätherischen Auszug; auch Schwefelkohlenstoff könnte für das freie Jod als Lösungsmittel dienen. Sind diese Flüssigkeiten braun gefärbt, so war jedenfalls noch freies Jod zugegen; man versetzt sie mit Kalilösung und schüttelt sie wiederholt, bis die Farbe verschwunden ist. Darauf wird das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand, selbst wenn das Lösungsmittel die braune Färbung nicht angenommen hätte, auf Jod geprüft. Die Reaction mit Stärkekleister tritt erst auf, wenn man eine Säure zugesetzt, und auch dann wird nicht alles Jod angezeigt, weil neben Jodkalium sich auch jodsaures Kali gebildet hat, das erst, wenn es mit schwefliger Säure oder anderen reducirenden Stoffen behandelt wird, die Stärkereaction erzeugt. Der Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in der neutralen oder auch in der sauren Flüssigkeit erzeugt, besteht nicht bloss aus Jodsilber, sondern auch aus jodsaurem Silberoxyd, dieses löst sich aber in Ammoniak auf, und wird aus dieser Lösung nicht mehr vollständig gefällt. Schweflichte Säure verwandelt das jodsaure Salz in Jodmetall.

Hätte man durch Weingeist oder die übrigen genannten Lösungsmittel kein Jod nachweisen können, so müsste man, um den Beweis von der Gegenwart oder Abwesenheit des Jods zu vervollständigen, den Rückstand mit verdünnter Kalilauge digeriren, die erhaltene filtrirte Flüssigkeit eindampfen, den Rückstand mit Chlorwasser versetzen und dann mit Aether oder Weingeist ausziehen.

Hätte man Grund, erheblichere Mengen von Jod zu vermuthen, so könnte die concentrirte Kalilauge mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt und in einer Retorte, die mit einem Kolben als Vorlage verbunden wird, destillirt werden. Die violetten Dämpfe, die sich an den kälteren Stellen des Retortenhalses und in der Vorlage zu metallglänzenden Blättchen verdichten, geben den unläugbaren Beweis von der wirklichen Gegenwart des Giftes.

Bei kleineren Mengen kann diese Reaction in einer engen, etwas längeren Epprouvette vorgenommen werden.

Nächst der blauen Färbung des Stärkekleisters ist die Darstellung des Jods in seiner elementaren Form, wenn anders dieselbe noch möglich ist, bei gerichtlichen Untersuchungen den übrigen angegebenen Reactionen vorzuziehen.

Jodflecken verlieren sich nach längerem Liegen an der Luft, sie verschwinden rasch beim Befeuchten mit Alkali; die alkalische Flüssigkeit zeigt mit Stärkekleister nach Zusatz von Salpetersäure die charakteristische Jodreaction.

Die Ausmittlung des Jods in exhumirten Leichen unterläge keinen Schwierigkeiten; da sich das Jod im gesunden Organismus nicht vorfindet, so muss alles in demselben Nachgewiesene absichtlich gereicht worden sein.

Flusssäure.

§. 142.

Diese Säure benutzt man bisweilen zum Aetzen des Glases. Sie ist insoferne schwer zugänglich, weil ihre Darstellung und Aufbewahrung nicht in gewöhnlichem Glas und Thon, sondern nur in metallenen Gefässen, am besten in Platingeschirren möglich ist. Vergiftungen mit dieser Säure dürften daher nur von Chemikern absichtlich und von Aerzten durch unvorsichtigen Gebrauch unabsichtlich veranlasst werden.

Die reine Säure ist schon bei 15° gasförmig, von Wasser wird sie ähnlich, wie die Salzsäure, in grosser Menge absorbiert, sie röthet das Lackmuspapier und färbt in verdünntem Zustande das Fernambukpapier gelb. Die gasförmige Säure äussert auf letzteres keine Wirkung, wenn es trocken mit den Dämpfen der Säure zusammentrifft; wird aber das Papier früher mit Wasser befeuchtet, so färbt es dasselbe augenblicklich gelb.

Durch die Eigenschaft, das Glas zu ätzen, ist diese Säure genügend charakterisirt. Mit den Basen bildet sie schwer lösliche oder unlösliche Fluormetalle. Die Lösungen der Fluormetalle werden durch Chlorcalcium weiss gefällt, der Niederschlag ist Fluorcalcium, das sich erst beim Erwärmen gut abscheidet und in Salz- und Salpetersäure schwer, in Salmiak aber leicht löst.

Im festen Zustande entdeckt man die Fluormetalle am sichersten, wenn man sie gepulvert im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und erwärmt. Bedeckt man den Platintiegel mit einer überfirnissten oder mit Wachs überzogenen Glastafel, in der einzelne Stellen vom Ueberzuge blossgelegt sind, z. B. durch Schriftzüge u. dgl., so ätzt die entweichende Flusssäure diese Stellen an, selbst wenn sehr geringe Mengen von Fluormetall vorhanden waren. Das Erwärmen hiebei ist bloss nöthig, um das Entweichen des Fluorwasserstoffgases zu begünstigen, nicht um die Zersetzung des Fluormetalls zu veranlassen; man braucht desshalb das Erwärmen nicht einmal bis zum Schmelzpunkte des Wachses zu treiben, was sogar fehlerhaft wäre, weil damit die Reaction verloren ginge.

Hat man keinen Plätintiegel, so kann man das gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei gemengt, auf die mit Wachs überzogene Glastafel streichen und längere Zeit auf die entblössten Stellen einwirken lassen; man spühlt darauf den Brei ab und reinigt die Glastafel; beim Anhauchen derselben treten die eingätzten Schriftzüge deutlich hervor.

Hätte man Lösungen auf Fluormetalle zu prüfen, so versetzt man sie mit Schwefelsäure und giesst sie in oder auf ein Glas, das mit Wachs überzogen und nur an einzelnen Stellen unbedeckt ist und lässt sie längere Zeit darauf einwirken. Nach der Entfernung des Wachses wird die Anätzung des Glases sichtbar.

Verdampft man Lösungen von Fluormetallen in Glas- oder Porzellangefässen zur Trockene, so werden diese matt, indem das Fluormetall Kieselerde aufnimmt.

§. 143.

Die Flusssäure wirkt als das stärkste corrosive Gift bei ihrer Application auf thierische Gewebe. Ihre Dämpfe wirken sehr heftig, dem Chlorgas ähnlich, auf

ie Lungen, und auf die Haut gebracht, zerstört sie dieselbe sehr rasch, es entleeren sehr schmerzhafte, schwerheilende Geschwüre, selbst die angränzenden Flächen der benetzten Stelle werden weiss, schmerzhaft und bilden Eiterblasen.

Waschen mit Kalkwasser, Seifenlösung u. dgl. sind diejenigen Mittel, welche zur Entfernung des Giftes am geeignetsten sind; die Lösungen der alkalischen Erden sind hierbei den Alkalien vorzuziehen, weil die Fluorverbindungen des Kalks, Baryts etc. unlöslicher sind.

Die Ausmittlung einer derartigen Vergiftung auf chemischem Wege dürfte häufig schwer gelingen, die Flüchtigkeit und Diffusibilität der Säure entziehen sie von der Applicationsstelle. Die organischen Salze, welche in allen Säften, also auch in der parenchymatösen Flüssigkeit etc. normal vorhanden sind, neutralisiren gleichfalls die Säure, so dass es schwer zu entscheiden sein dürfte, ob dieselbe in freiem Zustande vorhanden war; zudem findet man Spuren von Fluorcalcium im Knochenskelette der Säugethiere, so dass durch diesen Umstand zuweilen selbst ein positives Resultat, das der Chemiker erlangte, in Frage gestellt werden kann.

Das Verfahren, durch welches die Flusssäure nachzuweisen wäre, bestünde darin, dass man die zur Untersuchung übergebenen Substanzen mit Kalilauge auszieht, die Flüssigkeit zur Trockene bringt und mit Schwefelsäure auf oben angegebene Art prüft.

Phosphorsäure.

§. 141.

Diese Säure findet vorzüglich nur arzneiliche Anwendung, man hat sie in Verbindung mit Ammoniak als Schutzmittel für leicht verbrennliche Gegenstände, z. B. Baumwolle, Leinenzeug, Holz u. dgl. empfohlen. Bringt man diese Stoffe in eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak, so fangen sie nicht mehr Feuer, das zu hellen Flammen ausbräche, sondern sie verglimmen bloss ganz langsam.

Die Phosphorsäure kommt sowohl im flüssigen als im starren Zustande vor. Die starre Phosphorsäure führt den Namen Phosphorsäureglas und enthält dann 1 Äquivalent chemisch gebundenes Wasser; die wasserfreie Säure ist eine weisse flockige, dem Schnee ähnliche Masse, sie zerfließt an der Luft, indem sie Feuchtigkeit anzieht. Gegen die Reagentien zeigt sie ein anderes Verhalten als die gewöhnliche flüssige Phosphorsäure. Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich die Säure, wenn sie in Platingefässen erhitzt wird; in Thon- oder Porzellangefässen erhitzt, verflüchtigt sie sich wohl auch, ein Theil aber greift diese Gefässe selbst an und vereinigt sich mit den Bestandtheilen derselben.

Die Phosphorsäure löst sich leicht und vollständig in Wasser und auch in Alcohol; die wasserfreie Phosphorsäure zieht allerdings mit grosser Begierde Wasser an, wirkt aber demungeachtet nicht ätzend auf organische Gewebe. Die Phosphorsäure ist geruchlos, von rein saurem Geschmack.

§. 145.

Je nach den verschiedenen Mengen basischen Wassers, welche diese Säure bindet, zeigt sie auch verschiedene Reactionen; man unterscheidet deshalb mehrere Modificationen der Phosphorsäure und benennt die vorzüglicheren derselben mit a) Alpha- oder Metaphosphorsäure, die nur 1 Äquivalent basischen Wassers

enthält, Silbersalze weiss fällt und Eiweiss coagulirt; b) Beta- oder Pyrophosphorsäure, sie enthält 2 Aequivalente basischen Wassers, fällt zwar die Silbersalze weiss, aber coagulirt das Eiweiss nicht; c) die Gamma- oder gewöhnliche Phosphorsäure fällt Silbersalze gelb, und erzeugt mit molybdänsaurem Ammoniak nach Zusatz von Salpetersäure beim Erwärmen eine gelbe Färbung, aus der sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Durch diese Reactionen können noch die kleinsten Spuren der gewöhnlichen Phosphorsäure entdeckt werden. Wichtig aber ist es zu wissen, dass auch Arsensäure auf ähnliche Weise behandelt einen gelben Niederschlag liefert, man muss deshalb bei forensischen Untersuchungen nicht bei dieser Reaction stehen bleiben, sondern nebstbei noch andere vornehmen, durch welche die Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure auf eine untrügliche Art dargethan wird. Dieses gelingt weniger durch die directen Reactionen auf Phosphorsäure, als dadurch, dass man die Abwesenheit von Arsen nachweist. Denn auch das salpetersaure Silberoxyd gibt mit Phosphorsäure einen ähnlich gefärbten Niederschlag, wie er durch dasselbe Reagens mit arseniger Säure erhalten wird.

Ein sehr häufiges Reagens, welches zur Entdeckung und oft auch zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benützt wird, ist die schwefelsaure Bittererde, sie erzeugt einen weissen Niederschlag, der in verdünnten Lösungen gewöhnlich erst beim Kochen erscheint, und im Ueberschusse der schwefelsauren Bittererde sich auflöst. Die Lösung trübt sich beim Kochen und ein starker Niederschlag scheidet sich ab, der aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet; versetzt man diese Lösung mit Ammoniak, so fällt basisch phosphorsaure Bittererde Ammoniak nieder. Dieser Niederschlag bildet sich sogleich, wenn zu dem Fällungsmittel von vorneherein Ammoniak zugesetzt wird, und er löst sich auch in einer grösseren Menge von ammoniakalischen Salzen nicht auf.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit den schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze, diese lösen sich aber fast durchgängig in einem Ueberschuss desjenigen Metallsalzes auf, dessen Oxyd sie selbst als Base enthalten, nur die Quecksilber-, Blei- und Wismuthlösungen machen davon eine Ausnahme; die entsprechenden Phosphate lösen sich nämlich in der überschüssig zugesetzten Quecksilber-, Blei- oder Wismuthlösung nicht auf.

Das molybdänsaure Ammoniak ist ein so vortreffliches unzweideutiges Reagens für die kleinsten Spuren der Phosphorsäure, selbst dann noch, wenn dieselbe mit mannigfaltigen anderen Substanzen verbunden ist, dass demselben vor allen übrigen Reagentien der unbestrittenste Vorrang gestattet werden muss. Die Alpha- und Betaphosphorsäure erzeugen mit molybdänsaurem Ammoniak die gelbe Färbung und den gelben Niederschlag erst dann, wenn sie durch Kochen mit Salpetersäure in die gewöhnliche Phosphorsäure verwandelt wurden. Wesentlich für das Gelingen dieser Reaction ist der Zusatz von Salpetersäure zur Probeflüssigkeit und das Erwärmen, wodurch die gelbe Färbung schneller eintritt. Ohne Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure, die man gerade auch anwenden könnte, tritt diese Reaction nicht auf.

§. 146.

Wie bereits erwähnt, äussert selbst die wasserfreie Phosphorsäure keine ätzende Eigenschaften auf organische Gewebe; die Veränderungen, welche dieselbe daher im Organismus erzeugt, werden sich weniger in der Zerstörung der Gewebe kund geben, als diess bei den bisher abgehandelten Säuren der Fall war. Sie wirkt weniger als ätzendes, denn als irritirendes Gift, und durch ihre Eigenschaft, mit den eiweissartigen Stoffen lösliche Verbindungen zu bilden und den Salzen mit

schwächeren Säuren die Base zu entziehen, muss sie sehr bedeutende Störungen in der vegetativen und folgeweise auch in der functionellen Sphäre des organischen Processes hervorrufen. Vergiftungsfälle mit tödlichem Ausgange sind bei ihr nicht beobachtet; so wie überhaupt diese Säure nur sehr selten als Vergiftungsmittel gewählt wird.

Bei dieser, wie bei den vorigen Säuren (bei der Chlorwasserstoffsäure insbesondere) ist wohl zu beachten, dass sie im Handel sehr häufig arsenhaltig gefunden werden, ein Umstand, der von dem Gerichtschemiker nie übersehen werden darf.

§. 147.

Wäre auf chemischem Wege aus einem Gemenge organischer Substanzen Phosphorsäure zu isoliren und nachzuweisen, so wäre es das beste, die sauer reagierende Masse mit Wasser auszuziehen, den Auszug nahe zur Trockne zu bringen und dann mit Alcohol zu digeriren. Die Phosphorsäure geht in die weingeistige Lösung über, während deren Salze ungelöst bleiben, ja die meisten sauren phosphorsaurer Salze zerlegen sich beim Behandeln mit Alcohol in freie Phosphorsäure und in basische Salze. Die alcoholische Lösung zur Entfernung des Weingeistes eingedampft, kann mit den oben bezeichneten Reagentien geprüft werden. Hätte die Untersuchung eine grössere Ausbeute an Phosphorsäure geliefert, so könnte dieselbe mit Kohlenpulver gemengt nach dem Trocknen in einem verschliessbaren Tiegel, von dessen Deckel ein Rohr abgeht, das die Dämpfe ableitet, stark geglüht werden. Lässt man das Rohr unter Wasser tauchen, so sammeln sich unter demselben schwere Tropfen, die bald zu einer wachsartig aussehenden Masse erstarren und als Phosphor sich durch alle Eigenschaften charakterisiren. Lässt man aber die Dämpfe frei an die Luft treten, so entzünden sie sich, verbrennen mit weisser leuchtender Flamme unter Entwicklung eines knoblauchartigen Geruches.

Gegenmittel bei Phosphorsäurevergiftungen wären vorzüglich Aetz- und kohlen-saure Bittererde und Carbonate der Alkalien.

Es ist wohl zu beachten, dass im normalen Organismus sich eine grosse Menge Phosphate befinden, und dass sehr viele Nahrungsmittel, namentlich die Getreidearten, reich an phosphorsaurer Salzen sind. Man kann desshalb, um nicht grobe Fehler zu begehen, nicht die wässrige Lösung, wie sie beim Ausziehen der Substanzen erhalten wird, sogleich auf Phosphate prüfen. Die freie Säure kann nur im alcoholischen Auszuge mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Phosphor.

§. 148.

Höchst bedeutende Mengen dieses Elementes werden in neuerer Zeit zur Darstellung von Zündhölzchen und Zündschwämmen verarbeitet. Mit Mehl, dem man zuweilen noch Zucker oder eine aromatische Substanz beimengt, zu einer Paste angemacht, wird der Phosphor häufig statt der arsenigen Säure als Vertilgungsmittel der Ratten und Mäuse benützt.

Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von weisser oder gelblichweisser Farbe, wachsartig, durchscheinend, nach langem Aufbewahren unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur überzieht er sich mit einer weissen Kruste,

bei Zutritt des Sonnenlichtes färbt er sich röthlich. Er lässt sich mit dem Messer schneiden und zeigt dann einen glasartigen Bruch. Er ist geschmacklos, schwerer als Wasser, schmilzt schon bei einer Temperatur von 44° C.; ist bei Abschluss der Luft bei höherer Temperatur flüchtig.

Bei Zutritt der Luft oxydirt sich der Phosphor, er entwickelt weisse, im Dunkeln leuchtende Dämpfe, die aus phosphoriger Säure bestehen. Legt man den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur so in mässig concentrirte Salpetersäure, dass ein Theil desselben aus der Säure hervorragt, so ist das Leuchten des Phosphors im Dunkeln noch bedeutender; dabei verbreitet sich ein eigenthümlicher Geruch, der dem der erregten Elektrizität ähnlich ist, man nennt ihn gewöhnlich knoblauchartig (Ozongeruch).

Der Phosphor entzündet sich an der Luft oft schon bei sehr gelinder Reibung. In etwas höherer Sommertemperatur fängt derselbe, wenn er auf rauher Unterlage z. B. auf grauem Löschpapier liegt, Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure mit heller leuchtender Flamme und Entwicklung eines dichten weissen Rauches. Es ist immer gefährlich, den Phosphor trocken liegen zu lassen, denn zuweilen entzündet er sich ohne vorherzusehende Umstände, selbst bei einer niederen Temperatur.

Am zweckmässigsten wird der Phosphor unter Wasser, in dem er unlöslich ist, aufbewahrt.

Der Phosphor ist in Alcohol, leichter noch in reinem Aether, in fetten und in ätherischen Oelen, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Diese Auflösungen leuchten gleichfalls im Dunkeln und entwickeln einen knoblauchartigen Geruch; sie machen auch, auf die Haut eingerieben, diese im Finstern leuchtend. Einige dieser Auflösungen werden als Arzneimittel gebraucht, sie haben äusserlich eingerieben schon öfter bedeutenden Schaden gestiftet und sowohl der Krankenwärter, der die Einreibung vornimmt, als der Patient können, insbesondere wenn der Arzt eine grössere Menge Phosphor verschrieben hat, als das Lösungsmittel aufzunehmen vermag, sehr arge Verbrennungen bei der Anwendung dieses Heilmittels erleiden.

Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen auf und oxydiren ihn zu Phosphorsäure, nebenbei bildet sich aber auch eine niedere Oxydationsstufe, die phosphorige Säure, die erst beim Erhitzen des Gemenges bis auf 200° in die höchste Oxydationsstufe sich verwandelt und zwar, wenn es an Salpetersäure als Oxydationsmittel fehlt, bei noch mehr gesteigerter Temperatur durch Wasserersetzung, wobei zugleich Phosphorwasserstoff gasförmig entweicht. Der Phosphor verbindet sich mit Chlor und Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Jod bei geringem Erhitzen unter Feuererscheinung. Taucht man Phosphor in flüssiges Brom, so erfolgt die Vereinigung unter einer sehr heftigen und gefährlichen Explosion.

Mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden gekocht, oxydirt sich der Phosphor unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas zu Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure, welche beide mit der angewandten Base in Verbindung treten. Wird der Phosphor mit wasserfreier Kalk-, Baryt- oder Strontianerde erhitzt, so bilden sich nebst unterphosphorsäuren Salzen braun gefärbte Phosphormetalle, welche mit Wasser in Berührung selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln.

Lässt man das auf die eine oder die andere Art gebildete Phosphorwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, so wird dasselbe rasch

ersetzt. Schon die ersten Blasen des Gases erzeugen in der Silberoxydauflösung eine braune Färbung und sodann bildet sich ein schwarzer, sehr voluminöser Niederschlag, der scheinbar in der Flüssigkeit gelöst, letzterer eine braune Färbung theilt. Nach gelindem Erwärmen setzt sich bei ruhigem Stehen der Niederschlag ab und ändert seine Farbe, indem er grauweiss metallisch wird; er besteht bloss aus gulinischem Silber, die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und kann als solche, wie 145 angegeben, nachgewiesen werden.

§. 149.

Der Phosphor wirkt auf den thierischen Organismus als ein sehr heftiges Gift; seine Wirkung soll auf der Absorption von Sauerstoff und in Folge dessen auf seiner Umwandlung in phosphorige Säure beruhen, welche so wie die arsenige Säure ein viel stärkeres Gift als die höchsten Oxydationsstufen beider Elemente, die Phosphorige Säure und Arsensäure, ist. Dass die Dämpfe der phosphorigen Säure, welche sich beim Liegen des Phosphors an der Luft bilden, einen höchst nachtheiligen Einfluss auf den menschlichen Organismus ausüben können, beweisen die in neuerer Zeit so häufigen Erkrankungen der Arbeiter in Zündhölzchenfabriken. In der Beurtheilung dieses Effectes ändert sich wesentlich nichts, wenn nicht die phosphorige Säure, sondern das bisher seiner Natur nach noch vollkommen unbekannt Ozon (das beim Erdampfen des Phosphors an der Luft gebildet werden soll) das ursächliche Moment des Kieferleidens der genannten Arbeiter wäre; übrigens tritt die Erkrankung gewöhnlich bei Arbeitern auf, welche schon längere Zeit mit der Fabrikation der Phosphorzündhölzchen sich beschäftigt haben und sie nimmt in der Regel auch einen bronchischen Verlauf, sie entwickelt sich gewöhnlich von einem schadhaften Zahne aus und verbreitet sich von demselben weiter über die anliegenden Kiefertheile. Die Vergiftungen mit Phosphor dagegen verlaufen im Allgemeinen acut, und da Erfahrungen vorliegen, dass schon anderthalb bis drei Gran Phosphor den Tod verursachen, so dürfte man sich kaum geneigt finden, der Umwandlung des Phosphors in phosphorige Säure die Ursache des tödtlichen Ausganges bei derlei Vergiftungen zuzuschreiben, um so weniger, als die Menge phosphoriger Säure, welche sich aus einer todbringenden Dose Phosphor bilden kann, gewiss der Menge nahe kommt, welche die Arbeiter in Phosphorfabriken täglich einathmen, wo bis zu 4 Pfund Phosphor, die eine Oberfläche von 25 Quadratschuh erhalten, bei einer Temperatur von 30—40° C. täglich verarbeitet werden.

Uebrigens ist zu erwähnen, dass man bezüglich der Menge, in welcher der Phosphor unter allen Umständen als Gift wirke, bei weitem noch nicht einig sei, man gibt 1—10 Gran an, führt aber auch Fälle auf, in welchen bis 12 Gran ohne besondere nachtheilige Wirkung verschluckt wurden. Ein Kind von 10 Jahren starb nach 24tägigem Gebrauch einer Phosphorauflösung von 2 Grammen = 27.4 Gran Phosphor in Oliven- oder Bergamottenöl; dagegen unterlag ein 49jähriger, an Bleistolik mit Zittern der Glieder leidender Arbeiter der Phosphorvergiftung, als er eine ätherische Lösung von $\frac{1}{4}$ Gran Phosphor in steigender Dosis bis zu 1 Gran in öliger Emulsion genommen hatte.

Man hat den Tod schon in 4 Stunden eintreten gesehen, häufig aber gehen die Vergifteten an Nachkrankheiten zu Grunde. Auch die Wirkung dieses Giftes unterliegt je nach Umständen verschiedenen Modificationen. Bei vollem Magen kann der Phosphor einige Zeit im Organismus verweilen, ohne besonderen Nachtheil zu veranlassen. Man nimmt an, dass er von dem Speisebrei eingehüllt der Oxydation weniger blossliege und dadurch seinen nachtheiligen Einfluss auszuüben verhindert würde. Die

Stublgänge von den Vergifteten leuchten häufig im Dunkeln, und ihre Haut- und Hantsecretion soll einen knoblauchartigen Geruch verbreiten.

§. 150.

Die pathologischen Veränderungen, welche an den Leichen der Vergifteten gefunden werden, sind Corrosionen und mehr weniger ausgebreitete Erweichung der Magenschleimhaut, Gastroenteritis, an einzelnen Stellen bemerkt man schwarze Flecken oder Streifen, die jenen ähnlich aussehen, welche salpetersaures Silberoxyd auf der Haut verursacht. Die angeätzten Stellen, welche man im Magen öfter antrifft, leitet man von der gebildeten phosphorigen und Phosphorsäure ab; sie dürften eher durch die bei der Oxydation frei gewordene Wärme verursacht werden, denn die Säuren des Phosphors haben keine ätzenden Eigenschaften, wenn man anders unter Aetzung nicht bloss die Lockerung, sondern vorzüglich die Zerstörung des Gewebes versteht.

Bei Beurtheilung der pathologischen Veränderungen, welche nach Phosphorvergiftungen beobachtet werden, ist jedenfalls auch der Umstand in Betracht zu ziehen, dass der käufliche Phosphor sehr häufig arsenhaltig ist. Bei der chemischen Untersuchung muss diese Verunreinigung des Phosphors ausgemittelt werden.

Häufig finden sehr arge Verbrennungen statt, wenn der Phosphor mit der Körperoberfläche in reibende Berührung kommt. Die dadurch gesetzten Brandwunden schmerzen ausserordentlich, und heilen äusserst langsam, oft bleiben chronische Geschwüre zurück. Hat die Verbrennung einen grösseren Theil der Körperoberfläche ergriffen, so endet sie nicht selten tödtlich.

§. 151.

Bei Phosphorvergiftungen fehlen directe Gegenmittel, man kann daher nur dahin wirken, das genommene Gift theilweise durch Brechmittel aus dem Magen zu schaffen, und dessen Oxydation und Resorption durch einhüllende schleimige Getränke möglichst zu verhüten. Die gebildete phosphorige und Phosphorsäure suche man sogleich zu neutralisiren. Soda und Magnesia können dazu verwendet werden. Die Brandwunden müssen gleichfalls mit schwachen alkalischen Lösungen gewaschen werden, um durch Entfernung der Säure den Reiz zu beseitigen, welchen dieselbe veranlasst.

§ 152.

Die chemische Untersuchung hat bei dieser Art von Vergiftungen vor allem wieder darnach zu streben, das Gift in Substanz nachzuweisen. Man bringe zu diesem Zwecke das Untersuchungsobject zuerst unter Wasser und suche nach, ob sich nicht grössere oder kleinere Körnchen vorfinden, die unter warmen Wasser zu einer farblosen wachsartigen Masse zusammenschmelzen. Gestatten es die zu prüfenden Substanzen, so kann man dieselben mit heissem destillirtem Wasser übergiessen und mit Glasstäben unter dem Wasser vorsichtig abstreifen; der sich abscheidende Bodensatz dürfte fast allen Phosphor enthalten, welcher der Substanz beigemischt war. Bringt man darauf ein Probe der festen Substanzen in einen dunkleren Ort auf eine erwärmte Platte, so kann man aus dem Leuchten derselben und aus der Entwicklung eines weissen leuchtenden Rauches bald entnehmen, ob denselben noch Phosphor anhafte. Wäre dieses der Fall, so muss die Substanz mit einem Lösungsmittel behandelt werden, das den Phosphor aufzunehmen vermag; am besten eignet sich hierzu der Schwefelkohlenstoff.

Man bringt die Substanz gehörig verkleinert in ein verschliessbares Gefäss, über-

set sie mit Schwefelkohlenstoff und lässt das Ganze 12 Stunden stehen. Man trennt auf die Flüssigkeit, wenn nöthig, durch Filtriren in einem bedeckten Trich von der festen Masse, und destillirt entweder den abfiltrirten Schwefelkohlenstoff in dem darin gelösten Phosphor aus dem Wasserbade in einer sauerstofffreien Atmosphäre, die man durch Einleiten von Wasserstoff oder von Kohlensäure durch einen Tubus der Retorte vor und während der Destillation herstellen kann, ab; oder man versetzt das Filtrat mit Alcohol im Ueberschusse, wodurch der Phosphor milchig gefällt wird, mittelst eines Scheidetrichters trennt man denselben von der Flüssigkeit, und durch Uebergiessen mit kaltem Wasser, in welchem etwas Kali gelöst ist, (um den noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff oder Schwefel zu lösen) nachfolgendes Erwärmen schmilzt man den isolirten Phosphor in ein Kügelchen zusammen.

Statt die Lösung des Phosphors im Schwefelkohlenstoff mit Alcohol zu fällen, kann man auch die Trennung durch gelindes Erwärmen der Lösung mit weingeistiger Milchsäure vornehmen; ist der Schwefelkohlenstoff von der Kalilösung aufgenommen, gießt man dieselbe von dem abgeschiedenen Phosphor ab, wäscht letzteren mit kaltem Wasser, erwärmt ihn darauf zur vollständigen Reinigung nochmals mit weingeistiger Kalilösung, und wäscht ihn endlich mit kaltem Wasser; um eine zusammenhängende Masse zu erhalten, kann er unter Wasser bis zum Schmelzen erwärmt und dann rasch erkaltet werden.

Bei der Filtration des phosphorhaltigen Schwefelkohlenstoffes muss der Zutritt der Luft verhütet werden, damit nicht eine zu rasche Verdampfung der flüssigen Masse durch den Filter stattfinde. Wäscht man das Filter nicht mit reinem Schwefelkohlenstoff ab, sondern lässt man es an der Luft trocken werden, so findet eine plötzliche Verrennung desselben statt, wenn die Luft ungehindert zutreten konnte.

Unter den verschiedenen Verfahren, den Schwefelkohlenstoff vom Phosphor zu trennen, ist die Destillation in einer sauerstofffreien Atmosphäre den beiden andern vorzuziehen. Alcohol fällt den Phosphor nicht so vollständig, dass er von der Flüssigkeit leicht abgeschieden werden könnte, dieselbe bleibt gewöhnlich milchig; bei der Behandlung mit Kali geht ein Theil Phosphor in Lösung.

Der Bodensatz, welcher sich beim Aufsuchen von Phosphor im Wasser von den analysirenden Stoffen abgesetzt hat, kann, wenn der Phosphor nicht schon durch das Erwärmen des Wassers sich abschied, gleichfalls ganz wie eben angegeben mit Schwefelkohlenstoff behandelt und weiter untersucht werden. Die wässrige Flüssigkeit darf nicht weggegossen werden, denn sie enthält jedenfalls etwas phosphorige oder Phosphorsäure, die bei der auch innerhalb des Organismus stattgehabten Oxydation des Phosphors gebildet wurde. Man bereitet sich daher durch Filtration eine klare Flüssigkeit, die am zweckmässigsten durch Zusatz von etwas Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt wird, einerseits um die organischen Stoffe zu zerstören, andererseits um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln; die Gegenwart der letzteren wird durch die bereits bekannten Reagentien nachgewiesen. Uebrigens muss hierbei bemerkt werden, dass die gefundene Menge Phosphorsäure nicht allein dem oxydirten Phosphor angehört, da phosphorsaure Salze in den meisten Nahrungsmitteln und in allen thierischen Substanzen enthalten sind.

In Fällen, wo es nicht mehr gelingt, den Phosphor in Substanz nachzuweisen, ist es daher wichtig, wenigstens die Gegenwart von phosphoriger Säure nachzuthun. Zu diesem Zwecke kann man versuchen, die wässrige filtrirte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen, (wären Chlormetalle vorhanden, so ist es zweckmässig, bevor man

das Ammoniak zusetzt, das gefällte Chlorsilber, so viel es angeht, von der Flüssigkeit abzugießen), sie fängt in kurzer Zeit an sich zu bräunen und es entsteht ein schwarzer Niederschlag, der mit einem Glasstabe gedrückt Silberglanz annimmt; übersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so erhält man einen stärkeren Niederschlag. Ist neben der phosphorigen Säure eine grössere Menge von Salzsäure vorhanden, so entsteht öfter selbst nach dem Erhitzen beim Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak, in welchem das gebildete Chlorsilber sich auflöst, keine Bräunung oder keine Fällung von metallischem Silber. Fiele also dieser Versuch negativ aus, so müsste bloss aus der grösseren Menge der gefundenen Phosphorsäure als sie gewöhnlich unter den normalen Verhältnissen erhalten wird, ein mehr minder wahrscheinlicher Schluss auf eine stattgefundene Vergiftung gezogen werden.

Anstatt aus den Untersuchungsobjecten den Phosphor mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen, wird von manchen Chemikern Aether als Lösungsmittel benützt. Immer ist eine grössere Menge desselben nöthig, wenn man sicher sein will, den grössten Theil des Phosphors in der Lösung zu erhalten. Aus derselben kann der Aether nach Zusatz von Wasser entweder durch sehr vorsichtiges Verdunsten entfernt werden oder man versetzt den Aether vorsichtig mit Salpetersäure, und wenn die raschere Einwirkung vorüber ist, dampft man im Wasserbade ein; der Rückstand ist ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, er wird auf bekannte Weise geprüft. Die Gefässe, in welchen die Lösung des Phosphors enthalten ist, das Lösungsmittel mochte Aether oder Schwefelkohlenstoff sein, entwickeln, wenn sie ausgeleert werden, weisse Dämpfe und lassen dadurch die Gegenwart des Giftes leicht erkennen.

Für forensische Zwecke weniger beweisend, ist die Methode jener Chemiker, welche die organischen Substanzen mit Salpetersäure oder mit einem andern Oxydationsmittel zu zerstören und gleichzeitig den Phosphor in Phosphorsäure zu verwandeln suchen. Wird die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und darauf mit Alcohol ausgezogen, so kann allerdings die in Lösung übergegangene Phosphorsäure als aus dem Phosphor durch Oxydation erhalten angesehen werden; indessen ist zu beachten, dass bei Gegenwart von Salzen, die mit leichten flüchtigen Säuren gebildet sind, beim Eindampfen eine Zerlegung derselben erfolgt, die freie Phosphorsäure tritt an die Base, während die flüchtige Säure entweicht; man kann also nicht alle aus dem Phosphor erhaltene Säure in der alcoholischen Lösung finden. — Vollkommen verwerflich wäre eine Untersuchung, die ohne einer wenigstens versuchten Trennung der freien Säure von den Salzen ausgeführt würde, die also bloss mit dem einfachen Nachweis sich begnügte, dass in der Flüssigkeit Phosphorsäure zugegen sei. Es müsste wenigstens die sauer reagirende Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt werden, um die anwesenden phosphorsauren Erden vorerst auszufällen, und dann erst wäre die Lösung auf Phosphorsäure zu prüfen.

Als ein höchst rohes und unzuverlässiges Verfahren, eine Phosphorvergiftung auszumitteln, ist jenes zu bezeichnen, wo ohne weitere Cautelen die zerschnittenen Gedärme aus Glasretorten der Destillation unterworfen werden. Es wird hierbei allerdings sich Phosphor verflüchtigen, der aber auf Kosten des im Apparate enthaltenen Sauerstoffes zu Phosphorsäure oder phosphoriger Säure verbrennt, und sich schon im Hals der Retorte, wie auch in der Vorlage ansammelt. Dem Destillate mengen sich jedenfalls bedeutende Mengen von den Destillationsproducten der organischen Stoffe bei, die jede weitere Reaction trüben und unbestimmt erscheinen lassen.

Es wird auch empfohlen, die phosphorige Säure, welche bei der Oxydation des Phosphors innerhalb des Organismus gebildet wurde, bei der Untersuchung durch Destillation von den Beimengungen zu trennen. Diese Methode kann zu keinem grossen

Resultate führen, denn nur die wasserfreie phosphorige Säure ist sublimirbar, die wasserhaltige aber, und nur mit dieser wird es ein Gerichtschemiker zu thun haben, wird beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt, jener entweicht gasförmig, diese bleibt in der Retorte zurück: beide entgehen also dem Chemiker.

Auf die Eigenschaft des Phosphors mit alkalischen Laugen in unterphosphorige Säure und in selbstendzündliches Phosphorwasserstoffgas sich zu verwandeln, stützen einige Chemiker die Methode der Ausmittlung von Phosphor. Sie kochen die Substanz mit Kalilauge in einem Kölbchen (es könnte dazu der Apparat Fig. 11 pag. 84 dienen) und lassen das entweichende Gas in warmes Wasser treten, die sich bei der Berührung mit der Luft entzündenden Gasblasen, so wie der eigenthümliche Geruch des Gases, geben allerdings einen zuverlässigen Beweis für die Anwesenheit des Phosphors, aber um diese Reaction sicher zu erhalten, sind denn doch etwas grössere Mengen Phosphor als ein oder ein paar Grane nöthig; stellt man den Versuch an, so ist wohl zu beachten, dass der Apparat vollkommen luftleer sein müsse, sonst entsteht durch die Entzündung des Gases innerhalb des Apparates eine Verpuffung, die das Gefäss zerschmettert und das Untersuchungsmaterial verdirbt. Man fülle also das Kölbchen oder die Retorte, in der man kocht, ganz voll mit Kalilauge, so dass beim Erwärmen die sich ausdehnende Flüssigkeit die Luft aus dem Gasentbindungsrohre vor sich austreibt, bevor noch Phosphorwasserstoff frei wird. Empfindlicher würde der Versuch, wenn man das frei werdende Gas in eine salpetersaure Silberlösung treten liesse.

Bei Leichen, die längere Zeit an der Luft lagen, oder bereits begraben wurden, wird man weniger Phosphor als phosphorsaures Ammoniak antreffen, dieses geht beim Behandeln der Untersuchungsobjecte mit Wasser in Lösung, während die phosphorsäuren alkalischen Erden in der ammoniakalischen Flüssigkeit nicht gelöst werden, also zurückbleiben. Das phosphorsaure Ammoniak kann durch schwefelsaure Bittererde ausgefällt werden; aus der Menge des Niederschlages lässt sich beurtheilen, ob eine Phosphorvergiftung stattgefunden habe.

Quantitative Bestimmungen sind bei Phosphorverbindungen schon deshalb unzulässig, weil ein Theil des Giftes oxydirt in die Circulation aufgenommen und durch die Secretionsorgane wieder aus dem Organismus geschafft wird; also abgesehen davon, dass der Phosphor als solcher resorbirbar ist, nie die ganze Dosis sich ermitteln lässt.

Kohlensäure und Kohlenoxyd.

§. 158.

Diese beiden Gase werden vorzüglich bei Verbrennungsprocessen entwickelt und wirken eingeathmet tödlich. Werden Gemäcker durch Kohlenfeuer erwärmt, und ist dabei für eine gute Ventilation und insbesondere für den Abzug der gasförmigen Verbrennungsproducte nicht gesorgt, so ist es lebensgefährlich, solche und ähnliche Räume, in denen grössere Mengen Kohlensäure sich anhäufen, zu betreten, oder in denselben zu verweilen.

Wäre durch eine chemische Untersuchung der Beweis zu liefern, dass irgend ein Raum, in welchem ein Mensch seinen Tod fand, oder finden sollte, mit solchen Gasen erfüllt sei, so könnte die Analyse auf folgende Weise vorgenommen werden.

Fig. 13.



Man bringt Fig. 13 eine längere Glas- oder eine Kautschukröhre in den Raum, dessen Luft untersucht werden soll und verbindet dieselbe mit einem Aspirator durch ein System mehrerer, sogleich näher zu beschreibender Apparate. Das Gasleitungsrohr *a* wird mit einem Kugelapparate (oder auch mit einer U-förmig gekrümmten Röhre) *b* luftdicht verbunden, welcher eine concentrirte reine Kalilösung enthält; er dient zur Aufnahme aller in der Luft vorhandenen Kohlensäure, und wird mit einem zweiten Apparate *c* verbunden, der mit Chlorcalcium oder mit in Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt und zum Trocknen des durchströmenden Gases bestimmt ist; von dieser Röhre geht ein gerades, etwas weiteres Rohr *d* ab, es enthält Kupferoxyd und wird seiner ganzen Länge nach in einem sargförmigen Blechofen durch Kohlenfeuer zum Glühen gebracht. Hierdurch wird das Kohlenoxyd, welches in der durchströmenden Luft enthalten ist, zu Kohlensäure verbrannt, welche von einem Kugelapparate *e*, der vom entgegengesetzten Ende der Röhre abgeht und mit Baryt oder in dessen Ermanglung mit Kalkwasser gefüllt ist, aufgenommen wird; dieser Kugelapparat steht mit dem Aspirator *f* in unmittelbarer Verbindung. Die Verbindung der Apparate unter einander, so wie mit der Gasleitungsrohre und dem Aspirator, wird durch Kautschukröhrchen hergestellt. Nach beendeter Operation kann die Kalilauge auf ihren Gehalt an Kohlensäure geprüft werden, das gleichzeitig vorhandene Kohlenoxydgas ist in dem, dem Aspirator nächsten Kugelapparate als Kohlensäure an Baryt oder Kalk gebunden. Wäre dessen Menge sehr beträchtlich gewesen, so würde der anfangs gebildete weisse Niederschlag im Verlaufe der Operation wieder verschwinden, indem sich doppelt kohlensaurer Kalk oder Baryt, der löslich im Wasser ist, bildet. Statt den Apparat mit Barytwasser zu füllen, könnte wohl auch Kalilösung dienen, jedoch wird die Gegenwart der gebildeten Kohlensäure durch ersteres Reagens sogleich sichtbar, während die Kalilösung erst nach Beendigung der Operation auf Kohlensäure geprüft werden müsste. Die im ersten Apparate enthaltene Kohlensäure kann nicht ganz auf Rechnung der durch den Verbrennungsprocess erzeugten Menge gesetzt werden, da die Luft immer diese Säure enthält, und auch während des Respirationsprocesses dieselbe ausgeathmet wird.

Taucht man einen Badeschwamm in Baryt oder Kalkwasser und gibt denselben in den Raum, wo eine grössere Kohlensäuremenge ausgemittelt werden kann, so überzieht er sich bei Gegenwart dieses Gases mit einer weissen Haut, indem die alkalische Erde die Kohlensäure bindet.

Die Vergiftungen mit Kohlendunst lassen sich schon aus den pathologischen Veränderungen an der Leiche mit Bestimmtheit erkennen. Hyperämie des Gehirns,

Ueberfüllung der grösseren venösen Gefässe des rechten Herzens und der Lungen mit flüssigem Blute, und die hochrothe Färbung sämtlicher, insbesondere der blutreichen Organe, der Lungen, Milz u. s. w., werden constant wahrgenommen.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure).

§. 154.

Die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff sind gleichfalls irrespirable, giftige Gase, sie können im feuchten Zustande nie gleichzeitig neben einander vorkommen, weil sie sich gegenseitig unter Wasserbildung und Abscheidung von Schwefel zersetzen. Durch ihren charakteristischen Geruch sind dieselben leicht erkennbar. Die schweflige Säure riecht nach verbranntem Schwefel, der Schwefelwasserstoff nach faulen Eiern. Jene erzeugt sich bei der Verbrennung des Schwefels und schwefelhaltiger Erze, ferner durch Zersetzung der Schwefelsäure (vergl. §. 88). Dieser entsteht bei der Zerlegung mancher Schwefelmetalle durch Säuren, und insbesondere aus schwefelsauren Salzen und schwefelhaltigen, organischen Substanzen durch Fäulnisproceße.

Die schweflige Säure wird von Wasser, noch mehr von Alcohol, aufgelöst, die wässrige Lösung verändert sich an der Luft, indem durch Aufnahme von Sauerstoff sich Schwefelsäure bildet. Die Lösung hat den erstickenden Geruch des Gases, reagirt sauer und bleicht manche Farbstoffe. Mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel, und es entsteht eine schwefelreichere Säure (Pentathionsäure).

Salpetersaures Silberoxyd wird durch schweflige Säure weiss gefällt, der Niederschlag scheidet beim Kochen regulinisches Silber, theils an den Wänden des Gefässes, theils als metallisches Pulver ab.

Die kleinste Spur dieser Säure in wässriger Lösung wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure entdeckt. Es färbt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit gelb, bei grösserer Menge von schwefliger Säure aber braun, und zuletzt fällt braunes Schwefelzinn nieder. Erwärmen befördert die Fällung. Durch Zusatz von einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung wird diese Reaction noch empfindlicher.

Das Schwefelwasserstoffgas brennt an der Luft entzündet mit bläulicher Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Concentrirte Salpetersäure und Chlorgas zersetzen es unter Abscheidung von Schwefel (falls nicht Chlor im Ueberschusse zugegen ist, wo sich dann Chlorschwefel bildet). Wasser nimmt nur 2—3 Volumen von diesem Gase auf, die Lösung riecht wie das Gas und zersetzt sich an der Luft ziemlich rasch.

Man entdeckt dieses Gas am besten dadurch, dass man es mit einer Bleioxydlösung in Berührung bringt, dieselbe färbt sich rasch dunkelbraun bis schwarz, und scheidet ähnlich gefärbtes Schwefelblei als Niederschlag ab.

§. 155.

Mit Ammoniak und Kohlenwasserstoffgas gemengt ist der Schwefelwasserstoff in der sogenannten Kloakenluft enthalten. Ein mit Bleilösung getränkter Papierstreifen färbt sich in dieser Luft schnell braun. Eine genaue Analyse könnte in dem Fig. 13 pag. 112 beschriebenen Apparate vorgenommen werden, nur müsste nach dem Ku-

pferrohr zur Fixirung des aus dem Kohlenwasserstoffgase gebildeten Wassers zuerst ein Chlorcalciumrohr und dann erst der Kaliapparat zunächst vor dem Aspirator eingeschaltet werden. Den Schwefelwasserstoff könnte man vor dem Kupferrohre durch eine Kaltlösung und dann das Ammoniak durch eine Sublimatlösung absorbiren lassen.

Oxalsäure. Kleesäure. Sauerkleeäure. ($C_2 H O_4$).

§. 156.

Diese Säure findet eine beschränkte Anwendung in der Färberei; in dem Arzneischatz hat sie sich nie eine allgemeine Aufnahme zu verschaffen vermocht.

Die Kleesäure bildet Krystalle, welche in warmer Luft einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, und dann zu einer pulverigen Masse zerfallen, sie ist geruchlos, von sehr stark saurem Geschmack, in Wasser und auch in Alcohol löslich, in höherer Temperatur theilweise unzersetzt flüchtig; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie beim Erwärmen in Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Mit den Basen bildet die Kleesäure meist schwerlösliche Salze, und je mehr die Säure in diesen Verbindungen vorherrscht, desto schwerer löslich sind sie.

Die schwer löslichste aller oxalsäuren Verbindungen ist der klee saure Kalk, man kann daher die kleinste Spur dieser Säure in einer neutralen Auflösung durch Kalksalze entdecken. Bei Zusatz eines löslichen Kalksalzes bildet sich nämlich ein weisser Niederschlag, der beim Neutralisiren der Flüssigkeit stärker wird, und sich besonders beim Erwärmen gut absetzt, in Wasser und Essigsäure vollkommen unlöslich ist, in einer grösseren Menge von Salz- oder Salpetersäure aber wieder langsam verschwindet; sind die Säuren sehr verdünnt, so bleibt ein Theil ungelöst. Ueberschüssige Kleesäure, so wie die anderen organischen Säuren lösen die oxalsäure Kalkerde nur sehr wenig auf. Die Oxalsäure ist sogar im Stande aus Gyps lösungen die Kalkerde zu fällen, und durch diese Eigenschaft ist diese Säure von allen anderen, der sehr selten vorkommenden Traubensäure ausgenommen, unterschieden. Der klee saure Kalk ist auch in ammoniakalischen Salzen unlöslich. Blei und Silbersalze werden gleichfalls durch Oxalsäure gefällt, der Niederschlag ist in freier Kleesäure kaum löslich, leichter in Salpetersäure, der Bleiniederschlag auch in Kalilauge.

Gepulverter Braunstein oder Mennig entwickeln mit einer concentrirten Lösung von Kleesäure übergossen nach kurzer Zeit unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Oxalsäure und deren Salze beim Erwärmen, es entweicht Kohlensäure und Kohlenoxydgas, die zurückbleibende Flüssigkeit ist, wenn die Kleesäure vollkommen rein war, ungefärbt; waren andere organische Substanzen, z. B. Weinsäure beigemischt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, und beim längeren Erhitzen entwickelt sich dann schweflige Säure.

Sammelt man das entweichende Gas in einem Glaszylinder über Wasser, das etwas Kalilauge oder Kalkwasser enthält, so lässt sich das Kohlenoxyd von der Kohlensäure getrennt erhalten; zündet man das im Cylinder gesammelte Gas an, so verbrennt es ohne Geruch mit bläulicher Flamme.

Werden die klee sauren Alkalien oder der klee saure Baryt in einer kleinen Glasretorte geglüht, so entweicht aus dem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Halse Kohlenoxydgas, das angezündet mit blauer Flamme brennt; der

lückstand besteht aus kohleisuren Salzen, er ist immer durch etwas ausgeschiedene leihle grau gefärbt.

Die übrigen kleeisuren Salze entwickeln beim Glühen entweder bloss Kohlenisäure oder ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlenisäure, und es bleibt entweder metall oder dessen Oxyd zurück.

Um die Gegenwart der Oxalisäure mit Bestimmtheit nachzuweisen, dient als Reagens Gypsauflösung, und das angegebene Verhalten zu Schwefelsäure.

§. 157.

Die Kleeisäure wirkt auf den thierischen Organismus als ein sehr heftiges Gift; ihre Wirkungsweise ist nicht befriedigend aufgeklärt, man nimmt an, dass sie den itzend betäubenden Giften am nächsten komme. Jedenfalls stehen die Gewebsveränderungen, die sie hervorbringt, in keinem Verhältnisse zur Intensität ihrer Wirkungen. Man bemerkt nicht immer constante Veränderungen an der Leiche, wie sie nach dem Gebrauche anderer Säuren beobachtet werden, zuweilen wird gar keine pathologisch-anatomische Aenderung wahrgenommen; am häufigsten findet man aber, ähnlich wie bei den anderen Säuren, die Schleimhaut des Magens geröthet, angeätzt, gallertartig erweicht, überhaupt desorganisirt, die dünnen Gedärme trifft man in einem mehr oder minder vorgerückten Stadium der Entzündung. Die Kleeisäure hat die besondere Eigenschaft, das leimgebende Gewebe leicht zu lösen, und sich mit demselben zu vereinigen.

Neben den Affectionen in den Unterleibsorganen beobachtet man bei mit Kleeisäure Vergifteten sehr bald höchst bedenkliche Nervensymptome.

Der Tod tritt häufig schon nach einigen Minuten ein. Auf 6 Drachmen des Giftes sah man den Tod schon nach 15 Minuten erfolgen. Auch eine halbe Unze dieser Säure wirkte schon tödtlich. 2 Drachmen bewirken ein mehrere Tage anhaltendes Uebelbefinden. War die Gabe etwas beträchtlich, so ist gewöhnlich der Vergiftete dem Tode verfallen, es sind nur sehr wenige Beispiele bekannt, wo Genesung erfolgte. Selbst augenblickliches Erbrechen des Giftes rettete nicht immer.

§. 158.

Bezüglich der Gegenmittel hält es schwer, wirksame in genügender Menge zu appliciren, meist tritt der Tod früher ein, als Hilfe möglich war. Das beste Gegenmittel ist offenbar die Kalkerde, und zwar in der Form von Kalkwasser oder Kalkmilch, Kreide würde viel zu langsam wirken; Zuckerkalk, wenn er schnell bei der Hand wäre, würde allen übrigen Kalkpräparaten vorzuziehen sein. Da die Kleeisäure sehr rasch absorbirt wird, so muss man eben auch rasch absorbirbare Gegenmittel anwenden. Was sollen unlösliche Präparate, wie Bittererde oder Kreide, helfen? sie neutralisiren sich mit der Säure viel zu langsam. Alkalien als Gegenmittel geben wollen, hiesse das Uebel nicht bekämpfen; denn die oxalisuren Verbindungen mit Kali, und insbesondere mit Ammoniak, sind eben so giftig als die freie Oxalisäure. Ein Brechmittel aus Sulfas Zinci könnte bessere Dienste leisten.

Zufällig könnte eine Vergiftung mit Kleeisäure wegen der Aehnlichkeit der Krysallform durch Verwechslung mit dem Bittersalze geschehen, mit dem schwefelsuren Kali ist es gleichfalls verwechselt worden.

§. 159.

Bei der chemischen Ausmittlung dieses Giftes muss darauf Bedacht genommen werden, dass Kleeisäure in geringer Menge in manchen Nahrungs- und Arznei-

mitteln enthalten sei, so namentlich in allen Oxalis- und Rumexarten (im Sauerampfer), in den Wurzeln der Rhabarber, Saponaria, Tormentilla, Gentiana, Bistorta etc.; ferner in vielen Flechten.

Der Uebergang dieser Säure ins Blut erfolgt sehr rasch. Man hat die Kleesäure im Herzblute von Menschen gefunden, welche keine halbe Stunde mehr nach der geschehenen Vergiftung gelebt haben; auch im Harn findet sie sich unverändert wieder. Dieser Umstand ist zu beachten, denn es ist leicht möglich, dass die chemische Analyse in den ersten Wegen ganz vergeblich nach dem Gifte sucht, indem ein Theil durch Erbrechen und Stuhlgang entleert, der andere Theil ins Blut bereits übergegangen ist.

Um in den erbrochenen Massen und im Mageninhalt die Säure zu entdecken, kocht man diese stark sauer reagirenden Substanzen mit Wasser aus, filtrirt die heisse Lösung und dampft sie dann zur Trockene ein. Aus dem Rückstande wird eine heisse alcoholische Lösung bereitet; bei Anwesenheit von Kleesäure krystallisirt dieselbe schon beim Erkalten, jedenfalls beim gelinden Verdampfen heraus. Sollte die grössere Menge der organischen Substanzen die Krystallisation hindern, so ist es zweckmässig, die organischen Stoffe vorerst mit wenig Galläpfelinctur (die man vorläufig auf einen Gehalt an Kleesäure geprüft hat) zu fällen; die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit neuerdings zu verdampfen und mit sehr concentrirtem Alcohol darauf anzuziehen; die nach dem Verdunsten des Weingeistes gebildeten Krystalle können durch Umkrystallisiren gereinigt und dann mit den angegebenen Reagentien geprüft werden. Wären gleichzeitig oxalsaurer Salze anwesend, so würde man sie in dem vom Weingeiste ungelösten Rückstande finden. Durch Auflösen in Wasser und Füllen der Lösung mit Chlorcalcium liess sich die Oxalsäure davon trennen, der kleesaurer Kalk müsste auf seine charakteristischen Eigenschaften untersucht werden.

Im Falle alkalische Erden als Gegenmittel in Anwendung kommen, bleibt ein grosser Theil oder alle Oxalsäure beim Auskochen der verdächtigen Stoffe mit Wasser als unlöslicher Rückstand. Man sucht denselben von den grösseren organischen Massen durch Waschen derselben mit Wasser zu trennen, und dann von dem specifisch leichteren Stoffen durch vorsichtiges Schlämmen zu reinigen, den abgeschiedenen Bodensatz kann man darauf sammeln und in Salzsäure zu lösen versuchen. Die filtrirte Lösung enthält die oxalsaurer Erde, ist diese Magnesia, so entsteht beim Neutralisiren mit Ammoniak keine Fällung, weil die oxalsaurer Bittererde in ammoniakalischen Salzen löslich ist, man kann daher aus der Lösung die Bittererde durch kohlensaures Kali fällen, das Filtrat zur Krystallisation verdampfen, um oxalsaures Kali zu erhalten, mit welchem die weiteren Reactionen vorgenommen werden können. Bei einer grösseren Menge des erhaltenen Sauerkleesalzes könnte dieses mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, und aus dem kleesaurer Bleioxyd die Säure durch vorsichtigen Zusatz von mässig verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden.

War das Gegenmittel Kalkerde, so ist die Trennung der Säure schwerer auszuführen; man löse in solchen Fällen den Bodensatz in mässig concentrirter Salpetersäure, und erwärme die Lösung gelinde, um eine theilweise Zerstörung der organischen, beigemengten Substanzen zu bewirken; darauf fälle man den oxalsauren Kalk durch Zusatz von Ammoniak und digerire den Niederschlag mit Essigsäure, um die etwa mit gefällttem Phosphate in Lösung zu bringen. Der so gereinigte oxalsaurer Kalk kann dann mit kohlensaurem Kali anhaltend gekocht werden, es bildet sich oxalsaures Kali, während kohlensaurer Kalk niederfällt; aus dem oxalsauren Kali trennt man die Säure, wie oben angegeben, durch essigsaures Bleioxyd.

Die directe Zerlegung des oxalsauren Kalkes in der Flüssigkeit, welche organische

Stoffe beigemischt enthält, mit kohlen saurem Alkali ist bei gerichtlichen Untersuchungen deshalb nicht zulässig, weil sich beim Kochen thierischer Stoffe mit Kali, nach Gay Lussac, Kleesäure bildet, das Resultat würde dadurch getrübt. Gegen die Behandlung der Substanz mit Salpetersäure lässt sich dieser Einwurf aus dem Grunde nicht machen, weil selbst im Falle, es wäre Oxalsäure gebildet worden, dieselbe an Ammoniak gebunden in der Lösung bleibt, und nur der schon vorhandene oxalsäure Kalk beim Zusatz von Ammoniak herausfällt.

§. 160.

Bei Exhumationen können gegen den chemischen Befund manche Bedenken erhoben werden, nicht so sehr deshalb, weil die Kleesäure selbst einer raschen Zersetzung unterläge, was nicht der Fall ist, sondern weil die Oxalsäure als Fäulnisproduct der organischen Stoffe selbst entstehen kann. Die Producte dieses Umsetzungsprocesses sind in ihren Details noch zu wenig bekannt, als dass man Recht hätte, die Möglichkeit der Bildung der Kleesäure während der Fäulnis zu bestreiten; enthält doch die parenchymatöse Flüssigkeit Inosinsäure, die die Elemente der Essigsäure, der Kleesäure und des Harnstoffes enthält, und undenkbar ist es wohl nicht, dass sich diese Säure während des Fäulnisprocesses in die angeführten Bestandtheile spalte. Dieselben Bemerkungen gelten auch für andere Bestandtheile des Thierkörpers.

Essigsäure. $C_2H_4O_2$. Radicalessig.

§. 161.

Findet im verdünnten Zustande als diätetisches Mittel eine sehr allgemeine Anwendung. Die höchst concentrirte Säure wird bloss in chemischen Laboratorien gefunden, sonst kommt sie selten vor. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und Geschmack dar, die bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, und dann bei $+16^\circ$ C. wieder flüssig wird, sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt, ihre Dämpfe brennen angezündet mit blauer Flamme, bei 120° siedet die Säure und verdampft ohne Rückstand. Alcohol nimmt sie unverändert auf.

Die Salze der Essigsäure sind in Wasser und auch in Weingeist auflöslich, nur wenige Salze derselben sind schwer löslich. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in neutralen, Essigsäure enthaltenden Lösungen einen weissen Niederschlag, der in kochend heissem Wasser sich ohne geschwärzt zu werden löst; beim Erkalten krystallisirt das essigsäure Silberoxyd wieder heraus, wenn nicht zu viel Wasser zur Lösung verwendet wurde. Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt dasselbe Verhalten, das essigsäure Quecksilberoxydulsalz ist aber noch schwerer löslich, und wird beim Erhitzen durch ausgeschiedenes Quecksilber graulich gefärbt. Goldlösung wird durch die Essigsäure nicht reducirt. Eisenoxydsalze färben sich nach Zusatz von Essigsäure, wenn die Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak neutralisirt wird, intensiv roth; stärkere Säuren zerstören diese blutrothe Färbung wieder. Uebrigens erzeugt nicht die Essigsäure allein diese rothe Farbe der Eisenoxydlösungen, auch Schwefelcyanverbindungen, meconsäure Salze, sowie die Itaconsäure bringen dieselbe hervor.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus essigsäuren Salzen Essigsäure, welche durch ihren Geruch leicht erkennbar ist. Wird essigsäures Kali mit ar-

seniger Säure trocken in einer Glasröhre erhitzt, so entwickelt sich ein brennbares Gas von äusserst widerwärtigem Geruch (Alkarsin).

Als Erkennungsmittel werden vorzüglich der Geruch der freien Säure, ihre Flüchtigkeit, das Verhalten der Säure zu Eisenoxydlösungen, und ihrer Salze zu Schwefelsäure benützt.

§. 167.

In concentrirtester Form wirkt die Essigsäure ähnlich den übrigen Säuren als Irritans und Causticum, sie bedingt gelatinöse Erweichung des Magens, Geschwülbildung und dann sogar Perforation. Auf der Haut zieht die concentrirte Säure Blasen. Da die Essigsäure mit allen Elementartheilen des Organismus lösliche Verbindungen eingeht, namentlich mit den eiweissartigen Stoffen und ihren Abkömmlingen, so ist es wohl auch begreiflich, dass dieselbe rasch von den Gefässen aufgenommen und im Körper verbreitet wird. Die Essigsäure durchdringt schnell die Schleimschicht des Magens, macht die Schleimhaut desselben weich, und färbt sie wahrscheinlich durch aufgelöste Blutkörperchen braun, die Magenwände scheinen dünner, an den drüsenreichen Theile findet man blutgefüllte Bläschen, man kann Bruchstücke der Drüsen mit dem Messer abstreifen, während an den weisseren, erhabenen Stellen kleine, runde Zellen liegen. Die Muskelhaut bleibt unverändert. Je später der Tod erfolgt, desto ausgebildete Entzündungserscheinungen finden sich.

Bei der Fäulniss der Thierstoffe kann sich essigsäures Ammoniak bilden, ein Umstand, der bei forensischen Untersuchungen wohl zu beachten ist. Der Uebergang dieser Säure in den Harn ist bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Tödlich abgelaufene Vergiftungen mit dieser Säure sind nicht bekannt. Im verdünnten Zustande kann sie allerdings nach anhaltendem Gebrauche die Gesundheit zerrütten, im höchst concentrirten Zustande aber ist sie zu schwer zugänglich, und dabei doch zu wenig verlässlich, als dass sie als Mittel bei Vergiftungen gewählt werden dürfte. Ein Kaffeelöffel Radicalessig, der aus Versehen genommen wurde, brachte augenblicklich grimmigen Schmerz hervor. Durch Anwendung von Emulsion und Magnesia ging die Störung bald vorüber.

§. 168.

Soll die Essigsäure von fremden Beimengungen isolirt dargestellt und nachgewiesen werden, so ist es wohl am zweckmässigsten, sich einen wässerigen Auszug zu bereiten, aus demselben durch Galläpfelfusion die organischen Stoffe, welche mit der Essigsäure theils verbunden, theils gemengt sein könnten, zu fällen und die abfiltrirte Flüssigkeit darauf der Destillation zu unterwerfen. Der Geruch nach Essigsäure wird in dem ersten Destillate gewöhnlich nicht wahrgenommen, weil flüchtige organische Verbindungen mit übergangen, welche den Geruch der Säure maskiren. Sättiget man aber das Destillat mit kohlsaurem Kali, dampft zur Trockene ein, zersetzt den Rückstand mit Schwefelsäure, und destillirt dann von neuem; so wird ein reines Destillat erhalten werden, welches alle angegebenen Reactionen vorzunehmen gestattet.

Bei der etwaigen Gegenwart von alkalischen Basen könnte die Essigsäure neutralisirt worden sein, man fände dann im Rückstande von der ersten Destillation die essigsäuren Salze; um sie besser von den anderen Beimengungen zu trennen, könnte man den Rückstand mit Weingeist ausziehen, den weingeistigen Auszug verdampfen, und den Rückstand nach Zusatz von Schwefelsäure abermals destilliren.

man hüte sich, aus der sauren Reaction des Destillates allein schon auf einen Gehalt an Essigsäure in derselben zu schliessen, denn bei Gegenwart von Chlormetallen hält man jedenfalls auch Salzsäure in der abdestillirten Flüssigkeit.

Wäre die Essigsäure an Ammoniak gebunden, so findet man im ersten Theile des Destillates Ammoniak, und erst gegen das Ende der Operation tritt die Essigsäure auf.

Aus dem Umstande, dass die chemische Untersuchung essigsäure Salze nachgewiesen hat, lässt sich kein vollgiltiger Beweis einer Essigsäurevergiftung ableiten, nur wenn grössere Mengen Essigsäure erhalten worden wären, und der übrige ärztliche Befund mit dem chemischen zusammenstimmte, liesse sich begründeter Verdacht schöpfen. Man vergesse nicht, dass Essig ein diätetisches Mittel sei, das sehr ausgedehnte Anwendung findet, und dass auch Essigsäurepräparate zu arzneilichen Zwecken verordnet werden; zwei Umstände, die bei jeder Begutachtung in Erwägung zu ziehen sind. Andererseits folgte aber auch aus einem total negativen Befunde durchaus nicht, dass keine Vergiftung mit dieser Säure Statt fand; sie konnte theilweise durch Erbrechen und Stuhlgang, u. s. w. entleert worden sein, theils verbreitet sich diese Säure rasch durch die Gewebe und entzieht sich durch grosse Vertheilung der Entleerung. Die Bauchhöhle von mit Essigsäure vergifteten Thieren zeigt häufig schon den Geruch nach dieser Säure.

Weinsteinsäure. $C_4 H_2 O_5$.

§. 164.

Diese Säure bildet grosse luftbeständige Krystalle, die sich in Wasser und auch in Alcohol leicht lösen. Sie reducirt zum Unterschiede von der Essigsäure das zweifach chromsaure Kali sehr bald, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind im neutralen Zustande löslicher als im sauern, die schwer löslichen sauern Verbindungen werden nur durch die stärkeren Mineralsäuren und durch die Kleeensäure aufgelöst; mit allen übrigen Basen bildet die Weinsäure Salze, die im neutralen Zustande schwer- oder unlöslich sind. Die alkalischen Salze dieser Säure bilden mit den übrigen Metalloxyden in Wasser lösliche Doppelsalze.

Atz- und kohlen saure Alkalien bilden mit überschüssiger Weinsäure schwer lösliches saures, weinsaures Kali, auch concentrirtere Lösungen der übrigen Kalisalze werden durch Weinsäure gefällt. Der Niederschlag verschwindet in alkalischen Flüssigkeiten, und nach dem Zusatze stärkerer Säuren. Lösliche Kalksalze werden durch freie Weinsäure erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Versetzt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit Weinsäure und darauf mit einer Kalilösung, so entsteht wohl anfangs ein Niederschlag, der aber in überschüssiger Kallauge löslich ist; wird die Flüssigkeit gekocht, so trübt sie sich durch Fällung von weinsaurer Kalkerde, beim Erkalten aber wird sie wieder klar.

Essigsäures Bleioxyd wird durch Weinsäure gefällt, der Niederschlag ist nicht in Wasser, aber in Ammoniak löslich. Goldlösung wird durch Weinsäure nicht reducirt.

Uebergiesst man die krystallinische Weinsäure oder ein weinsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich die Verbindung nach längerer Zeit ohne Färbung auf, beim Erhitzen aber bräunt sich sogleich die Lösung, und sie wird

unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz gefärbt. Rauchende Schwefelsäure färbt sich unter gleichen Umständen viel langsamer braun.

Wird die Weinsäure und viele ihrer Salze erhitzt, so bräunt sich die geschmolzene Masse, und es entwickeln sich Dämpfe, welche einen dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruch verbreiten. Die alkalischen Salze der Weinsäure zeigen dieses letztere Verhalten nicht.

Für die Weinsäure charakteristische Reagentien sind: Kalisalze, und der eigenthümliche Geruch der Säure beim Erhitzen; auch die Reaction mit Chlorcalcium ist ziemlich entscheidend.

§. 105.

Die Weinsäure kann nur in sehr grossen Gaben gesundheitsschädliche Wirkungen höheren Grades verursachen, die im allgemeinen jenen, welche die Phosphorsäure und die Essigsäure bewirkt, ähnlich sind.

Die Trennung dieser Säure von organischen Beimischungen würde ganz auf dieselbe Art wie die der Kleesäure ausgeführt werden müssen. Aus dem weinsauren Kalk könnte die Säure durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure isolirt erhalten werden.

Citronensäure. $C_6 H_8 O_7$.

§. 106.

Die Wirkungen grosser Gaben dieser Säure auf den menschlichen Organismus sind eben so unvollständig bekannt, wie die der Weinsäure. Es scheint, dass sehr grosse Mengen nöthig sind, um bedenklichere Vergiftungszufälle hervorzubringen.

Die wichtigeren chemischen Eigenschaften dieser Säure sind folgende: Sie bildet je nach ihrem Gehalte an Krystallwasser verschiedene grosse Krystalle, die luftbeständig sind, sehr stark, aber angenehm sauer schmecken, und in Wasser und in Weingeist sich leicht lösen. Das saure chromsaure Kali wird durch diese Säure langsamer als durch die vorige reducirt.

Mit den Alkalien bildet sie lösliche, mit den meisten übrigen Basen schwer lösliche Salze. Diese Säure wird daher unter keinen Umständen von Alkalien gefällt, lösliche Kalksalze dagegen fällen die Citronensäure aus nicht sehr verdünnten neutralen Lösungen, die freie Säure fällt Kalksalze erst wenn sie mit Ammoniak neutralisirt ist; beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag rascher ab. Wird Chlorcalcium mit Citronensäure, und dann mit Kalilauge versetzt, so entsteht eine Fällung, auf welche die Siedhitze nicht ändernd wirkt. Essigsaures Bleioxyd wird durch Citronensäure gefällt, der Niederschlag ist in Ammoniak schwerer löslich, leicht in citronensaurem Ammoniak. Auf Goldlösungen wirkt auch diese Säure nicht reducirend.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus der Citronensäure und ihren Salzen nach einigem Schütteln, und besonders nach dem Erwärmen, ein brennbares Gas, dabei bleibt anfangs die Flüssigkeit ungefärbt, und erst später bei längerem Kochen wird die Lösung braun, endlich schwarz, und entwickelt schweflige Säure. Die rauchende Schwefelsäure wirkt ähnlich, nur langsamer.

Beim Erhitzen schmilzt die Citronensäure, sie bräunt und schwärzt sich, und entwickelt stechend saure Dämpfe, die aber nicht nach gebranntem Zucker riechen.

Die Citronensäure kann von der Weinsäure vorzüglich durch ihr Verhalten zu

Kalilösungen, und zum Chlorcalcium nach Zusatz von Kalilauge unterschieden werden.

Ihre Ausmüttlung aus organischen Stoffen müsste eben so wie die der Kleesäure geschehen.

Cyan. $C_2 N$.

§. 167.

Diese Verbindung des Kohlenstoffes und Stickstoffes, in dem durch die Formel ausgedrückten Verhältnisse, nimmt in doppelter Hinsicht die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch, denn einerseits wirkt das Cyan sowohl für sich, als in allen seinen einfachen, in Wasser löslichen Verbindungen, höchst giftig; anderseits entsteht dasselbe aus den thierischen Elementartheilen unter verschiedenen Umständen, namentlich beim Behandeln derselben mit Aetz- oder kohlensauern Alkalien in höherer Temperatur.

Das Cyan ist bei gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses Gas, von durchdringendem, eigenthümlichem Geruch, das in niederer Temperatur oder unter stärkerem Drucke zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Das Cyangas verbrennt an der Luft entzündet mit schöner intensiver rother Flamme, von Wasser wird es in geringer, von Alcohol in weit größerer Menge absorhirt; die Lösung hat den specifischen Geruch des Gases, hält sich aber nicht lange, am Lichte insbesondere wird sie bald zersetzt und scheidet einen nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften noch immer nicht genügend bekannten braunen Körper, das Paracyan ab; in einer solchen vollständig zersetzten Lösung findet man nicht mehr den eigenthümlichen Geruch, dagegen Harnstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Kleesäure, Blausäure und andere Stoffe. Die Blausäure kann in einer so zersetzten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, die übrigen genannten Säuren durch ihre bereits angeführten Reagentien nachgewiesen werden. Eine unzersetzte Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt (Cyansilber) durch Kalihydrat in Cyankalium und cyansaures Kali verwandelt. Setzt man zur alkalischen Flüssigkeit eine Eisenoxydoxydullösung und darauf überschüssige Salzsäure, so fällt Berlinerblau heraus.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure $C_2 N H$.

§. 168.

Die Blausäure hat für sich keine Anwendung in der Technik gefunden, sie ist aber ein häufig gebrauchtes Arzneimittel, ein Bestandtheil mehrerer Liqueure, z. B. des Persico, Batavia u. s. w., und kann auch in der sogenannten Mandelpomade vorkommen, wenn dieselbe mit blausäurehaltigem Bittermandelöl bereitet wurde. Die Pflanzen aus der natürlichen Familie der Drupaceen, namentlich die Amygdalus- und Prunusarten, sind wegen ihres Gehaltes an Blausäure schon seit lange bekannt. Die bitteren Mandeln, die Kerne der Pflaumen, Kirschen, Apricosen, Pfirsiche, mancher Aepfel, die Blätter des Kirschlorbeerbaumes, des Kirschen- und des Pfirsichbaumes, die Rinde mehrerer Rhamnusarten, die Wurzeln der Bergesche, die Blüten des Schlehdorns u. s. w. geben mit Wasser aufgeweicht und destillirt ein mehr weniger an Blausäure reiches Destillat. Auch in faulen, eiweissartigen Substanzen will man Spuren von Blausäure gefunden haben.

§. 169.

Die Blausäure bildet im reinen Zustande eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, von bedeutendem Bittermandelöl ähnlichen Geruch und brennendem, bitterem, kratzendem Geschmack. Diese Säure siedet schon bei einer Temperatur von 26° , also in der Handwärme, sie verflüchtigt sich ausserordentlich leicht und dehnt die Gase, in welchen sie diffundirt, um das Fünffache ihres Volumens aus. Bei 15° unter Null wird sie krystallinisch. Die wasserfreie Säure röthet sehr schwach das Lackmuspapier, verbrennt bei Zutritt der Luft entzündet mit bläulicher Flamme, zersetzt sich selbst in den bestverschlossenen Gefässen ziemlich rasch und setzt nach einiger Zeit einen braunen Körper ab, den man für Paracyan hält. Im mit Wasser verdünnten Zustande lässt sie sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren, besonders wenn sie vor dem Zutritt des Lichtes geschützt ist; die Lösung riecht schwächer, als die wasserfreie Säure, verliert aber durch die Verdünnung an ihren giftigen Eigenschaften nichts. Die wasserfreie Säure, so wie die nicht zu verdünnte wässrige Lösung derselben, wird durch concentrirte Mineralsäuren, so wie durch Chlorwasser rasch zersetzt; unter der Einwirkung der ersten bildet sich gewöhnlich Ammoniak und Ameisensäure, zwei verhältnissmässig zur Blausäure unschädliche Verbindungen. Chlor und die unterchlorige Säure zersetzen die Blausäure in Kohlensäure und Ammoniak, nebstbei bildet sich bei letzterer auch etwas Chlorcyan. Wasserbegierigere Säuren, so concentrirte Schwefelsäure, zerlegt die aus der Blausäure entstandene Ameisensäure weiter in Wasser und Kohlenoxyd. Oxydierende Substanzen verwandeln die Blausäure bei schwächerer Wirkung in Wasser und Cyangas, bei tiefer eingreifender Wirkung in Wasser, Kohlensäure und Stickstoff.

Die Blausäure löst sich in Wasser und Weingeist leicht auf. Es hält schwer, wasserhaltige Blausäure von constantem Säuregehalt zu bereiten und noch schwerer eine solche Säure aufzubewahren. Nach derselben Methode dargestellte Blausäuren zeigen einen sehr verschiedenen Gehalt des wirksamen Stoffes, und sind auch Blausäuren von gleichem Gehalte dargestellt worden, so zeigen sie doch nach einiger Zeit sehr auffallende Unterschiede, je nachdem die eine Blausäure schneller, die andere langsamer zersetzt wird, worauf vorzüglich die äusseren Umstände Einfluss nehmen. Daher findet man auch im Handel und in den Apotheken Präparate von sehr verschiedenem Gehalte an Blausäure, und vergleichende Analysen haben gelehrt, dass manche officinelle Blausäure schwächer als gut bereitetes Aqua laurocerasi befunden wurde, während eine andere bis 4 Procent wasserfreier Säure enthielt. Es ist wesentlich, dass der Gerichtsarzt diesen Umstand nicht ausser Augen lasse.

§. 170.

Um die Blausäure chemisch nachzuweisen, benützt man ausser dem höchst charakteristischen Geruch noch folgende Reagentien.

1. Salpetersaures Silberoxyd gibt in blausäurehaltigen, sauer oder neutral reagirenden Flüssigkeiten einen weissen, dem frisch gefällten Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag, der sich wie alle übrigen Silbersalze in Ammoniak löst, aber aus dieser Lösung durch Zusatz von überschüssiger Salpetersäure wieder gefällt wird. In kochend heisser concentrirter Salpetersäure ist das Cyansilber gleichfalls löslich. Das Cyansilber gibt beim Glühen das Cyan gasförmig ab; nimmt man diese Operation in einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Cylinderglase vor, so lässt sich das entweichende Cyan anzünden und an der purpurrothen Färbung der Flamme leicht erkennen. Der Rückstand besteht aus regulini-

chem Silber, dem etwas Paracrynsilber beigemischt ist. Dieses Verhalten gestattet das Cyansilber vom Chlorsilber zu unterscheiden, letzteres schmilzt beim Erhitzen unzerlegt zu einer hornartigen Masse zusammen, es ist auch in heisser concentrirter Salpetersäure unlöslich, in der sich das Cyansilber löst.

2. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Blausäure nicht gefällt, sondern zum Theile reducirt, es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, während in der Flüssigkeit Quecksilbercyanid enthalten ist. Auch diese Reaction gestattet die Unterscheidung der Blausäure von der Salzsäure.

3. Eisenoxyduloxylösungen erleiden durch freie Blausäure keine Veränderung; nach Zusatz von reiner Kalilauge erhält man aber, falls reines Eisenoxyd zur Anwendung kam, einen rostbraunen Niederschlag von Eisenoxyd, der in verdünnter Salzsäure sich auflöst; war aber das Reagens ein Eisenoxyduloxysalz, so tritt ein grünblauer Niederschlag auf. Fügt man dem Ganzen etwas überschüssige Salzsäure zu, so geht das gefällte Eisenoxyd oder Eisenoxydul in Lösung und es bleibt nur ein blauer Niederschlag, Berlinerblau, ungelöst zurück, der die Gegenwart der Blausäure in der untersuchten Flüssigkeit nachweist. Hat man zu viel des Reagens zugesetzt, so bleibt der Niederschlag bläulichgrün oder ganz grün gefärbt, jedenfalls aber in verdünnter Salzsäure ungelöst. In dieser Säure lösliche Niederschläge enthalten keine Cyanverbindung, selbst wenn sie eine blaue oder grüne Färbung zeigen. Diese Reaction ist ebenso verlässlich als empfindlich, denn der blaue Niederschlag kann nur unter Mitwirkung von Cyan sich bilden und mit keinem andern verwechselt werden. Für die Empfindlichkeit der Reaction ist es immer zweckmässig, eine Eisenoxydullösung anzuwenden, die einen Gehalt von Eisenoxyd enthält; für das Gelingen derselben aber ist es wesentlich nöthig, dass der angegebene Gang eingehalten, zuerst das Alkali und darauf die Säure zugesetzt werde.

4. Eine so geringe Menge von Blausäure, dass deren Gegenwart nicht mehr mit Sicherheit durch Eisenoxyduloxylösungen erkannt werden kann, lässt sich dadurch entdecken, dass man die wässrige Lösung der Blausäure mit wenig gelbem Schwefelammonium versetzt und sehr gelinde, bis die Flüssigkeit farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium entfernt worden ist, erwärmt; es hat sich Schwefelcyanammonium gebildet, das mit einigen Tropfen Eisenoxydauflösung versetzt, die ganze Flüssigkeit blutroth färbt. Ueberschüssiges Schwefelammonium würde das zugesetzte Eisenoxydsalz als Schwefel-eisen fällen und dadurch die Reaction undeutlich machen; es ist also eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Reaction, dass die Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Schwefelammonium befreit werde und also vollkommen farblos sei. Geringe Mengen freier Säuren verändern die blutrothe Farbe der Flüssigkeit nicht, ein grösserer Zusatz von Säure aber macht die Farbe heller. Salpetersäure zerstört die Färbung ganz und sie erscheint selbst nach Zusatz von Eisenoxydlösung nicht mehr wieder; Ammoniak entfärbt die rothe Flüssigkeit sogleich, indem es aus derselben Eisenoxydhydrat fällt. Reducirende Substanzen, so z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure (nur in der Wärme), Zinnchlorür, Eisenfeile machen die rothe Farbe verschwinden, indem sie das Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandeln.

§. 171.

Die Blausäure vereinigt sich mit den Metalloxyden und bildet sogenannte blausaure Salze — Cyanmetalle — welche von einander oft ausserordentlich verschieden sind.

Die alkalischen Cyanmetalle, die sich durch Vermischen von Alkalihydrat mit Blausäure auf nassem Wege darstellen lassen (aus kohlensauren Alkalien wird die Kohlensäure durch die Blausäure nicht ausgetrieben), reagiren alkalisch, zersetzen sich bei Zutritt der Luft, indem schon die Kohlensäure der letzteren die Blausäure abscheidet und die Cyanverbindungen sich in kohlensaure Salze verwandeln; bei Abschluss der Luft gekocht, verwandeln sie sich unter Entbindung von Ammoniak in ameisensaures Alkali. Selbst schwache Säuren entwickeln an ihnen Blausäure.

Die Cyanverbindungen der schweren Metalle sind fast alle (das Quecksilbercyanid ausgenommen) in Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Säuren unlöslich, einige derselben entwickeln bei Zusatz stärkerer Säuren Blausäure, so das Cyanblei und das Cyanzink, andere geben nur auf Zusatz von Wasserstoffsäuren, aber nicht bei Behandlung mit Sauerstoffsäuren, Cyanwasserstoff ab, so z. B. das Cyansilber und das Cyanquecksilber. Die Cyanüre der schweren Metalle lösen sich in den alkalischen Cyanmetallen auf, indem sie mit ihnen Doppelsalze bilden. Wird daher ein Salz eines schweren Metalloxydes mit einer Auflösung des Cyankaliums versetzt, so entsteht allerdings ein Niederschlag, der aber im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel wieder verschwindet, indem sich eine Cyandoppelverbindung bildete.

Diese Doppelverbindungen der Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle lassen sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren in zwei Abtheilungen bringen.

Die Doppelcyanüre der ersten Abtheilung behalten in allen ihren Verbindungen die giftigen Wirkungen der Blausäure, denn sie erleiden alle durch verdünnte Säuren eine Zersetzung; das Alkalicyanür entwickelt Blausäure, indem es in ein Salz der zugesetzten Säure sich verwandelt; das schwere Metallcyanür fällt in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich nieder.

Die Doppelcyanüre der zweiten Classe werden wohl auch durch verdünnte Säuren zersetzt, aber die entbundene Blausäure vereinigt sich mit dem schweren Metallcyanür zu einer sauern, auflöselichen Verbindung, aus welcher erst bei einer viel höheren Temperatur die Blausäure unvollständig verflüchtigt wird; in den Auflösungen der Doppelcyanüre dieser Classe entstehen daher auch durch Säuren keine Niederschläge, und da sie auch keine freie Blausäure enthalten oder bei niedriger Temperatur abgeben, so wirken sie auch nicht giftig, selbst wenn sie in grösseren Mengen genommen werden.

In dieser Classe von Verbindungen hat übrigens nicht bloss das Cyan seine giftigen Eigenschaften verloren, sondern es kann auch in denselben das schwere Metall nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Die bestbekanntesten Verbindungen dieser Art sind die Doppelcyanüre des Eisens mit Kalium, welche unter dem Namen gelbes und rothes Blutlaugensalz im Handel vorkommen, und das Material zur Darstellung aller chemischen Cyanpräparate liefern. Das gelbe Blutlaugensalz entspricht der Eisenoxydul-, das rothe der Eisenoxydverbindung; ihre chemischen Benennungen sind Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, oder Ferrocyankalium und Ferridcyankalium. Ausser den Cyanverbindungen des Eisens gehören noch in diese Classe die Cyanüre und Cyanide des Mangans, Chroms, Kobalts, Urans, Platins und des Iridiums.

Sollen in diesen Doppelverbindungen die Metalle nachgewiesen werden, so muss man sie entweder lange Zeit heftig an der Luft glühen, oder mit Königswasser oder

mit sehr concentrirter Salpetersäure anhaltend kochen, bis die Cyanverbindungen vollkommen zerstört sind.

Die Auflösung des Blutlaugensalzes hat besonders in früherer Zeit eine sehr ausgedehnte Anwendung als Reagens auf die übrigen Metalle, mit welchen sie gefärbte Verbindungen bildet, gefunden; da aber diese Auflösungen durch verdünnte Säuren schon in der Kälte und noch rascher beim Erhitzen bei Zutritt der Luft sich etwas zersetzen und durch Bildung von Berlinerblau etc. geringe blaue oder grüne Niederschläge erzeugen können, wodurch die eigentlichen Fällungen eine andere Färbung erhalten, so zieht man in neuerer Zeit das Blutlaugensalz als Reagens weniger und zumeist nur zur Entdeckung des Eisens und Kupfers in Gebrauch. Bei gerichtlichen Untersuchungen soll dasselbe immer nur mit besonderer Vorsicht angewendet werden.

§. 173.

Unter den Reagentien, welche zur Entdeckung der Blausäure in Anwendung kommen, hat nebst dem charakteristischen Geruch, der übrigens auch dem reinen Bittermandelöl zukommt, vorzüglich das Eisensalz den grössten positiven Werth; nur blausäurehaltige Flüssigkeiten oder, was auf dasselbe hinausläuft, Cyanmetalle können mit Eisensalzen einen blauen Niederschlag — Berlinerblau — bilden.

Das salpetersaure Silberoxyd ist ein sehr empfindliches Reagens, es ist aber nur als negatives Zeichen von grossem Werthe; wenn nämlich kein Niederschlag mit demselben entsteht, kann keine Blausäure in der Probenflüssigkeit enthalten sein, bei Entstehung eines Niederschlages aber ist noch keineswegs die Anwesenheit von Blausäure erwiesen, denn Silbersalze werden durch sehr viele Substanzen und durch Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen selbst aus sauern Flüssigkeiten weiss gefällt. Es ist also erst zu beweisen, dass dieser Niederschlag Cyan enthalte; wird er getrocknet (feuchtes Cyansilber gibt kein brennbares Gas) in einem zu einer engen Spitze ausgezogenen Eprovette geglüht und entweicht dabei ein Gas, das mit schön rother Flamme brennt, dann ist Cyan auch durch dieses Reagens unzweifelhaft nachgewiesen.

Bei der Reaction mit Schwefelammonium und einer Eisenoxydlösung muss vor allem Gewissheit vorhanden sein, dass keine Essigsäure, keine Ameisensäure, keine Meconsäure zugegen sei, denn auch diese Säuren färben Eisenoxydsalze roth. Zweckmässig prüft man daher eine Probe der Flüssigkeit vor der Behandlung mit einer Eisenoxydlösung, um zu sehen, ob eine rothe Färbung auftritt; wäre dieses der Fall, so müsste man auf diese Reaction verzichten, oder vorerst die genannten Säuren zu entfernen suchen, was, wenn es durch Destillation nicht gelingt, eine etwas umständliche Arbeit wäre.

Man hat auch das essigsäure Kupferoxyd zur Prüfung auf Blausäure empfohlen, es bildet sich in blausäurehaltigen, mit Kali neutralisirten Flüssigkeiten durch dieses Reagens eine schmutzig grüngelbe Fällung von Kupfercyanid, der Niederschlag wird aber bald unter Freiwerden von Cyan weiss, indem das Kupfercyanid in Kupfercyanür sich verwandelt. Eine grössere Menge Salzsäure, so wie überschüssiges Kupfersalz löst die Fällung wieder auf. Dieses Reagens kann in der Hand eines minder geübten Chemikers sehr leicht zu falschen Resultaten führen, denn ist zu wenig Kali oder zu viel Kupferlösung vorhanden, so erscheint der Niederschlag nicht, und setzt man, um die Umwandlung des Cyanids in Cyanür zu befördern, etwas mehr als dienlich ist, Salzsäure zu, so verschwindet der gebildete Niederschlag.

§. 173.

Die Blausäure ist ein auf alle Thierclassen mächtig und schnell wirkendes Gift. Die Intensität ihrer Wirkung wird indess je nach dem Concentrationsgrade sehr verschieden ausfallen. Die concentrirteste, also wasserfreie Blausäure tödtet in etwas beträchtlicher Gabe schon nach wenigen Secunden, ja das blossе Einathmen ihres Dampfes (die reine Blausäure siedet noch unter der Temperatur der Körperwärme) kann die heftigsten Vergiftungszufälle hervorbringen. Indessen ist diese Blausäure nur in chemischen Laboratorien zu finden.

Die Blausäure der Apotheken enthält in 100 Theilen nur wenige Procente der wasserfreien Säure; und zwar sind nach der österreichischen, badischen und holländischen Pharmacopöe $2\frac{1}{2}$, nach der bayerischen 4, nach der hessischen 18—20, nach der Londoner und Dubliner 2— $2\frac{1}{2}$, nach der hannoveranischen, hamburgischen und neuesten preussischen 1, nach der sächsischen $1\frac{3}{10}$, nach der schleswig-holsteinischen 3, nach der pariser Pharmacopöe 12 Procente wasserfreie Blausäure in dem officinellen Präparate enthalten.

Man sieht hieraus, dass dieselbe Dosis Blausäure, welche nach der einen Pharmacopöe dargestellt, kaum eine bemerkbare Wirkung hervorbringen wird, nach einer anderen bereitet, den Tod zur Folge haben kann. Ueberdiess muss noch bemerkt werden, dass die Blausäure nach derselben Vorschrift dargestellt, nicht immer denselben Concentrationsgrad zeigt, da hierauf die Art der Aufbewahrung einen bedeutenden Einfluss übt. Man wird wenige Apotheken finden, deren Blausäuren von gleicher Stärke sind, denn selbst wenn die Präparate frisch bereitet dieselbe Blausäuremenge enthielten, so würden sie doch je nach den verschiedenen Ortsverhältnissen, unter welchen sie aufbewahrt werden, in Folge einer ungleich schnelleren Zersetzung, die selbst in den bestverwahrten Gefässen nicht zu verhüten ist, nach einiger Zeit einen verschiedenen Blausäuregehalt nachweisen lassen.

Je nach den von einzelnen Chemikern empfohlenen Bereitungsmethoden erhält die Blausäure auch verschiedene Epitheta, die Scheele'sche Blausäure enthält 19 Procent, von nahe gleicher Stärke ist die Ittnersche, die Vauquelin'sche enthält $2\frac{1}{2}$ bis 3.3 pCt. Nach diesen Angaben dürfte es wohl kaum mehr befremden, dass bezüglich der Menge und der Zeit, innerhalb welcher dieses Gift seine tödtliche Wirkung entfaltet, sehr verschiedene Beobachtungen vorliegen. Unter 7 Epileptischen, welche durch einen Irrthum blausäurehaltigen Syrup als Arzneimittel erhielten, in dessen Dosis 19 Gran Blausäure enthalten waren, starb der eine schon nach 15—20 Minuten, der letzte lebt drei Viertelstunden. 40 Tropfen reiner (?) Säure tödteten nach 5 Minuten. Auf 20 Gran Vauquelin'scher Blausäure erfolgte der Tod nach 30, auf eine halbe Unze Scheele'scher Säure nach 5, auf $\frac{1}{2}$ Unze Blausäure nach 10 Minuten. Weitere Fälle von tödtlich endenden Vergiftungen sind bekannt mit Gaben von $\frac{3}{2}$, von 5 Drachmen, von 1 Unze, von einem Theelöffel voll, von 2 Unzen österreichischer Blausäure. Ein Pferd, dem in eine Schnittwunde nahe am Hufe des einen Vorderfusses wasserfreie Blausäure applicirt wurde, stürzte nach 40 Secunden todt zu Boden. Als unbedingte tödtliche Gabe der Blausäure wird 1 oder $1\frac{1}{2}$ Gran angenommen.

Wie Unrecht man habe, von der blitzschnellen Wirkung dieses Giftes zu reden, möge daraus entnommen werden, dass auf eine Gabe von 2 Drachmen verdünnter Säure nach 2, auf eine Dosis von $1\frac{1}{2}$ Drachme erst nach 12 Minuten die Wirkungen dieses Giftes eintraten. Richtiger ist die Beobachtung, dass, wenn der Vergiftete eine Stunde überlebt, er gewöhnlich wieder gesund wird.

Noch mögen zwei specielle Fälle von Blausäurevergiftung hier angeführt werden, da sie für den Gerichtschemiker höchst beachtenswerthe Winke enthalten. Das Contrastirende in beiden Fällen hebt die Schwierigkeiten besonders hervor, mit welchen forensische Gutachten bei Blausäurevergiftungen zu kämpfen haben.

In einem Gasthofs wurde eines Morgens ein Handlungsreisender todt gefunden. Als der herbeigerufene Arzt erschien, mochten 10—11 Stunden nach dem Tode verflossen sein. Der Verstorbene lag auf die linke Seite geneigt, mit über die Brust gekreuzten Armen, die Hände waren nicht geschlossen, überhaupt gar keine Anzeigen von Convulsionen, die etwa dem Tode vorausgegangen wären, vorhanden. Das eine Knie war leicht gebogen, die Füsse, so wie der Unterleib noch warm, die Gesichtszüge schienen natürlich, ohne die geringsten Spuren von vorausgegangener geistiger oder psychischer Aufregung, die Augen waren offen, von eigenthümlichem Glanze, die Lippen purpurfarben zurückgezogen; aus dem Munde war kein Geruch nach Blausäure bemerklich. Die Betttücher waren bis zu den Schultern gezogen, kurz nichts liess schliessen, dass der Tod unter Schmerzen erfolgt sei. Auf dem Nachttische fand man eine mit dem Stöpsel verschlossene Phiole, in welcher der Arzt Blausäure gemischt mit Citronenöl (?) vermuthete, sie enthielt noch einen kleinen Rest der Flüssigkeit. Im Bette fand man Fäcalmaterien und Urin. Bei der Section enthielt der Magen eine halbe Pinte einer klebrigen Flüssigkeit von starkem Geruch nach Blausäure. Die chemische Untersuchung wurde erst 12 Tage nach dem Tode vorgenommen, konnte also kein positives Resultat geben. Auffallend ist es, dass nach einer so grossen Quantität des Giftes der Tod so langsam erfolgte, dass der Vergiftete Zeit fand, die Phiole zu schliessen, sich bequem zurecht zu legen und selbst noch die Betttücher über sich zu ziehen.

Ein bankrotter Kaufmann verlangte in einer Apotheke Scheele'sche Blausäure. Der Lehrling reichte ihm die geöffnete Flasche zum Riechen hin. Der sehr aufgeregte Mann ergriff heftig das Glas und übergoss bei seiner convulsivischen Bewegung sich mit dem Inhalte den Rockärmel, wahrscheinlich spritzte ihm davon auch in das Gesicht. Der Apotheker suchte ihm das Glas sogleich zu entziehen, der Kaufmann ergriff darauf die Flucht und eilte in ein nahestehendes Bäckerhaus, wo er sich auf einen Stuhl warf. Bald darauf starb er; der herbeigerufene Chirurg applicirte noch früher die Magenpumpe und gab Ammoniak. Der Magen enthielt keine Blausäure.

Jedoch nicht bloss bei innerem Gebrauche wirkt die Blausäure tödtlich, sondern auch bei äusserer Anwendung, wenn das Gift auf eine wunde Hautstelle applicirt wird. Der Apotheker Scharinger starb an der Blausäurevergiftung, indem er eine geringe Menge der concentrirten Säure durch Versehen auf seinen entblösten Arm verschüttete, wahrscheinlich mehr in Folge des eingeathmeten Dampfes, als in Folge der Resorption des Giftes. In alcoholischer oder ätherischer Lösung soll die Blausäure noch heftiger als in wässriger wirken. Jüngere und insbesondere nervöse Individuen unterliegen der tödtlichen Wirkung viel schneller.

§. 174.

Bei der Schwierigkeit eine Blausäurevergiftung durch chemische Analyse zu constatiren, hat man vorzüglich auf die Symptome, unter welchen sich dieselbe äussert, einen Werth gelegt. Es ist aber sehr gewagt, aus den Symptomen allein den Beweis einer Blausäurevergiftung führen zu wollen, wie sich aus den beiden Fällen, die eben deshalb hier erzählt wurden, ergibt. Man gibt an, dass bitterer Geschmack, ein kratzendes Gefühl im Schlunde, Verdunklung der Sinne,

Athemnoth, Muskelschwäche, kleiner, unregelmässiger, fadenförmiger Puls, Zuckungen oder Streckkrämpfe, insbesondere Opisthotonus die häufigsten Symptome bei dieser Art von Vergiftungen sind. Oefter fehlen aber alle Convulsionen und es tritt sogleich ein comatöser Zustand ein, der höchstens von leisen Zuckungen unterbrochen wird.

§. 175.

Auch die Gewebsveränderungen, welche nach dem Tode gefunden werden, bieten nichts Charakteristisches oder Constantes, wie es wohl von einem Gifte zu erwarten ist, das gewöhnlich schon in der Zeit von weniger als einer Stunde sein Opfer fordert. Hyperämie des Gehirns und der Lungen, Ueberfüllung des rechten Herzens mit flüssigem, fibrinarmen Blut, wenn der Tod langsamer erfolgt, Injection der Gefässe, der Mucosa des Magens und Dünndarms, sind die keineswegs charakteristischen Veränderungen, welche der anatomische Befund nachweist. Die Hyperämie des Gehirns ist keineswegs eine pathologische Veränderung, die bei Blausäurevergiftungen allein vorkäme, man trifft sie auch bei Strychninvergiftungen und man muss sich sehr hüten, eine Blausäurevergiftung zu diagnosticiren, wo vielleicht eine bloss Apoplexie vorhanden war. Mehrere Theile des Körpers, besonders das Herzblut, das Gehirn und das Rückenmark riechen zuweilen nach bitteren Mandeln. Auf den eigenthümlichen Glanz der Augen ist kein Gewicht zu legen, denn er fehlt häufig und kommt auch bei anderen Intoxicationen vor, z. B. bei der Vergiftung mit Kohlendampf. Die Muskeln von Thieren, die mit concentrirter Blausäure getödtet wurden, sollen nach Magendie gegen die Einwirkung des Galvanismus nicht reagiren, bei Anwendung von verdünnter Säure findet diese Erscheinung nie statt.

Aus dem langsamer oder schneller eintretenden Fäulnissprocess an Leichen lassen sich durchaus keine Anhaltspunkte für die Ermittlung einer Blausäurevergiftung gewinnen; denn bald schreitet die Fäulniss schon kurze Zeit nach dem Tode rasch vorwärts, bald erhalten sich die Leichen längere Zeit, ohne in Fäulniss überzugehen.

§. 176.

Unter den Gegenmitteln, welche bei dem deletärsten aller Gifte noch am ehesten Rettung bringen können, steht das Chlor oben an. Chlorwasser oder in Ermanglung dessen Bleichflüssigkeit, der zur rascheren Entbindung der unterchlorigen Säure etwas Salzsäure zugesetzt werden kann, und auch das Einathmen von chlorhältiger Luft zersetzt die Blausäure und hebt damit ihre deletären Wirkungen auf. Zur Bethätigung des deprimirten Nervensystems ist es aber zweckmässig, noch Reizmittel anzuwenden, das Riechen zu Salmiakgeist oder zu Spiritus cornu cervi (kohlensaures Ammoniak) und eiskalte Begiessungen sind diejenigen Mittel, welche, wenn überhaupt noch Hilfe möglich, dieselbe schaffen können. Diese Antidote müssen aber vereinte Anwendung finden, einzeln gebraucht werden sie meist erfolglos sein. Es ist allerdings das wichtigste, das Gift zu zerstören, was nur das Chlor und dessen Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen schnell vermögen, aber die bereits gesetzte Wirkung kann das Chlor weniger beseitigen und nicht erfolgreich genug bekämpfen, dazu dient das Ammoniak als flüchtiges Reizmittel und das kalte Wasser, das gleichfalls momentan das gesammte Nervensystem mächtig erregt.

Das Ammoniak für sich vermag die Blausäure weder in eine minder giftige Verbindung zu verwandeln, noch dieselbe zu zerstören, und kann daher nicht als

wahres Gegenmittel gelten, was dagegen vom starken Chlorwasser und noch mehr von der Bleichflüssigkeit gilt, da beide die Blausäure rasch in Ameisensäure oder in Kohlensäure und Kohlenoxyd und Ammoniak zersetzen. Bei der Anwendung dieser beiden Mittel darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass sie in grösserer Gabe selbst Gifte werden, man halte daher Mass und Ziel, und wäre durch die chlorhaltige Flüssigkeit dem Patienten etwas stärker zugesetzt worden, so helfe man mit wenigen Tropfen von *Liquor ammonii anisatus* oder *vinosus* nach.

Kaffeeatguss und Terpentinöl wurden gleichfalls bei Blausäurevergiftungen als Gegenmittel empfohlen. Sie sind ganz wirkungslos. Ob ein breiiges Gemenge von Eisenoxyduloxydhydrat und Magnesia als Antidot dem Chlor vorzuziehen sei, müsste jedenfalls erst durch weitere Versuche ermittelt werden.

S. 177.

Der Beweis für das Vorhandensein einer Blausäurevergiftung findet in vielen Fällen in den Ergebnissen der chemischen Untersuchung eine nur unsichere Stütze, denn einerseits zeichnet sich dieses Gift durch eine sehr leichte Zersetzbarkeit aus, so dass man nur bei der Analyse ganz frischer Substanzen die Blausäure noch unzersetzt finden kann; andererseits lässt sich dem Bedenken nicht alle Begründung bestreiten, welches das Resultat der chemischen Untersuchung in so ferne als nichts beweisend in Frage stellt, als erst auszumitteln wäre, ob die gefundene Blausäure wirklich als Gift in den Organismus eingebracht, und nicht spontan in demselben durch irgend einen pathologischen oder Fäulnissprocess entstanden ist, oder etwa gar als Product der chemischen Operationen hervorging.

Versuchen zu Folge kann man allerdings annehmen, dass in unbeerdigten Leichen nach 3 Tagen und bei bald nach dem Tode beerdigten Leichen nach 8 Tagen die Blausäure gewöhnlich nicht mehr nachzuweisen ist; dieser Erfahrungssatz steht aber nicht so fest, dass man auf denselben hin die Ausmittlung einer Blausäurevergiftung unter den eben bezeichneten Verhältnissen unterlassen dürfte, denn es sind einige Fälle bekannt, wo auch noch in späterer Zeit, und zwar 7, ja 12 Tage nach dem Tode die angestellte chemische Analyse noch zu einem positiven Resultate gelangte.

Mehr Gewicht muss dem anderen Bedenken eingeräumt werden, dass nämlich aus der dargestellten Blausäure noch nicht auf eine Vergiftung durch dieselbe geschlossen werden könne; denn Brugnatelli hat in dem Urin Wassersüchtiger und Goldedy Dohns in der Exsudatflüssigkeit, welche bei der Paracentese des Unterleibes entleert wurde, Blausäure nachgewiesen. Schwefelblausäure ist ferner ein normaler Bestandtheil des menschlichen Speichels; der Schweiss mancher Menschen, und zwar insbesondere der in den Achselhöhlen und an den Geschlechtstheilen riecht zuweilen stark nach Blausäure. Theoretisch lässt sich die Möglichkeit, dass dieses Gift unter bestimmten Verhältnissen im Organismus entstehen könne, um so weniger bestreiten, als die allgemeinsten Bestandtheile der verschiedenen Excreta, namentlich der Harnstoff, die Harnsäure, das Hypoxanthin und das sehr selten vorkommende Xanthin, durchweg Cyanverbindungen sind. Auch die Ameisensäure, als deren Nitril die Blausäure (Ammoniakverbindung, deren Wasserstoff in der Form von Wasser eliminiert wurde) anzusehen ist, tritt als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct organischer Stoffe auf. Momente genug, welche die Entstehung der Blausäure unter manchen pathologischen Verhältnissen nicht völlig unwahrscheinlich machen. Die Blausäure ist eine Verbindung, die sich durch ihre Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit den Reagentien des Chemikers sehr leicht entziehen kann, und man hat bisher diese Substanz bei der Analyse von den

pathologischen Erzeugnissen des thierischen Organismus noch viel zu wenig aufgesucht oder beachtet, als dass sich mit aller Gewissheit behaupten liesse, die Blausäure werde nie und unter keinen Umständen spontan im Organismus erzeugt.

Eben so ist es bei weitem nicht mit aller Bestimmtheit festgestellt, dass sich in gewissen Perioden der Fäulniss keine Blausäure bilden könne; hat man doch diese Säure zuweilen im faulen Käse gefunden (wenn nicht etwa der Geruch nach Bittermandelöl, das ein constantes Zersetzungsproduct eiweissartiger Körper ist, für Blausäuregeruch genommen wurde). So lange also nicht bestimmtere Erfahrungen vorliegen, ist es in zweifelhaften Fällen immer gerechtfertigt, diesem Bedenken nicht alle Geltung zu versagen.

Leichter lässt sich das letzt hervorgehobene Bedenken, dass die Blausäure während der chemischen Analyse selbst erst gebildet werden konnte, beseitigen. Man weiss bestimmt, dass eiweissartige Substanzen; und solche sind die thierischen Gewebe, bei jenen Behandlungsweisen, die angewendet werden, um die Blausäure von den fremdartigen Beimengungen zu trennen, in der Regel keine Bildung dieser Säure veranlassen; man hat also volles Recht, die gefundene als Educt und nicht als Product zu betrachten.

Mit apodictischer Gewissheit kann man behaupten, dass die chemische Ausmittlung einer Blausäurevergiftung unmöglich ein positives Resultat haben könnte, wenn der Vergiftete Chlorwasser oder Bleichflüssigkeit als Gegenmittel erhalten hat; ferner wenn der Tod in Folge der Einathmung von Blausäuredampf erfolgte. Sind die Ueberreste des Giftes nicht auf andere Art für die Untersuchung aufgefunden worden, aus dem Leichname ist dasselbe nicht mehr zu gewinnen.

§. 176.

Ergibt sich aus dem eben Angeführten, wie schwierig der chemische Beweis für eine Blausäurevergiftung herzustellen ist, so darf man denn doch nicht so weit gehen und behaupten, dass sich überhaupt eine derartige Vergiftung durch die Sachverständigen nicht constatiren lasse. Schon der negative chemische Befund, der bei vielen Ausmittlungen von Blausäurevergiftungen erhalten wurde, ist ein Beweis, dass dieses Gift unter den gewöhnlichsten Verhältnissen in den Bestandtheilen des menschlichen Körpers, welche am häufigsten Gegenstand der chemischen Analyse sind, sich nicht vorfinde; wenn also Blausäure im Körper aufgefunden wurde, so kann man mit viel mehr Wahrscheinlichkeit annehmen, sie sei von aussen in den Organismus gelangt, als sie sei spontan in demselben entstanden. Uebrigens sind auch Taylor's Versuche, ob durch freiwillige Zersetzung organischer Stoffe und insbesondere der thierischen Flüssigkeiten Blausäure entstehen könne, durchaus negativ ausgefallen. Wenn auch diese Versuche die angeregten Fragen nicht vollkommen lösen, weil die Zersetzungsprocesse, die unter bestimmten und bei weitem nicht genauer bekannten Umständen während des Lebens Statt finden, sich nicht beliebig in Kolben und Retorten wiederholen lassen, so nehmen sie doch jenen Bedenken ihre wichtigere Bedeutung, die über die mögliche Entstehungsweise dieses Giftes während des Verwesungsprocesses erhoben worden sind.

§. 177.

Um die Blausäure in Substanzen zu entdecken, verfähre man auf folgende Art: Ist das Untersuchungsobject eine klare, wässerige oder weingeistige Flüssigkeit, so kann sie directe mit den Reagentien auf Blausäure, namentlich

mit Eisenoxyduloxydlösungen, mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Schwefelammonium und Eisenoxydlösung geprüft werden. Hierbei ist aber wohl zu beachten, dass manche organische Substanzen die Reactionen der Blausäure modificiren, wenn sie gleichzeitig mit derselben in einer weingeistigen oder wässerigen Lösung sich befinden. Alle blausäurehaltigen, destillirten Wässer enthalten nebst der Blausäure noch ein flüchtiges ätherisches Oel, das ganz denselben Geruch wie die Blausäure selbst besitzt, und Ursache ist, dass, wenn solche Wässer mit Kali übersättiget werden, sie noch immer ihren Geruch nach Blausäure beibehalten. In solchen Wässern nun wird wohl die Blausäure mit einer Eisenlösung entdeckt, aber salpetersaures Silberoxyd gibt selbst bei grösseren Mengen vorhandener Blausäure nur eine geringe Trübung von gebildetem Cyansilber. Um also die ganze Menge der Blausäure, welche in solchen Wässern enthalten ist, zu fällen, muss man denselben, nachdem das salpetersaure Silberoxyd zugesetzt worden ist, einige Tropfen Ammoniak zufügen, und dann das Ganze mit verdünnter Salpetersäure übersättigen, es fällt dabei ein matt weisser, käsiger Niederschlag heraus, und die Flüssigkeit enthält dann keine Blausäure mehr aufgelöst. Wird die Reaction nicht gerade in der angegebenen Ordnung vorgenommen, so erhält man ein fehlerhaftes Resultat, namentlich wenn man, was häufig empfohlen wird, zur salpetersauren Silberoxydauflösung zuerst Ammoniak, dann Salpetersäure und darauf erst das Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser u. dgl. zusetzt.

Ganz auf dieselbe Weise wird die Fällung von Kupfersalzen durch die genannten Wässer verhindert; erst wenn die Flüssigkeit mit Ammoniak zersetzt, und dann schwach angesäuert wurde, fällt Kupfercyanür heraus. Salpetersaures Quecksilberoxydul verhält sich zu blausäurehaltigen Wässern eben so wie zur reinen Cyanwasserstoffsäure.

Die empfindlichste Methode, die Blausäure im freien Zustande nachzuweisen, besteht darin, dass man die zu prüfende Flüssigkeit gelinde erwärmt, und die entweichenden Dämpfe der Blausäure von Schwefelammonium absorbiren lässt, nach sehr gelindem Verdunsten des Schwefelammoniums gibt der Rückstand, mit einer Eisenoxydlösung befeuchtet, eine blutrothe Färbung. Man führt im Kleinen diese Reaction in zwei Uhrgläsern aus, in das eine bringt man die zu prüfende Flüssigkeit, und einen Tropfen Schwefelammonium in die tiefste Wölbung des andern, mit diesem bedeckt man jenes und lässt sie einige Zeit 10—15 Minuten bei gelinder Wärme stehen, darauf wird das obere Uhrglas abgenommen, bei ganz gelinder Wärme langsam verdunstet und der Rückstand mit Eisenlösung befeuchtet. Ganz auf gleiche Weise kann in einem zweiten Paare Uhrgläser die Flüssigkeit auf Blausäure mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft werden. Enthält das obere Glas einen Tropfen dieses Metallsalzes, so trübt er sich bei Gegenwart von Blausäure nach einiger Zeit durch Bildung von Cyansilber.

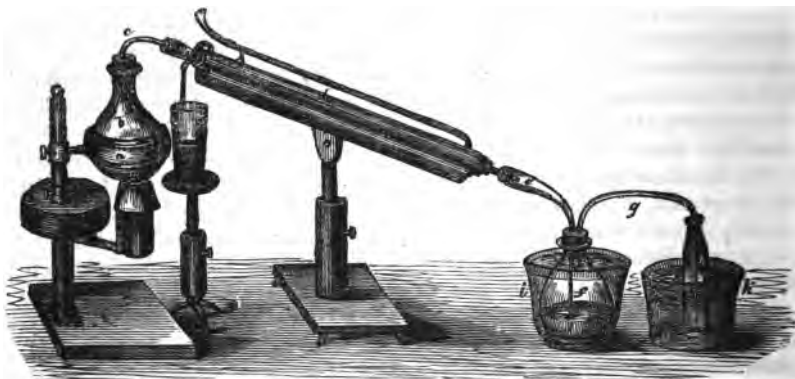
Damit diese Reactionen gut gelingen, ist besondere Vorsicht beim ersten Erwärmen nöthig, ist die Temperatur nur etwas höher, so sammelt sich im oberen Uhrglase Wasserdunst an, der das Reagens darauf der Probeflüssigkeit zuführt, und somit den Versuch vereitelt. Ohne Anwendung von Wärme gelingt die Reaction auch nicht immer, ist also unzuverlässig.

Wird dagegen die Probeflüssigkeit destillirt und das Destillat directe mit den bezeichneten Reagentien behandelt, so kann man seines Resultates gewiss sein. *

Ist die Blausäure in organischen Gemengen nachzuweisen, z. B. in Speiseüberresten, oder im Magen und dessen Inhalt etc., so versetzt man sie, wenn sie nicht ohnehin sauer reagiren, mit Weinstensäure oder Phosphorsäure, und digerirt sie in einem verschliessbaren Gefässe einige Zeit mit Alcohol, man filtrirt im

bedeckten Trichter unmittelbar die Flüssigkeit in jenes Gefäss ab, in welchem man dieselbe der Destillation unterwerfen will. Den Filtrerrückstand gebe man in ein anderes Gefäss, und stelle ihn vor der Hand an einen vor Luft und Licht geschützten Ort. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf der Destillation unterworfen, man bedient

Fig. 14.



sich dazu zweckmässig des Fig. 14 abgebildeten Apparates. Man setzt den Kolben *b* in das Wasserbad *a* und verbindet ihn durch das Verbindungsrohr *c* mit dem Kühlapparat *d*, welcher mittelst des krummen Verstopfes *e* nahe an den Boden der leeren Vorlage *f* mündet. Diese Vorlage steht durch das Verbindungsrohr *g* mit einer zweiten mehr hohen als weiten Vorlage *h* in Verbindung, die durch das Kühlgefäss während der ganzen Dauer der Destillation mit Eis oder sehr kaltem Wasser abgekühlt werden muss. Die Vorlage *f* befindet sich gleichfalls in einem Kühlgefässe, das man anfangs mit kaltem, am Ende der Operation mit warmen Wasser anfüllt. Die Dauer der Destillation richtet sich nach der Menge der Flüssigkeit. Ein Dritteltheil derselben soll jedenfalls abdestillirt werden. Nach Beendigung der Destillation entfernt man den Destillirkolben *b* von dem Kühlapparate durch Lüftung der Verbindungsrohre *c*, und umgibt darauf die erste Vorlage *f* mit kochendem Wasser, dadurch wird der grössere Theil der Blausäure in die zweite Vorlage überdestillirt werden. Ist diese mit Eis umgeben, und mit so viel Wasser als gerade nöthig ist, um das Verbindungsrohr abzusperrern, erfüllt, so hat man nicht zu besorgen, dass Blausäure dampfförmig entweiche. Die Destillate werden mit den bezeichneten Reagentien geprüft. Die Flüssigkeit der zweiten Vorlage wird die nettesten Reactionen geben. Jedenfalls ist es aber auch nöthig, den Kolbeninhalt selbst noch auf Blausäure zu prüfen; es geschieht dieses am besten durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kalilauge und Zusatz von einer Eisenoxyduloxydlösung, der erhaltene Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige gefällte Eisenoxyd zu lösen; im Falle noch Blausäure zugegen war, so bleibt Berlinerblau ungelöst zurück.

Um allen Zweifel gegen das Beweisende dieses Verfahrens abzuschneiden, ist es zu empfehlen, eine Probe der Flüssigkeit vor der Destillation auf dieselbe Weise mit Eisenlösung auf ihren Blausäuregehalt zu prüfen. Fallen alle Reactionen negativ aus, so kann man von der Abwesenheit des Giftes überzeugt sein.

Den bei Seite gestellten Filtrerrückstand unterwirft man hierauf ganz derselben Behandlung; man setzt zu denselben Wasser oder Weingeist und destillirt anfangs aus dem Wasserbade. Gibt eine abgenommene Probe des Destillates keine Blausäure-

reaction, so entfernt man das Wasserbad und destillirt entweder bei mässigen Feuer noch einige Zeit fort, oder man nimmt ein Chlorcalcium- oder ein Oelbad, trägt aber im letzteren Falle Sorge, dass die Temperatur nicht viel über 200° steige. Aus dem Sandbade zu destilliren ist wegen des leichten Anbrennens der organischen Substanzen verwerflich.

Die Prüfung der Destillate wird auf dieselbe Weise vorgenommen. Legt man auf eine vollkommen charakteristische Reaction mehr Werth, als auf mehrere zweifelhafte, so könnte in die zweite Vorlage statt Wasser als Sperrflüssigkeit zu benutzen, eine Lösung des salpetersauren Silberoxydes gegeben werden. Das gebildete Cyansilber kann man auf sein Verhalten zu heisser Salpetersäure und in der Glühhitze prüfen. Das daraus dargestellte Cyan hebt jeden Zweifel, ob der Niederschlag wirklich durch die Blausäure veranlasst wurde.

Fielen alle diese Versuche negativ aus, so ist wenig Hoffnung vorhanden zu einem positiven Resultate zu gelangen. Man kann den Destillationsrückstand, wenn er nicht flüssig genug wäre, mit Wasser versetzen, filtriren und das Filtrat entweder mit Eisenlösung oder mit Silbersalpeter prüfen. Wählt man letzteres Reagens, so behandelt man den etwa damit erhaltenen, gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, um die in Säuren löslichen Silbersalze, das kohlensaure oder phosphorsaure Silberoxyd und etwa mitgefällte andere Stoffe möglichst zu entfernen. Der Rückstand besteht dann vorherrschend aus Chlorsilber und aus Cyansilber; um letzteres darin nachzuweisen, glühe man den einen Theil in einer engen Glasröhre und beobachte, ob unter Ausscheidung von metallischem Silber ein brennbares Gas entweiche. Den anderen Theil koche man wenige Minuten in Wasser mit der Hälfte seines ungefähren Gewichtes Kochsalz, es bildet sich Chlorsilber und Cyannatrium, letzteres ist in der wässerigen Lösung und kann durch Eisensalze auf bekannte Weise geprüft werden. Man hüte sich aber, zu viel Chlornatrium anzuwenden, da sonst das Cyansilber unzersetzt in Lösung übergeht und die anderen Reactionen undeutlich macht. Statt mit Kochsalz oder was dasselbe wäre mit Chlorkalium den Niederschlag zu prüfen, hat man vorgeschlagen denselben mit Kalium zu erhitzen, die Masse darauf in Wasser zu lösen, und in der Lösung durch Eisensalze Berlinerblau zu fällen. Dieser Versuch aber ist überhaupt geeignet, die geringsten Spuren des Stickstoffes, die in einer Substanz enthalten sind, in Cyan zu verwandeln, und da es denn doch möglich ist, dass dem Silberniederschlage etwas organische Substanz beigemischt sein könnte, welche mit Kalium erhitzt Cyan bilden würde, so schliesst er das Bedenken nicht aus, ob das gefundene Gift nicht erst bei den Reactionen entstanden ist.

§. 180.

Hätte die Untersuchung der Speisereste des Magens und Darmcanals keine Blausäure entdeckt, so kann man wohl noch das Blut, das Gehirn, die Leber oder den Urin auf ähnliche Weise prüfen, das Ergebniss wird aber in den meisten Fällen noch unbefriedigender ausfallen. Lassaigne's Versuchen zu Folge findet sich das Gift allerdings in den Organen, in die es gebracht wurde, und lässt sich aus denselben isoliren, aber in den übrigen Organen, insbesondere im Gehirn und Rückenmarke, und im Herzen konnte die Blausäure nicht nachgewiesen werden, ungeachtet sie durch den Geruch ihre Gegenwart zu erkennen gab, ein Beweis, dass das Geruchsorgan für diese Säure das empfindlichste Reagens ist. Dass die Blausäure, im Urin nicht auftrete, lässt sich schon *a priori* vermuthen, sie unterliegt ja einer zu raschen Verflüchtigung und Zerlegung.

§. 181.

Man hat, statt die Substanzen der Destillation zu unterwerfen, empfohlen, die Blausäure directe in denselben durch Zusatz von Kali, schwefelsaurem Eisenoxyd und Salzsäure nachzuweisen. Der Versuch kann an einer Probe allerdings gemacht werden, aber man darf nicht vergessen, dass Eisensalze in organischen Flüssigkeiten bläuliche oder grüne Niederschläge geben können, ohne dass Cyanverbindungen diese Färbungen bewirkten; sie zeigen freilich bei der Behandlung mit Salzsäure ein anderes Verhalten, sie verschwinden nämlich, geben anders, gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeiten und hinterlassen keinen blauen Niederschlag; man soll jedoch überhaupt einer Farbenreaction keine zu grosse Wichtigkeit beilegen, sie sind zu häufigen Modificationen unterworfen. Uebrigens wäre die Menge des Berlinerblaus, das auf solche Art erhalten wird, gewöhnlich viel zu geringe, um daraus für die anderen Reactionen Blausäure darstellen zu können, was zur Vervollständigung des Beweises unumgänglich nöthig wäre.

Wird die Destillation mit der gehörigen Vorsicht geleitet, so darf man auch seines Resultates sicher sein, wiewohl nicht zu läugnen ist, dass bei derselben eine theilweise Zersetzung der Blausäure Statt finden könne, und auch wirklich Statt finde. Verwerflich ist es jedenfalls, der Substanz zum Ansäuern anstatt Wein- oder Phosphorsäure, die stärkere Schwefel- oder Salzsäure beizufügen, da durch diese Säuren die Blausäure am leichtesten zersetzt wird. Noch weniger darf Salpetersäure genommen werden, denn sie bildet bei der Oxydation organischer Substanzen sehr häufig Blausäure.

§. 182.

Nochmals möge ausdrücklich erwähnt werden, dass der Beweis für die Gegenwart der Blausäure nur dann als vollständig anerkannt werden kann, wenn nebst den Reactionen mit Eisensalzen, durch welche die Bildung von Berlinerblau und Schwefelcyan dargethan wird, auch noch salpetersaures Silberoxyd in Anwendung kommt, und aus dem erhaltenen Cyansilber durch Glühen metallisches Silber und Cyan abgeschieden wurde. Damit aber jeder Täuschung von vorne herein begegnet werde, ist es nöthig, das gefällte Cyansilber gut zu waschen und mit verdünnter Salpetersäure zu digeriren, um die in Säuren löslichen Silberniederschläge vorerst zu entfernen; dieses gereinigte Cyansilber soll, wenn es vollkommen trocken ist, der Glühprobe unterworfen werden. Hätte man Grund zu vermuthen, dass der mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Niederschlag nebst dem Cyansilber auch aus Chlorsilber bestehe, was bei der directen Fällung der Probeflüssigkeit immer der Fall sein wird, so wäre es sehr verwerflich, wenn derselbe ohne weiterer Reinigung mit concentrirter Salpetersäure gekocht würde, um ihn von dem mit gefällttem Chlorsilber zu trennen; denn in Flüssigkeiten, welche organische Stoffe enthalten, entsteht durch salpetersaures Silberoxyd auch bei Abwesenheit von Blausäure ein Niederschlag, der aber beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure Blausäure liefern könnte, da, wie bereits erwähnt, Blausäure bei der Oxydation organischer Körper mit Salpetersäure ein häufiges Zersetzungsproduct der letzteren selbst ist. Die Trennung von Chlorsilber müsste daher immer nur mit dem gereinigten Niederschlage, oder zweckmässiger auf die oben angegebene Art mit Kochsalz ausgeführt werden, weil auch die concentrirte heisse Salpetersäure das Cyansilber theilweise zersetzt, und

das Cyan desselben zerstört, mithin ein nicht unbeträchtlicher Verlust Statt findet. Aber selbst die Trennung mit dem Kochsalz oder Chlorkalium ist keine vollständige; denn im gebildeten Cyankalium oder Cyannatrium löst sich Chlorsilber auf, indem Cyansilber und Chlormetall sich bildet. Aus diesen Lösungen krystallisirt die erstere Verbindung, da sie 8 Theile Wasser zur Lösung braucht, früher heraus als das Chlorkalium; indess kann man von diesem Vortheile wenig Nutzen bei Ausmittelung von Blausäurevergiftungen ziehen, wo die Menge der Blausäure in der Mehrzahl der Fälle so gering ist, dass wohl nur sehr selten eine solche Ausbeute an Gift gewonnen werden dürfte, welche die Darstellung krystallisirter Verbindungen zulässt; man wird sich gewöhnlich mit dem Nachweise durch die Reagentien allein und mit der Prüfung der erhaltenen Niederschläge begnügen müssen. Uebrigens möge erwähnt werden, dass das Cyansilberkalium durch verdünnte, stärkere Sauerstoffsäuren, selbst durch Essigsäure, als Cyansilber gefällt wird, das sich durch Salzsäure weiter in Chlorsilber und Blausäure umsetzt, letztere zerfällt aber bei überschüssiger Chlorwasserstoffsäure in Ammoniak und Ameisensäure. Bei der Prüfung der blausäurehaltigen Niederschläge sind alle diese Zersetzungen wohl zu beachten, wenn man grobe Fehler vermeiden will.

§. 133.

Dass organische und insbesondere faule Substanzen selbst bei der Destillation Flüssigkeiten geben, welche der Blausäure ähnliche Reactionen zeigen, ohne dieselbe zu enthalten, ist bereits erwähnt; dass ohne Prüfung der erhaltenen Niederschläge die Anwesenheit der Blausäure nicht als erwiesen betrachtet werden kann, möge der Gerichtschemiker bei der Abgabe seines Gutachtens, und der Vertreter des Rechtes bei der Prüfung desselben wohl beherzigen.

§. 134.

Ist nach dem angegebenen Verfahren Blausäure gefunden worden, so muss noch der Nachweis geliefert werden, dass dieselbe im freien Zustande in den Substanzen enthalten war; denn es wäre ja auch der Fall möglich, dass die Vergiftung mit einem giftigen Cyanmetall, z. B. mit Cyankalium erfolgte, oder dass eine nicht giftige Cyanverbindung, z. B. Blutlaugensalz vorhanden war, welche bei der Destillation nach Zusatz einer Säure einen Theil des Cyans als Blausäure abgab. Man empfiehlt, bei jeder derartigen Untersuchung vorerst durch den Geruch auszumitteln, ob freie Blausäure zugegen sei. Abgesehen davon, dass Bittermandelöl denselben Geruch hat, sind Sinnesempfindungen subjective Empfindungen, und können besonders bei vorgefasster Meinung leicht täuschen; sie hängen auch von der Empfindlichkeit und Uebung der Sinnesorgane ab, so dass der eine noch deutlich durch den Geruch die Gegenwart eines Stoffes erkannt zu haben meint, während der andere ihn nicht wahrzunehmen vermag. Nur wenn der Geruch nach Blausäure für Jedermann hervortritt, kann man auf deren wahrscheinliche Anwesenheit im freien Zustande schliessen; ohne aber mit Grund auch das Gegentheil zu folgern, denn der Geruch nach Blausäure wird häufig durch beigemengte organische Stoffe so verdeckt, dass selbst bei Gegenwart grösserer Mengen dieses Giftes nur eine unbestimmbare Geruchsempfindung auftritt.

Es ist daher auch bei Erledigung dieser Frage die chemische Prüfung der Sinnesempfindung vorzuziehen. Eine alkalisch reagirende Flüssigkeit kann keine freie Blausäure enthalten, und gibt eine Probe derselben ohne weiteren Zusatz von Kali

mit einer Eisenoxydlösung, Berlinerblau, so muss schon gebildetes Blutlaugensalz in derselben enthalten sein. Hat man nach den anderweitigen Erhebungen Ursache, Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse zu vermuthen, so kann die im Destillationsapparate ohne Zusatz von Säure zum Kocheu gebrachte heisse Flüssigkeit filtrirt, durch Eindampfen concentrirt, und dann mit starkem heissen Weingeist versetzt werden; das Blutlaugensalz fällt in gelblich-weissen, glänzenden Schuppen nieder, und kann darauf, in Wasser gelöst, weiter geprüft werden. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Cyankalium hätte man dadurch, dass die Flüssigkeit stark durch Eindampfen concentrirt, und dann mit heissem Alcohol gefäkt wurde, zugleich eine Trennung von dem Blutlaugensalze vermittelt; denn das Cyankalium bleibt im heissen Weingeiste gelöst. Dessen Gegenwart wird durch die vereinigten Reactionen auf Cyan und Kali dargethan. Die freie, oder aus diesen Verbindungen durch die Säure des Magens u. dgl. abgeschiedene Blausäure findet sich beim Kochen der zu analysirenden Substanz im Destillirapparate, im Destillate. Bei so complicirten Fällen wäre es aber unmöglich anzugeben, ob die erhaltene Blausäure in Folge der Zersetzung der Cyanverbindung durch die gleichzeitig anwesende freie Säure des Magens, oder der genossenen sauern Nahrungsmittel entstanden, oder als Ingestum in diese Substanzen gekommen sei.

§. 155.

Aus allem bisher Angeführten lässt sich ersehen, dass der chemische Beweis bei einer Blausäurevergiftung sehr schwer herzustellen ist. Sinnlos wäre die Forderung, die in dem Magen oder in dessen Inhalt aufgefundenene Säure der Menge nach zu bestimmen, der Gerichtschemiker müsste eine solche Arbeit geradezu verweigern, denn der Rechtsfall würde damit weniger aufgeklärt als verwickelt. Die Blausäure ist eine so flüchtige Verbindung, dass sie jedenfalls theilweise sich wieder verflüchtigt; bei ihrem raschen Uebergang ins Blut wird sie durch die Lungen wieder ausgeathmet, abgesehen davon, dass sie zugleich zersetzt wird; die Menge des in den Organismus gebrachten Giftes bliebe daher unbestimmbar, selbst wenn unsere Ausmittlungsmethoden so empfindlich und genau wären, dass alle in der Leiche noch vorhandene Blausäure isolirt dargestellt werden könnte, was bei weitem noch nicht der Fall ist.

Anders aber verhält sich die Sache, wenn durch die gerichtlichen Erhebungen nur Ueberreste der Flüssigkeit aufgefunden wurden, die zur Vergiftung diene. Da sogar manche Nahrungsmittel und Getränke sehr geringe Mengen von Blausäure enthalten, die wässerige und weingeistige Lösung dieser Säure einer baldigen Zersetzung unterliegt, die blausäurehaltigen destillirten Wässer daher einen sehr wechselnden Gehalt an diesem Gifte zeigen, so wird es sehr häufig nöthig sein, auszumitteln, ob diese Flüssigkeiten noch so reich an Blausäure sind, dass nach den bisherigen Erfahrungen sie in einer bestimmten Menge genossen eine tödtlich ablaufende Vergiftung bewirken konnten. Nur durch die Bestimmung des Blausäuregehaltes solcher Flüssigkeiten kann diese Frage gelöst werden.

§. 156.

Um die Blausäure quantitativ zu bestimmen, versetzt man die wässerige, oder die mit Wasser gemischte, weingeistige, klare, genau gewogene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so dass sie gerade schwach sauer reagirt; das gefällte Cyansilber wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gut

waschen, bei 100° getrocknet und darauf seinem Gewichte nach bestimmt. Aus der Menge des Cyansilbers berechnet man die Menge der demselben entsprechenden Blausäure nach der Proportion: das Atomgewicht des Cyansilbers = 134 rhält sich zum Atomgewicht der Blausäure = 27, wie die gefundene Menge des Cyansilbers zu der ihr entsprechenden Menge der Säure.

Bei Bittermandelöl haltenden Flüssigkeiten müssen die §. 179 angegebenen Urteilen wohl berücksichtigt werden; man versetze sie zuerst mit salpetersaurem Silberoxyd, darauf mit Ammoniak und endlich mit so viel verdünnter Salpetersäure, dass die Flüssigkeit eben sauer reagirt. Man gestatte sich durchaus keine Abweichung von der Anwendung der Reagentien in der angegebenen Ordnung, weil sonst nicht die ganze in der Flüssigkeit enthaltene Menge Blausäure als Cyansilber erfüllt würde.

Auch bei der Bestimmung des Blausäuregehaltes in anderen Flüssigkeiten wäre zu gefehlt, vor dem salpetersauren Silberoxyd Salpetersäure zuzusetzen, weil etwas Cyanwasserstoff zersetzt werden, oder wenn die Blausäure an Alkalien gebunden wäre, entweichen könnte; fehlerhaft ist auch ein zu starker Zusatz von Salpetersäure, weil in derselben das Cyansilber nicht ganz unlöslich ist. Man hat vorgeschlagen, das Cyansilber durch Glühen zu zerstören und aus dem erhaltenen metallischen Silber die entsprechende Menge der Blausäure zu berechnen. Silber selbst beim stärksten Glühen bleibt, wenn nicht Paracyansilber, wenigstens Kohlen Silber zurück, welches die Wägung und Berechnung unrichtig macht.

Enthielten die Flüssigkeiten gleichzeitig auch Chlormetalle, so bestände der Niederschlag nicht bloss aus Cyan-, sondern auch aus Chlorsilber, um in demselben die Menge der einzelnen Säuren zu bestimmen, theilt man sich die Flüssigkeit in zwei genau abgewogene Theile, den einen Theil fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt, wie oben angegeben das Gewicht des erhaltenen Niederschlages, der aus Cyansilber und Chlorsilber besteht. Den anderen Theil versetze man mit borsaurem Natron, dampfe ihn darauf zur Trockne ab und erhitze den trockenen Rückstand, jedoch nicht so stark, dass die Salzmasse schmilzt. Bei dieser Behandlung verflüchtigt sich alle Blausäure, während die Salzsäure sich mit dem Natron des Borax vereinigte, man löse also den Rückstand in Wasser und versetze die Lösung mit Salpetersäure und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd. Durch Rechnung kann man aus der Menge des erhaltenen Chlorsilbers die Menge des im ersten Niederschlage enthaltenen Cyansilbers finden.

Blausäurehaltige Wässer.

§. 187.

Durch Destillation der schon bei der Blausäure namentlich angeführten Pflanzentheile mit Wasser gewinnt man blausäurehaltige Flüssigkeiten, die sowohl in der Arzneikunde als in sehr verdünntem Zustande als diätetische Mittel Anwendung gefunden haben. Alle diese Flüssigkeiten enthalten nebst der Cyanwasserstoffsäure noch ein ätherisches Oel, das sogenannte Bittermandelöl, und es ist sehr wahrscheinlich, dass sich beide Substanzen aus einer dritten Verbindung, dem Amygdalin, unter dem zersetzenden Einflusse eines eiweissartigen, gleichfalls in diesen Pflanzentheilen enthaltenen Körpers, des Emulsins, bilden. Gewiss ist es, dass Bittermandelkuchen, welchen das Amygdalin durch Auskochen mit Al-

cohol entzogen ist, kein blausäurehaltiges Destillat liefern; und dass auch dem Kuchen kein Bittermandelöl weder durch Auspressen noch durch Alcohol entzogen werden kann; aus dem Amygdalin dagegen kann man sehr leicht durch Auflösen desselben in süsser Mandelmilch sowohl Blausäure als Bittermandelöl erhalten. Werden die Kirschchlorbeerblätter mit kochend heissem Wasser übergossen, so erhält man bei der Destillation keine oder nur geringe Ausbeute von blausäurehaltigem Oel, werden dagegen die Blätter mit kaltem Wasser übergossen und dann destillirt, so wird ein stark blausäurehaltiges Wasser gewonnen. In den frischen Kirschchlorbeerblättern ist weder Blausäure noch Bittermandelöl als solches enthalten. Getrocknete Kirschchlorbeerblätter geben ein ganz schlechtes Destillat, nur aus den frischen Blättern wird ein gutes, wirksames Kirschchlorbeerwasser erhalten. Alte Bittermandelkuchen geben ein weniger kräftiges Wasser als frisch gepresste; Digestion des Mandelbreies in gelinder Wärme soll ein stärkeres Wasser geben als blosser Maceration; eine eingeleitete Gährung des Mandelbreies gibt nach Einigen ein stärkeres, nach Anderen ein schwächeres Präparat. Zusatz von Weingeist vor der Destillation soll nach Einigen den Gehalt an Blausäure vermindern, nach Andern soll er bei der Destillation zugesetzt ein stärkeres Wasser geben.

Werden die gestossenen bitteren Mandeln vor jedem Zutritt von Wasser der Dampfdestillation ausgesetzt, so erhält man ein sehr schwaches, fast gar nicht riechendes Wasser; dagegen ist der Blausäuregehalt nicht entsprechend der Menge des zugesetzten Wassers, ein mässig dicker Brei gibt ein eben so starkes Wasser, als wenn die bitteren Mandeln mit vielem Wasser angerührt worden sind. Man kann von derselben Gewichtsmenge bitterer Mandeln wiederholt Wasser abdestilliren, ohne sogleich deren Blausäuregehalt zu erschöpfen. Aus der ganzen Menge der abdestillirten Flüssigkeit kann man durch Rectification ein stärkeres Wasser gewinnen, als man erhält, wenn die bei der ersten Destillation anfangs übergehende Flüssigkeit für sich gesammelt wird.

Das Wasser, welches aus den frischen oder getrockneten sauern Kirschen durch Destillation bereitet wird, ist unter den bisher genannten das schwächste, es kann Unzenweise ohne besonders auffallende Wirkungen genommen werden; anders natürlich verhält es sich, wenn bittere Mandeln den sauern Kirschen zugesetzt und das Gemenge der Destillation unterworfen wird, das dadurch erhaltene *Aqua cerasorum amygdalata* wird eben nach der Quantität der zugesetzten bitteren Mandeln wirksamer werden.

Alle diese Wässer, sie mögen mit noch so grosser Sorgfalt bereitet sein, halten sich nicht lange unzersetzt. Gut bereitetes Kirschchlorbeerwasser behält, wie eigene Versuche gelehrt haben, ihren Blausäuregehalt noch am längsten. Selbst nach einem Jahre hatte der Gehalt an dieser Säure nur wenig abgenommen. Immer aber werden solche Wässer, selbst in den best verschlossenen und dem Lichte unzugänglichen Gefässen aufbewahrt, nach und nach trübe und setzen eine schleimige Masse ab.

§. 188.

Hieraus geht auch hervor, dass diese Wässer einen sehr wechselnden Gehalt an Blausäure haben und daher auf den Organismus mehr oder minder giftige Wirkungen entfalten. Je nach den verschiedenen Bereitungsmethoden und den darauf Einfluss nehmenden oben berührten Umständen gewinnt man gleichfalls verschiedene starke Präparate.

Das Kirschchlorbeerwasser, wie es im Handel vorkommt, zeigt einen sehr

wechselnden Gehalt an Blausäure, der selbst bei denselben Sorten kein beständiger bleibt. Französisches Kirschlorbeerwasser zeigte im Jahr 1848 einen Gehalt von 915 pCt. Blausäure, das italienische war durchaus schwächer, erhob sich nie auf 1.5 pCt. und zeigte in einigen Sorten weniger als 0.5 Procent. Das schweizerische ist das blausäureärmste, einige Proben wiesen nur 0.3 Procent aus. Das

Wien erzeugte Kirschlorbeerwasser zeigt eine der officinellen Blausäure nahe und in einigen Proben sogar gleichkommende Menge an diesem Gifte, aber auch dieses wird nie von einem constanten Blausäuregehalte gewonnen.

Das Bittermandelwasser enthält gleichfalls wechselnde Mengen Blausäure, weist nur 0.14 pCt.

§. 189.

Bei Flüssigkeiten, welche, wie aus dem Angeführten erhellet, so variable Mengen des wirksamen Giftes enthalten, ist es unmöglich, selbst nur annähernd die tödtliche Dosis zu bestimmen. Es sind eben der Beispiele nicht so wenige, dass in denselben theils zufällige, theils absichtliche Vergiftungen vorgekommen sind, besonders ist das Kirschlorbeerwasser und der Ratafialiqueur als Vergiftungsmittel

Anwendung gekommen. Ein halber Kaffeelöffelvoll des ersteren reichte hin, ein monatliches Kind zu tödten.

Sind die Beobachtungen richtig, so äussern sogar die Amygdalin haltenden Pflanzentheile deletäre Wirkungen. Pfirsichblüthen als Salat genossen, tödteten nach 3 Tagen einen ältlichen Mann und als Abkochung gegeben ein 18 Monate altes Kind.

Eine halbe Unze bittere Mandeln verursachte heftiges, über eine halbe Stunde dauerndes Kopfweh und Neigung zum Erbrechen; nach dem Genusse einer Handvoll bitterer Mandeln starb nach 2 Stunden ein 5jähriges Kind.

Das Bittermandelöl wird noch bis gegenwärtig als ein äusserst deletäres Mittel bezeichnet, das so schnell und mit nicht geringerer Intensität als die medicinische Blausäure wirken soll. Diesen Beobachtungen liegt jedoch ein grosser Irrthum zu Grunde. Das reine Bittermandelöl, welches auch in den Kirschlorbeeren enthalten ist, wirkt nicht giftig, man findet nach dessen Genusse im Harn Hippururie, das blausäurehaltige Bittermandelöl aber, wie es gewöhnlich im Handel vorkommt und aus den genannten Pflanzentheilen gewonnen wird, äussert die in dem Gehalte an Blausäure entsprechenden Wirkungen. Man kennt Fälle, wo 2 Loth Oels in 10 Minuten ein Kind und in 1/2 Stunde einen Erwachsenen hinrafften.

Amygdalin.

§. 190.

Die Kenntniss dieser organischen Verbindung ist für den Gerichtschemiker von besonderer Wichtigkeit, weil er einerseits dadurch den Schlüssel zur Erklärung der Entstehungsweise der Blausäure in gewissen Pflanzentheilen gefunden hat, andererseits weil mit dieser Substanz wirkliche Vergiftungen unter bestimmten Umständen statt finden könnten.

Das Amygdalin kann aus den Kernen der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen und Kirschen, überhaupt der Drupaceen dargestellt werden. Man kocht dieselben, nachdem sie zerkleinert und durch Aus-

pressen vom fetten Oele befreit sind, mit sehr starkem Alcohol aus und bringt die Lösung zum Krystallisiren. Man erhält perlmutterglänzende, in Wasser und kochendem Weingeist leicht lösliche Schuppen, die geruchlos sind, schwach bitter, hinten nach bittermandelartig schmecken, mit Alkalien erhitzt Ammoniak entwickeln, mit Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Blausäure, Bittermandelöl und meist auch Benzoesäure bilden, und in Berührung mit der eiweissartigen Substanz, welche in den süsseren oder bitteren Mandeln enthalten ist und Emulsin heisst, eine sehr merkwürdige Zerlegung erleiden. Das Amygdalin spaltet sich nämlich in dem Momente, wo es mit Emulsin haltenden Flüssigkeiten zusammentrifft, in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker und zwar geben 17 Gran Amygdalin 1 Gran wasserfreie Blausäure und nahe 8 Gran Bittermandelöl. 1 Gran Amygdalin entspricht daher 3 Granen der medicinischen Blausäure. Gelinde Wärme begünstigt diese Spaltung, Kochhitze aber, so wie Alcohol oder Aether, also Substanzen, die das Emulsin gerinnen machen, hindern die Umwandlung. Andere Arten des Pflanzen- oder Thiereiweisses sind auf das Amygdalin gleichfalls ohne Wirkung, aber das der öligen Samen, insbesondere das Emulsin des Mohn-, Rüb-, Hanfsamen, des Senfs wirken jedoch schwächer zerlegend auf das Amygdalin. In der Eigenthümlichkeit des Amygdalins, nur durch das Emulsin und durch keine anderen Eiweissarten zersetzbar zu sein, dürfte der Grund liegen, dass das Amygdalin für sich in den Magen gebracht nicht giftig wirkt, man kann eine Drachme dieser Substanz ohne Nachtheil geniessen; es findet sich im Harne aber weder das Amygdalin noch Hippursäure, zum Beweise, dass es innerhalb des Organismus einem andern Zersetzungsprocess unterliegt.

Anders gestaltet sich der Effect, wenn das Amygdalin gleichzeitig mit Mandelmilch genossen wird, oder im Magen mit Mandelmilch oder überhaupt nur mit Mandeln oder selbst mit anderen Oelsamen zusammenträfe; eine Blausäurevergiftung wäre die unmittelbarste Folge.

§. 191.

Wie in blausäurehaltigen Flüssigkeiten die Blausäure entdeckt und ihrer Menge nach bestimmt werden könne, ist bereits in den §§. 178 Fig. 14 §. 185 vergl. §. 213 angegeben. Auch im rohen Bittermandelöl lässt sich die Blausäure leicht entdecken und von demselben trennen, man braucht bloss dasselbe mit einer wässrigen Kalilauge zu schütteln und gelinde zu erwärmen, es bildet sich ein krystallinischer Körper, der mit dem Bittermandelöl ganz dieselbe Zusammensetzung hat, nebstbei entsteht Cyankalium, das mit allen Reagentien auf Blausäure geprüft werden kann. Statt das Bittermandelöl mit Kali zu schütteln, kann man auch Kalkhydrat und Eisenvitriollösung anwenden und das Gemenge der Destillation unterwerfen, reines Bittermandelöl destillirt ab, die Blausäure bleibt, an Eisen gebunden, in der Retorte zurück.

Das Amygdalin dürfte wohl nicht leicht als solches Gegenstand der chemischen Untersuchung werden, seine leichte Krystallisirbarkeit aus dem kochend heissen Alcohol, seine Unlöslichkeit in Aether und insbesondere seine Zersetzbarkeit mit süsser Mandelmilch, die sogleich den Geruch und die giftigen Eigenschaften der Blausäure erhält und aus der letztere leicht abzuschcheiden ist, sind genügende charakteristische Merkmale, durch die es erkannt und nachgewiesen werden könnte.

Verbindungen des Cyan mit Chlor, Brom und Jod.

§. 199.

Das Cyan geht mit den drei genannten Elementen Verbindungen ein, welche durchre äusserst giftigen Eigenschaften sich auszeichnen.

Man kennt ein gasförmiges, ein flüssiges und ein festes Chlorcyan. Das gasförmige Chlorcyan wird bei -18° zu langen durchsichtigen Nadeln oder arten spröden Massen verdichtet, unter einem Druck von 4 Atmosphären bildet es ein farbloses, klares Liquidum, es besitzt einen unerträglich heftigen Geruch, reizt die Augen zu Thränen und erzeugt an wunden Hautstellen einen beissenden Schmerz. Weniger als $1\frac{1}{4}$ Gran in wässriger Lösung tödtet ein Kaninchen augenblicklich. Wasser nimmt das 25-, Alcohol das 100- und Aether das 50fache seines Volumens Chlorcyan auf; die wässrige Lösung lässt sich lange ohne Zersetzung aufbewahren, beim Kochen gibt sie alles Chlorcyan ohne Zersetzung wieder ab. Silberlösung wird durch sie nicht gefällt. Von den Salzbasen wird es unter Zerstörung des Cyans zersetzt. Es färbt Eisenoxydulsalze grün; damit diese Reaction auftritt, ist es aber nöthig, die Chlorcyanlösung in eine Eisenoxydullösung zu bringen und dann etwas Alkali hinzuzufügen. Würde man das Alkali zur Chlorcyanflüssigkeit oder dem Eisensalze bringen, so erhält man, weil das Chlorcyan zersetzt wird, die grüne Farbe nicht.

Das flüssige Chlorcyan ist gelb ölartig, in Wasser nicht löslich, aus der weingeistigen Lösung wird durch Zusatz von Wasser ein krystallinischer Körper gefällt, zugleich entweicht Kohlensäure und Stickgas. Die Natur des flüssigen Chlorcyans ist noch nicht genügend ausgemittelt.

Das feste Chlorcyan hat einen scharfen mäuseartigen Geruch und einen schwachen Geschmack, es stellt einen weissen, in Nadeln krystallisirten Körper dar, der in kaltem Wasser sich wenig löst, in kochendem zersetzt wird, Aether und Alcohol lösen ihn, aus den Lösungen wird er durch Wasser gefällt, Alkalien zerlegen ihn unter Bildung von cyanursauerm Salz und Chlormetall.

§. 200.

Das Bromcyan bildet kleine wasserhelle Würfel, die schon bei 15° verdunsten, höchst durchdringend, stechend riechen, die Augen stark zu Thränen reizen, äusserst beissend schmecken, das Einathmen des Dampfes dieser Verbindung ist höchst gefährlich, 1 Gran in wässriger Lösung tödtet ein Kaninchen augenblicklich. Das Bromcyan ist in Wasser und Weingeist löslich, die wässrige Lösung hinterlässt langsam verdunstet Bromammonium. Kalilösung zersetzt es; Eisenvitriol übt mit der wässrigen Lösung vermischt nach Zusatz von Kali und Salzsäure einen grünen Niederschlag. Wird Kali vor dem Eisenvitriol der Lösung zugesetzt, so tritt diese Reaction nicht auf.

§. 201.

Das Jodcyan bildet weisse, lange, sehr zarte und lockere, zu einer wolligen Masse unter einander verwebte Nadeln, von einem eigenthümlichen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und einem eigenen beissenden Geschmack. Schon Dosen von wenigen (5—10) Granen sind im Stande bei Säugethieren Convulsionen und schleunigen Tod herbeizuführen. Oertlich angewandt, wirkt das Jodecyan scharf reizend und selbst tödtend. $\frac{1}{4}$ Gran genügt um Kaninchen zu tödten.

Das Jodecyan löst sich in Wasser auf, die Lösung reagirt nicht auf Stärke, auch von Aether, Alcohol, fetten und flüchtigen Oelen wird es gelöst. Kalilauge zersetzt es in Cyankalium, Jodkalium und jodsaures Kali. Die alkalische Lösung mit einer Säure zersetzt bläut Stärkemehl und liefert mit einer Eisenoxyduloxydlösung und dann mit Salzsäure vermisch Berlinerblass oder einen grünen Niederschlag. Bei dem Jodecyan ist es für das Gelingen dieser Reaction gleichgiltig, ob das Kali vor oder nach der Eisenlösung zugesetzt wird. In Röhren geglüht oder auf brennenden Kohlen entwickelt das Jodecyan violette Joddämpfe.

§. 195.

Müssten diese Cyanverbindungen durch chemische Reactionen nachgewiesen werden, so wäre vor allem ihr Verhalten zu den Alkalien und zu den Eisenoxyduloxydlösungen zu benützen. Hätte man Gewissheit, dass in den Lösungen keine Chlor-, Brom- oder Jodmetalle zugegen sind, so wäre auch das Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd zu Hilfe zu nehmen. Die drei Cyanverbindungen fällen die Silbersalze nicht eher, als bis sie zersetzt sind. Gibt man also zur ursprünglichen Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd und es entsteht keine Trübung, während dieselbe Flüssigkeit nach der Behandlung mit Kali eine Fällung erzeugt, die in verdünnter Salpetersäure nicht verschwindet, so hat man damit einen neuen Anhaltspunct für die Nachweisung dieser Cyanverbindungen gewonnen, denn die Anwesenheit des Cyans ist durch die Eisenlösung, und die der Haloiden durch das salpetersaure Silberoxyd nachgewiesen. Das Brom und Jod lässt sich übrigens durch die bereits angegebenen charakteristischen Reactionen noch weiter darthun.

Die thierischen Substanzen scheinen diese Cyanverbindungen sehr rasch zu zersetzen; bei mit Jodecyan vergifteten Thieren konnte immer mit Leichtigkeit das Jod in der Magenflüssigkeit nachgewiesen werden, das Cyan dagegen war, selbst wenn die Untersuchung sogleich nach dem Einbringen des Giftes vorgenommen wurde, nicht zu entdecken.

Es ergibt sich hieraus, dass eine Vergiftung mit Chloreyan chemisch nicht auszumitteln wäre, wenn bloss der Magen oder dessen Inhalt zur Untersuchung vorlägen. Beim Brom und Jodecyan liessen sich wenigstens aus dem aufgefundenen einen Bestandtheil auf die Natur des Giftes schliessen, denn diese zwei Elemente sind keine normalen Bestandtheile des menschlichen Organismus.

Metalle.

Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und deren giftige Verbindungen.

Kali. Kaliumoxydhydrat KO .

§. 196.

Syn. Aetzstein, *Lapis causticus chirurgorum*. Pflanzenlaugensalz, fixes Pflanzenalkali.

Das Kali wird in Form weisser, cylindrischer, mehrere Linien dicker Stücke in Handel gebracht, und findet die verschiedenartigste Anwendung.

Das Kali ist in Wasser sehr leicht löslich, es zerfliesst rasch an der Luft, indem es Wasser- und Kohlensäure anzieht, die wässerige Auflösung führt den trivialen Namen Aetz- oder Seifensiederlauge und wenn sie das specifische Gewicht 1.33 besitzt Meisterlauge. Die Auflösung hat selbst in sehr verdünntem Zustande einen sehr ätzenden laugenhaften Geschmack, greift die Haut der Zunge heftig an und färbt rothes Lackmuspapier oder geröthete Lackmustinctur stark blau. Das Kali greift alle Glas- und Thongefässe stark an und eine Kalilauge kann nur in silbernen Gefässen eingedampft werden, selbst Plattingefässe würden theilweise oxydirt und aufgelöst. Das reine Kali löst sich auch in Weingeist auf, kohlenensäurehaltiges lässt einen Rückstand, der aus kohlenäurem Salze besteht.

§. 107.

Die Gegenwart von Kali wird in einer wässerigen Lösung durch folgende Reagentien nachgewiesen.

Platinchlorid gibt in Kalilösungen, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, einen gelben oder röthlich gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid; ist nicht schon Salzsäure in der zu prüfenden Flüssigkeit enthalten, so ist es zweckmässig, etwas von dieser Säure zuzusetzen, denn der Niederschlag wird durch eine freie Säure nicht merklich aufgelöst. Wären kleinere Mengen von Kali vorhanden, so müsste nach dem Zusatz von Platinchlorid die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Alcohol ersetzt werden, um das Kaliumplatinchlorid auszufällen. Dieses gibt beim Glühen einen Theil Chlor ab und lässt regulinisches Platin und Chlorkalium als Rückstand, wenn anders die Temperatur nicht so hoch war, dass auch das Chlorkalium sich verflüchtigte.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsäure erzeugt in einer nicht zu verdünnten Kalilösung einen weissen krystallinischen Niederschlag von schwer löslichem sauren weinsauren Kali (Weinstein). Damit diese Reaction aufträte, muss die Weinsäure im Ueberschusse zugesetzt werden; gut ist es die Mischung zu schütteln, wobei der Niederschlag sich schneller abscheidet. Enthielt die Kalilösung eine freie Mineralsäure oder freie Kleesäure, so tritt der Niederschlag nicht auf und der gebildete verschwindet nach Zusatz der genannten Säuren. Aetz- oder kohlenäures Alkali, so wie Ammoniak entzieht dem Niederschlag einen Theil einer Säure und verwandelt ihn dadurch in neutrales weinsaures Kali, das in Wasser leicht löslich ist. Gerade die Eigenschaft des Niederschlages, sowohl in stärkeren Mineralsäuren, als auch im überschüssigen Alkali löslich zu sein, ist für die Erkennung des Kali charakteristisch.

Hat man aus einer Lösung durch Weinsäure das Kali gefällt und den Niederschlag absetzen lassen, so kann man durch Zusatz von Alcohol aus der überstehenden klaren Flüssigkeit den letzten Rest des Kali ausfällen, weil das saure weinsaure Kali in starkem Weingeist unlöslich ist. Nur darf man nicht sogleich aus dem Entstehen eines Niederschlages annehmen, dass derselbe bloss aus Weinstein bestehe; denn auch alle übrigen Verbindungen des Kali mit Sauerstoffsäuren sind in Weingeist unlöslich, können also, wenn selbst zu wenig Weinsäure zur vollständigen Fällung zugesetzt wurde, herausfallen. Enthielt die Lösung noch andere durch Weingeist fällbare Salze, so würde die Täuschung noch grösser. Die Prüfung des erhaltenen Niederschlages mit Mineralsäuren und Alkali darf daher nie unterbleiben.

Man führt zur Entdeckung und Unterscheidung der Kalisalze von den übrigen

Basen noch mehrere Reagentien an, welche jedoch sämmtlich nur untergeordnet Werth haben, da sie einerseits wenig empfindlich sind, anderseits leicht zu Irrung Anlass geben können. So erzeugt Kieselflussssäure in Kalilösungen einen durchscheinenden gelatinösen Niederschlag, der gewöhnlich etwas mit Farben spielt und häufig nur daran bemerkt wird, dass die tieferen Flüssigkeitsschichten weniger durchsichtig sind als die höheren. Will man diese Reaction vornehmen, so muss man die Probeflüssigkeit in das Reagens geben, das im Uebermasse vorhanden sein soll, sonst würde das freie Kali aus demselben gallertartige Kieselerde abscheiden. Natronsalz erzeugen unter gleichen Umständen dieselbe Fällung.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde gibt nur in concentrirten Lösungen von einigen Kalisalzen und von Kali, das mit Salzsäure neutralisirt wurde, einen krystallinischen Niederschlag. Enthielt aber die Lösung eine die Thonerde fällende Säure, z. B. Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, so erhält man gleichfalls einen Niederschlag, der aber durch seine voluminöse Beschaffenheit sich von dem vorigen unterscheidet; erst nach Zusatz von einer Säure, insbesondere von Schwefelsäure, bilden sich in diesem Falle Alaunkrystalle.

Auch die violette Löthrohr- oder Alcoholflamme kann nicht als ein zuverlässiges Erkennungsmittel für Kali und Kalisalze benützt werden. Häufig tritt dieselbe nicht auf, wie z. B. beim schwefelsauren Kali, noch häufiger wird sie durch die Gegenwart von andern Stoffen, insbesondere durch Natronverbindungen gedeckt.

Als zuverlässige und charakteristische Reagentien zur Entdeckung des Kali können daher nur die Weinsäure und das Platinchlorid empfohlen werden, und bei forensischen Untersuchungen um so mehr, weil selbst in sehr dunkel gefärbten organischen Flüssigkeiten sie ihren Dienst nicht versagen.

N a t r o n .

§. 198.

Syn. Mineralalkali, mineralisches Laugensalz, Soda.

Das Natron hat in allen seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Kali, es zieht gleichfalls aus der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfliesst anfangs, geht aber dann, wenn es mit Kohlensäure mehr gesättigt ist, in den festen Zustand über, eine Eigenschaft, die es vom Kali unterscheidet, das ölartig zerflossen bleibt.

§. 199.

Von allen Basen unterscheidet sich das Natron durch den Mangel an positiven Fällungsmitteln. Weder Platinchlorid, noch Weinsäure, noch die übrigen bei Kali angeführten Reagentien erzeugen in Natronlösungen charakteristische Niederschläge. Weinsäure fällt wohl, aber nur aus sehr concentrirten Lösungen nach einiger Zeit das Natron als so dicken voluminösen Niederschlag, dass oft die ganze Flüssigkeit davon erstarrt; eine Verwechslung mit dem körnig krystallinischen sich leicht und schnell absetzenden Niederschlag des sauren weinsauren Kali ist daher nicht leicht möglich.

In neuester Zeit ist das antimonsaure Kali als Reagens auf Natronsalze empfohlen worden. Das Gelingen der Reaction hängt aber von mehreren Bedingungen ab. Vor allem darf die Probeflüssigkeit nicht sauer, sie muss alkalisch oder

neutral reagiren, denn sonst würde die Antimonsäure als Hydrat aus dem Fällungsmittel abgeschieden werden; ferner dürfen in der Flüssigkeit keine alkalischen Erden oder schwere Metalloxyde zugegen sein, weil diese sowohl mit der Antimonsäure als auch mit der Kohlensäure oder dem freien Kali, das in dem antimonsauren Kali immer enthalten ist, einen Niederschlag geben würden. Endlich muss zur Abscheidung des Natrons eine grössere Menge des Reagens zugesetzt und die Probeflüssigkeit längere Zeit zur Beobachtung bei Seite gestellt werden, weil insbesondere in verdünnteren Lösungen der Niederschlag erst nach mehreren Stunden sichtbar wird. — Endlich muss noch bemerkt werden, dass die erhaltene Reaction nicht entscheidend ist, da auch Kalisalze unter manchen Umständen in der Auflösung des Reagens Fällungen bewirken können.

Charakteristisch ist das Verhalten des Natrons und seiner Verbindungen vor dem Löthrohr und zur Weingeistflamme, diese nimmt eine wachsgelbe Färbung an, und wenn man an einen frisch ausgeglühten Platindraht, der zu einem Oehr umgebogen ist, eine Probe aufschmilzt und dann diese in die Spitze der innern Löthrohrflamme hält, so zeigt die äussere Flamme die gelbe Färbung. Löst man in Weingeist ein Natronsalz auf, bringt darauf die Lösung zum Kochen und entzündet dann die entweichenden Dämpfe, so nimmt die Flamme gleichfalls eine wachsgelbe Färbung an; Kalisalze können diese Reaction nicht hindern.

Die Gegenwart von Natronsalzen oder freiem Natron kann man, nachdem überhaupt die Vorversuche die Anwesenheit von Alkalien dargethan haben, daran erkennen, dass Weinsäure und Platinchlorid keine Fällung hervorbringen und dass die Weingeist- oder Löthrohrflamme durch das hineingehaltene Salz eine gelbe Färbung annimmt. Soll man gleichzeitig Natron und Kali nachweisen, so prüfe man einen Theil der Probeflüssigkeit mit Platinchlorid auf Kali und den anderen Theil, nachdem er zur Trockene gebracht wurde, mit dem Löthrohr auf Natron; wäre bloss Kali zugegen, so würde die Flamme violett gefärbt, bei nur geringen Mengen von beigemengtem Natron aber erscheint sie gelb. Man könnte auch aus der salzsauren Lösung, nachdem sie mit Platinchlorid versetzt und eingedampft wurde, zuerst das Kali durch Weingeist als Kaliumplatinchlorid abscheiden, dann die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig zur Trockene verdampfen und den Rückstand im bedeckten Platintiegel anhaltend, anfangs mässig, dann stark glühen, bis die Platinverbindungen vollkommen zerstört sind und bloss regulinisches Platin- und Chlornatrium den Rückstand bilden, aus welchen durch Wasser jenes von diesem getrennt werden kann. Die Zersetzung der Platinverbindungen gelingt schnell und vollständiger, wenn man während des Glühens einige Krystalle von reiner Kleesäure in den Tiegel wirft. Anstatt durch Glühen die Platinverbindung zu zersetzen, sie mit Schwefelwasserstoff fällen wollen, wäre ein erfolgloses Unternehmen, denn auf diesem Wege gelingt die Zersetzung nicht.

Kohlensaures Kali — Kohlensaures Natron.

§. 300.

Die kohlensauren Salze der Alkalien unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten zu Wasser; das kohlensaure Kali (im rohen Zustande Pottasche, im gereinigten *Sal essentielle Tartari* genannt) zerfliesst an der Luft, ist

schwer zum krystallisiren zu bringen, und kommt in verschiedenen Graden der Reinheit und dem entsprechend von verschiedenem Aussehen in dem Handel vor, entweder als grauweisse, meist feuchte, zusammenbackende Klumpen, oder als reinere, weisse, griesige Körner.

Das kohlen saure Natron bildet grosse, schiefe, rhombische Säulen, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, und dann in ein blendend weisses Pulver zerfallen, in Wasser schwerer als das kohlen saure Kali sich lösen, in Alcohol aber wie das kohlen saure Kali unlöslich sind. Beide Salze reagiren alkalisch, schmecken laugenhaft milde, nicht so ätzend wie die reinen Basen, in der Glühhitze verlieren sie ihre Kohlensäure nicht. Mit Säuren übergossen brausen sie stark auf. Das Gas hat einen stechenden Geruch und trübt Kalkwasser, wenn es in dasselbe geleitet wird.

§. 301.

Das Kali und Natron, so wie die kohlen sauren Salze der beiden Basen äussern auf den thierischen Organismus im hohen Grade nachtheilige Wirkungen. Alle Elementargewebe des Thierkörpers werden von den Alkalien aufgelöst, es ist daher nicht anders möglich, als dass sie in Contact mit den verschiedensten Körpertheilen Anätzungen und Zerstörungen an denselben erzeugen. Die verdünntesten alkalischen Lösungen entwickeln aus den eiweissartigen Substanzen Schwefelwasserstoff, ohne im Uebrigen die Eigenschaften der Eiweisskörper merklich abzuändern. Sind aber die alkalischen Laugen concentrirter, so tritt eine völlige Zersetzung ein. Indessen enthalten schon die normalen Eiweisskörper eine bestimmte Menge Alkali, dem sie ihre Auflösbarkeit in Wasser und in den thierischen Flüssigkeiten verdanken; auch die künstlich dargestellten Verbindungen der Albuminsubstanzen mit den Alkalien sind durchweg in Wasser löslich.

Es wird also auch nicht weiter befremden, dass gerade in der Auflösung und Verflüssigung der Gewebe die giftige Wirkung der Alkalien bestehe. Wie rasch dieser Effect auftrete, kann man schon daraus entnehmen, dass die Hände beim Beflechten mit selbst sehr verdünnten alkalischen Lösungen sehr glatt, schlüpfrig und empfindlicher werden, indem die Oberhaut sogleich erweicht und theilweise gelöst wird. Concentrirtere Laugen machen die Haut schrumpfig und erzeugen in den benetzten Stellen einen anhaltenden, heftigen Schmerz. Wahrhaft ätzend und zerstörend wirkt das Kali und Natron, wenn es im festen Zustande auf die Haut applicirt wird. Die Zerstörung greift fast noch tiefer ein, als es bei den Mineralsäuren gewöhnlich der Fall ist; weit ausgedehnte Entzündungen, lange andauernde Eiterung und selbst Verjauchung, grosser Substanzverlust, und in dessen Folge entsprechende mechanische Functionsstörungen nach eingetretener Heilung werden bei Vergiftungen mit diesen Substanzen am häufigsten beobachtet. Nach Orfila kommen Perforationen des Magens gewöhnlich vor. Diese Angabe stützt sich aber bloss auf Experimente, die mit Hunden angestellt wurden. Bei Menschen wurden Magendurchbohrungen nach Vergiftungen mit Alkalien nie wahrgenommen; dagegen ist die Schleimhaut meist erweicht, leicht abstreifbar, oft in eine breiartige Masse verwandelt. War die Vergiftung nicht acut tödtlich, so wird sie es häufig durch consecutive Phthise.

Bei Würdigung der Wirkungen, welche grössere Gaben der Aetz- oder kohlen sauren Alkalien im menschlichen Organismus erzeugen, möge nicht die Eigenschaft dieser Basen vergessen werden, allen anderen Salzen ihre Säuren zu ent-

ziehen, wodurch in der chemischen Statik der Lebensprocesse nothwendig sehr bedeutende Störungen entstehen müssen.

Vergiftungen, welche durch den innerlichen Gebrauch von Aetzalkalien erfolgt wären, sind wenig bekannt. Häufiger sind die durch die kohlen-sauren Alkalien. 2 Drachmen Aetzkali in Wasser gelöst reichten hin ein Pferd nach 32 Stunden zu tödten. Hunde sterben bei einer Dosis von $\frac{1}{2}$ Drachme nach 24—48 Stunden. Die arzneiliche Gabe des kohlen-sauren Alkalis beträgt *ad summum* 3—4 Drachmen. 1 Unze desselben erzeugte bei einem Manne eine heftige Magenentzündung, 3 Unzen tödteten einen Knaben nach 12 Stunden. Aber selbst nach einer halben Unze will man in dem einen Falle nach einem Monate, in einem andern nach 3 Wochen den Tod eintreten gesehen haben. Ob derselbe in ursächlichem Zusammenhange mit der Vergiftung stand, ist aber nicht ganz ersichtlich. Ein Weinglas voll einer concentrirten Lösung des kohlen-sauren Kali veranlasste den Tod unter den Symptomen einer chronischen Entzündung des Nahrungs-canales nach 4 Monaten. Bei Pferden und Kühen tritt erst auf eine Gabe von 2—3 Unzen vorübergehendes Unwohlsein auf.

Jedenfalls wird bei derartigen Vergiftungen auf den Zustand des Magens Rücksicht genommen werden müssen, unter welchem das Gift in denselben gelangte. Ein insbesondere mit sauern Speisen vollgepropfter Magen wird eine Gabe vertragen, die im nüchternen Zustande genommen tödtlich werden könnte.

§. 302.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Alkalien und deren kohlen-sauren Salzen eignen sich vorzüglich die Pflanzensäuren, unter diesen verdient die Weinsäure allen andern vorgezogen zu werden, weil dieselbe ein schwer lösliches Salz bildet, das als gelindes Purgans wirkt ohne früher in Masse in die Circulation einzutreten. Hat man Weinsäure nicht sogleich bei der Hand, so kann auch Citronensäure oder Essig in Anwendung kommen. Mineralsäuren sind wegen ihrer reizenden Wirkung verwerflich. Fette Oele hat man empfohlen, man glaubte dadurch eine Verseifung mit dem Alkali einzuleiten. Diese geht aber erst in der Siedhitze gut von statten, nicht bei der Körpertemperatur des Menschen. Zudem handelt es sich bei der Aufhebung der giftigen Wirkungen, welche die Alkalien veranlassen, vorzüglich um die Entfernung des Giftes auch aus den tieferen Gewebsschichten, in welche sie eindringen, dieses vermögen nur Säuren, nicht indifferenten Stoffe wie die Oele sind. Eigene Erfahrungen haben den Verfasser belehrt, dass eine bedeutende Anätzung der Mundhöhle durch warme Kalilauge bei fleissigem Ausspülen mit concentrirterem Essig oder mit Weinsäure in wenigen Stunden so vollkommen gehoben wird, dass gar kein Entzündungsprocess sich entwickelt.

§. 303.

Durch die chemische Analyse die Gegenwart von reinen Alkalien in organischen Substanzen, insbesondere in Nahrungsmitteln in dem Magen- und Darmhalte und in den Geweben der genannten Organe selbst nachzuweisen, ist eine schwere Aufgabe. Unter allen andern Basen zeichnen sich die Alkalien durch ihre grosse Verwandtschaft zu den Säuren und auch zu manchen indifferenten organischen Verbindungen aus. Nie ist es deshalb möglich, alles mit den genannten Substanzen gemengte Alkali wieder im freien Zustande daraus abzuschcheiden. Von der chemischen Natur dieser Stoffe im Allgemeinen und jener der Nahrungsmittel, so wie des Magensaftes insbesondere hängt es ab, wie viel freies Alkali noch vorhanden sein könne. Enthalten dieselben viel freie Säure oder auch Salze anderer

Basen, die durch Alkalien fällbar sind, so kann allés Kali oder Natron, das als Gift den Stoffen beigemengt war, neutralisirt und gebunden werden, und sich so um so mehr der Entdeckung entziehen, da auch die indifferenten Substanzen, die Eiweisskörper u. dgl. mit einem Theile des Alkali sich vereinigen können, ist wohl bei unserer ungenügenden Kenntniss über den chemischen Process der Verdauung nicht bis zur Evidenz erwiesen; aber eben so wenig lässt sich das Gegentheil behaupten. Da endlich das Kali und Natron rasch die Kohlensäure der Luft anziehen, so sind sie selbst schon beim Gebrauche, also vor der Vergiftung mit kohlensaurem Salze verunreinigt, und werden dieses um so mehr, je länger das Untersuchungsobject mit der Luft in Berührung ist. Während dem Versuche also, das freie Alkali von seinen Beimengungen zu trennen, erleidet man abermals Verlust, und da bei den weiteren Manipulationen, die nöthig sind, um das Untersuchungsobject mit den für die Alkalien angegebenen Erkennungsmitteln zu prüfen, die Anwendung von Wärme nicht zu umgehen ist, und die organischen Stoffe durch Lösungsmittel allein sich nicht vollständig entfernen lassen, so wird es platterdings unmöglich, das Alkali, wie es als Gift in den Organismus gelangte, aus diesem wieder unverändert abzuscheiden. — Endlich ist noch zu erinnern, dass Kali- und Natronsalze in allen Nahrungsmitteln, so wie in jedem organischen Gewebe gefunden werden.

Bei so bewandten Umständen kann es also nicht Aufgabe des Chemikers sein, das Gift in seiner ursprünglichen Form wieder abzuscheiden, er kann nur durch seine Untersuchungen es wahrscheinlich oder gewiss machen, dass eine Vergiftung mit diesen Basen wirklich vorhanden sei; sehr häufig wird er es unentschieden lassen müssen, ob das Gift das caustische oder das kohlensaure Alkali gewesen ist.

§. 204.

Das Verfahren, durch welches die bezeichnete Aufgabe gelöst werden kann, ist folgendes:

Vor allem prüfe man die Reaction des Untersuchungsobjectes auf rothes Lackmuspapier oder auf die geröthete Tinctur. Ist sie sehr stark alkalisch und hat man sich durch Erwärmen einer Probe, so wie durch den Geruch überzeugt, dass nicht Ammoniak diese starke Reaction bewirken könne, so ist schon die Präsumption für die Gegenwart von Aetz- oder kohlensaurem Alkali gerechtfertigt, sie wird noch mehr gestützt, wenn zugleich die Substanz laugenhaft schmeckt.

Sind diese Eigenschaften ermittelt, so gebe man die zu analysirende Substanz in ein verschliessbares Gefäss und übergiesse sie dann, wenn sie anders in fester oder höchstens breiartiger Form vorhanden ist, mit starkem Alcohol. Flüssige Stoffe müssten früher durch gelindes Verdunsten bis nahe zur Trockene gebracht werden. Nach längerer Digestion filtrire man den Alcohol ab, den Rückstand koche man mit Alcohol vorsichtig aus. In der kalten alcoholischen Lösung findet man vorherrschend das etwa noch vorhandene freie Kali oder Natron nebst organischer Substanz, die durch Vermittlung des Alkali in Lösung ging; ausserdem in Weingeist lösliche Kali- und Natronsalze, insbesondere das als normaler Bestandtheil in den Organen oder in

den Nahrungsmitteln enthaltene Kochsalz und Chlorkalium nebst etwa gebildeter Seife. Die heisse alcoholische Lösung enthält nahe dieselben Bestandtheile, nur mehr Fett. Man kann sie entweder für sich, wie sogleich angegeben, weiter behandeln, oder mit der kalten Lösung früher vermischen.

Immer wird die alcoholische Lösung bei Gegenwart von Alkali alkalisch reagieren, was beim normalen Magensaft nie der Fall ist. So wie die alcoholische Lösung ist, eignet sie sich schlecht zur Vornahme der charakteristischen Reactionen. Es ist nöthig, früher die organischen Substanzen zu zerstören, was entweder durch Eindampfen und Verkohlen der Masse in einer silbernen Schale, oder durch Einleiten von Chlorgas geschehen kann; zieht man letzteres vor, so ist es zweckmässig, den Alcohol früher durch Verdunsten zu entfernen.

Der geglühte Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, die mit Chlorgas behandelte Flüssigkeit kann weiter eingedampft werden. Die erhaltenen Lösungen werden mit den bereits bekannten Reagentien geprüft.

§. 205.

War die Vergiftung mit kohlen saurem Alkali erfolgt, so ist schon wegen der grösseren Gabe des Giftes, die nöthig ist um tödtliche Wirkungen schneller hervorzubringen, die Analyse bedeutend erleichtert. Durch die Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Alcohol könnte für diesen Fall nur eine sehr geringe Menge Alkali, die sich mit der organischen Substanz vereinigte, isolirt werden, denn das kohlen saure Alkali ist als solches in Weingeist unlöslich.

Um also das kohlen saure Kali oder Natron nachzuweisen, ist es entsprechender, zuerst die Objecte mit Wasser auszukochen, die wässrige Lösung, nachdem ihre Reaction und ihr Geschmack geprüft ist, einzudampfen, darauf mit Essigsäure zu neutralisiren und die nahe bis zur Syrupdicke verdunstete Flüssigkeit in concentrirtem Alcohol zu lösen. Dadurch ist das kohlen saure Salz in essigsäure umgewandelt und von den übrigen besser getrennt. Die alcoholische Lösung wird wie oben behandelt. Dass diese Untersuchungen keine absolut genauen Resultate liefern können, ist bereits bemerkt; dass kleine Mengen von Alkalien, die in den beigemengten Substanzen enthalten sind, mit in Lösung übergehen, lässt sich nicht bestreiten; dass aber dem ungeachtet die chemische Analyse die wichtigsten Aufschlüsse geben könne, ist nicht zu läugnen. Weder der Magensaft noch die Nahrungsmittel schmecken und reagiren alkalisch; weder in diesen noch in jenem sind Aetz- oder kohlen saure Alkalien vorhanden (es müssten nur sodahältige Getränke zufällig genossen worden sein); wenn sich also während des Verlaufes der ganzen chemischen Untersuchung Anzeichen von der Gegenwart dieser Verbindungen dem Chemiker aufdrängen, so hat er Recht, das Resultat seiner Untersuchung als beweisend zu erklären. Stimmen damit noch der anatomische Befund und die beobachteten Symptome während des Lebens überein, so kann der Beweis für eine Vergiftung als hergestellt betrachtet werden. Der Frage, ob das Gift das kaustische oder das kohlen saure Alkali war, darf, als häufig unentscheidbar, kein besonderer Werth eingeräumt werden.

§. 206.

Sind Gegenmittel in Anwendung gekommen, so müsste die Untersuchung auf die Verbindungen insbesondere gerichtet sein, welche durch sie gebildet wurden. Beim Gebrauche von überschüssiger Weinsäure würde schwer lösliches weinsäures Kali im Mageninhalte sich vorfinden, das aus seiner Lösung in kochendem

Wasser beim Erkalten auskrystallisirt. Würden grössere Mengen von fetten Oelen verabreicht, so würden sich diese im heissen Alcohol und noch leichter im Aether lösen, und durch Zusatz von Wasser könnte die Seife von dem überschüssig angewandten Oele getrennt werden.

Bei chronisch verlaufenden Vergiftungsfällen müsste nebst den erbrochenen Massen, wenn welche vorhanden waren, vorzüglich der Harn des Vergifteten wiederholt untersucht und aus der, selbst bei pathologischen Verhältnissen ungewöhnlichen Menge alkalischer Salze eine Vergiftung mit diesen wahrscheinlich gemacht werden.

Bei Exhumationen dürfte der chemische Befund in den meisten Fällen resultatlos bleiben.

Bleichflüssigkeit.

§. 207.

Javelle'sche Lauge, Labarraque'sche Flüssigkeit, unterchlorigsaures Natron.

Durch Einleiten von Chlorgas in Auflösungen von kohlen-sauren Alkalien erhält man eine alkalisch reagirende, aber zugleich auch das Lackmus stark bleichende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von kohlen-saurem und unterchlorigsaurem Alkali und von Chlorkalium oder Chlornatrium ist, je nachdem man kohlen-saures Kali oder Soda angewendet hat. Wegen des viel geringeren Preises der Soda wird meist diese zur Darstellung dieser Flüssigkeiten benützt. Diese Lösungen schmecken herbe, süsslich, riechen nach Chlor, entwickeln besonders im concentrirten Zustande beim Erwärmen, so wie nach dem Zusatze von stärkeren Mineralsäuren, z. B. von Schwefelsäure, aus der unterchlorigen Säure (welche in Beziehung auf Farbe, Geschmack und Geruch vom Chlor kaum zu unterscheiden ist, und mit diesem auch die Eigenschaft gemein hat, Farbstoffe zu bleichen) Chlorgas. Uebrigens machen auch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure und andere organische Säuren, ja selbst die Kohlensäure der Luft, allmählig Chlor frei.

Ist das Alkali in diesen Flüssigkeiten nicht vollkommen gesättigt, so wirken sie nur sehr langsam oder gar nicht bleichend.

§. 208.

Da, wie bereits erwähnt, diese Flüssigkeiten Gemenge sind, so werden durch die Reactionen immer gemengte Niederschläge erhalten werden.

Salpetersaures Silberoxyd fällt aus den Lösungen Chlorsilber, wenn sie überschüssiges Kali oder Natron enthielten, bei Zusatz einer grösseren Menge des Reagens auch braunes Silberoxyd, das sich in Salpetersäure löst.

Quecksilberoxydulsalze fällen anfangs Calomel, das aber in der überstehenden Flüssigkeit sich nach und nach auflöst, indem es in Sublimat übergeht. Bei überschüssiger Base fällt auch schwarzes Quecksilberoxydul.

Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, der aber bald gelb, dann oranienroth, endlich braun wird, indem sich Bleihyperoxyd bildet. Erhitzt man die trockenen Salze in einer Retorte, so entweicht anfangs etwas Chlorgas, im Rückstande bleibt nebst dem Chlormetalle ein chloresaurer Salz, das noch stärker erhitzt Sauerstoff abgibt.

An der bleichenden Wirkung, an der Entwicklung von Chlorgas beim Behandeln mit Säuren und an dem Freiwerden von Sauerstoff beim Glühen der trockenen Salze können diese Verbindungen erkannt werden. Ist eine etwas grössere Menge derselben vorhanden, so kann man auch das Verhalten zu Bleisalzen als ein geeignetes Erkennungsmittel benützen.

§. 209.

Die Wirkungen der Bleichsalze auf die thierischen Gewebe sind sehr intensiv; im concentrirten Zustande wirken sie als wahre Aetzmittel, welche die zersetzenden Eigenschaften der Alkalien mit jenen des Chlors combinirt äussern.

§. 210.

Beim Gebrauche von Gegenmitteln hüte man sich zu Säuren zu greifen, welche Chlor frei machen würden; besser ist Alcohol auf Zucker oder versüßte geistige Getränke, wodurch das Gift zersetzt, und dessen Bestandtheile gebunden werden. Man empfiehlt eiweissartige und schleimige Getränke, Milch, Oel, viel Wasser.

§. 211.

Bei der Leichtigkeit, womit die unterchlorige Säure zerlegt wird, ist es eben nicht eine geringe Aufgabe, die Bleichflüssigkeit in organischen Gemengen nachzuweisen. Blieb die giftige Verbindung einige Zeit mit den organischen Substanzen in Berührung, so ist gerade die charakteristische unterchlorige Säure zerlegt, und man kann höchstens einen grösseren Gehalt an Chlor und Alkali in einer Substanz nachweisen, die unter normalen Verhältnissen diese Mengen nicht enthält. Am besten ist es, bei derartigen Untersuchungen sich einen wässerigen Auszug zu verschaffen, dessen Reaction auf Pflanzenfarben und insbesondere die entfärbende Kraft der Lösung für sich und dann nach Zusatz einer Säure mit Indigolösung zu prüfen. Kommt man mit diesen Versuchen nicht zu Ende, so wird man mit andern Reactionen noch weniger etwas erreichen.

Man empfiehlt einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit in eine Retorte zu geben, etwas concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen, ein Silberplättchen in die Retorte und ein Jodkaliumstärkepapier in den Hals derselben zu bringen und zum Kochen zu erhitzen. Eine Schwärzung des Silbers und eine Bläuung des Papiers soll die Gegenwart von unterchlorigsauren Salzen bekrunden! Als ob diese Erscheinungen nicht auf mehrfache Art entstehen könnten! Chlormetalle und die aus ihnen frei gemachte Salzsäure allein, die bei fast keinem forensischen Untersuchungsobject fehlen dürften, können ganz das Gleiche bewirken.

Die Aufsuchung der Base müsste nach den §. 203 angegebenen Regeln geschehen.

Cyankalium (KCy).

§. 212.

Syn. Blausaures Kali.

Diese Verbindung kommt je nach den verschiedenen Bereitungsmethoden im verschiedenen Grade von Reinheit vor, meist enthält sie neben Cyankalium

auch cyansaures, kohlsaures, ameisensaures, das fabrikmässig bereitete, auch phosphorsaures und schwefelsaures Kali nebst Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Chlorkalium. Um also über die giftige Wirkung dieser Verbindung ein richtiges Urtheil zu fällen, wird es nöthig sein, das Cyankalium, welches zur Vergiftung diente, wenn es anders noch zur Untersuchung vorhanden ist, auf seinen Gehalt an Cyan zu prüfen.

§. 113.

Diese Prüfung lässt sich auf sehr einfache Art auf folgende Weise vornehmen:

Man bereite sich eine verdünnte wässrige Lösung von einer genau abgewogenen Menge des zu analysirenden Cyankaliums, setze zu derselben einige Tropfen Kochsalzlösung, mische die Flüssigkeit durch Schütteln oder Umrühren, und setze dann von einer salpetersauren Silberlösung, deren Gehalt an metallischem Silber genau bestimmt ist, tropfenweise so lange zu, bis eine Trübung von sich abscheidendem Chlorsilber erscheint. Aus der Menge der verbrauchten Silberlösung, welche also vor und nach dem Versuche gewogen werden muss, lässt sich der Cyan- oder Blausäuregehalt des Cyankaliums leicht finden, denn ein Aequivalent des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau zwei Aequivalenten Blausäure, (oder, was an der Proportion nichts ändert, zwei Aequivalenten Cyankalium).

Diese Gewichtsbestimmung gründet sich auf die Eigenschaft des Cyankaliums, sowohl das Silberoxyd, als auch das Chlorsilber bis zu dem Punkte aufgelöst zu erhalten, wo sich nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das gebildete Cyansilber mit dem Cyankalium zu einer löslichen Doppelverbindung vereinigt. In diesem Momente fällt das Chlorsilber, seines Lösungsmittels beraubt, nieder; es zeigt sich durch die Trübung in der früher vollkommen klaren Flüssigkeit an. Man muss also, sobald die kleinste bleibende Trübung sich zeigt, mit dem Zusetzen der Silberlösung aufhören.

Eine Silberlösung von bestimmtem Gehalt bereitet man am zweckmässigsten nach folgenden Verhältnissen: 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden in 5937 Gran Wasser gelöst, und auf diese Weise 6000 Gran einer Flüssigkeit erhalten, von welcher 300 Gran einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen.

Die Berechnung wird nach folgenden Proportionen ausgeführt: 300 Gran der Silberlösung verhalten sich zu 1 Gran wasserfreier Blausäure (oder 2.41 Gran Cyankalium) wie sich die verbrauchte Gewichtsmenge der Silberlösung zu der ihr entsprechenden Menge Blausäure (oder Cyankalium) verhält.

Und um den Procentgehalt zu finden, setzt man die Proportion an: Die Gewichtsmenge der untersuchten Substanz verhält sich zu der in ihr enthaltenen Menge Blausäure wie 100 : x.

§. 114.

Diese Bestimmungsmethode lässt sich sehr bequem auch ganz nach demselben Verfahren bei blausäurehaltigen Flüssigkeiten vornehmen, nur muss man durch Zusatz von Kali bis zur stark alkalischen Reaction die Blausäure früher in blausaures Kali verwandeln, bevor man nach Zusatz von etwas Kochsalz die Silberlösung anwendet. Während des Zusatzes der Silberlösung muss die Flüssigkeit beständig bewegt werden, damit die Lösung des Cyansilbers und die Fällung des Chlorsilbers der Beobachtung nicht entgehe und dadurch zu Täuschungen Anlass gebe.

§. 315.

Das Cyankalium kommt entweder in weissen oder grauweissen geschmolzenen Stücken, oder in wasserhellen Würfeln krystallisirt in den Handel. Es ist im reinen Zustande geruchlos, an feuchter Luft aber entwickelt es unter langsamer Zersetzung Blausäure, der Geschmack ist laugenhaft und zugleich bitter nach Blausäure, die Reaction alkalisch. Die wässrige Lösung hält sich bei der Mittelwärme in verschlossenen Gefässen. Beim Kochen dagegen zerfällt sie in Ammoniak und in ameisensaures Kali. Beim Eindampfen der Lösung an freier Luft entwickelt sich mehr Blausäure und es bleibt mehr kohlen-saures als ameisensaures Kali. Das elöste oder feuchte Cyankalium hält sich aber an der Luft bei der mittleren Temperatur nicht lange, es geht unter Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Blausäure in kohlen-saures Kali über. Das trockene Cyankalium zerfliesst deshalb an der Luft.

In Wasser ist es leicht, in absolutem Alcohol fast gar nicht löslich. 80 Theile Veingeist, der 95 Procent Alcohol enthält, lösen beim Kochen 1 Theil Cyankalium auf. Aus der wässrigen Lösung kann das Cyankalium durch starken kalten Alcohol gefällt werden.

Dass das Cyankalium mit den Metallen und Metalloxyden zwei Arten von Doppelverbindungen bildet, deren eine die giftigen Eigenschaften der Blausäure beibehalten, die andern sie verlieren, ist bereits angeführt worden.

§. 316.

Die Reactionen, um das Cyankalium nachzuweisen, sind die combinirten auf Cyan und auf Kali. Die stark alkalische Reaction, so wie das Freiwerden von Blausäure nach Zusatz einer stärkeren Säure, meistens schon der charakteristische Geruch, geben die sichersten Anhaltspuncte zur Auffindung dieser Verbindung.

Die Zersetzung des Cyankaliums an feuchter Luft, oder in der Kochhitze geht nie so rasch vor sich, dass schon in wenigen Stunden keine Blausäure mehr nachgewiesen werden könnte. Selbst lange an der Luft liegendes Cyankalium behält noch stark giftige Eigenschaften.

§. 317.

Das Cyankalium ist eine höchst giftige Verbindung. Schon die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der es besonders von Säuren zersetzt wird, und wobei Blausäure sich bildet, macht es möglich, dass durch diesen Körper eben so rasch tödtende Vergiftungen Statt finden können, wie durch die Blausäure selbst. Schon mancher Kranke ist durch den Gebrauch dieses Mittels der Unvorsichtigkeit des Arztes als Opfer gefallen.

Die Ermittlung der kleinsten tödtlichen Gabe ist mit eben so vielen Schwierigkeiten verknüpft, als bei den blausäurehaltigen Wässern, denn das Präparat hat eine sehr wechselnde Zusammensetzung, auf welche die Aufmerksamkeit des Arztes bei Beurtheilung seiner Heilerfolge gewöhnlich nicht besonders gerichtet ist. 2—4 Gran erzeugen schon Eingenommenheit des Kopfes und Brechreiz. Unmöglich kann diese Beobachtung mit einem reinen Präparat angestellt worden sein, denn 4 Gran desselben enthalten etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Gran wasserfreier Blausäure! Ein Kaffeelöffel voll einer Mixtur, die aus 2 Drachmen Cyankalium, eben so viel Zucker und 2 Unzen Chamomillenwasser bereitet wurde, tödtete den Kranken schon nach einer Stunde. Ein Löff-

fel voll einer Mixtur, die auf $2\frac{1}{2}$ Unze Flüssigkeit nur 1 Drachme Cyankalium enthielt, brachte nach $\frac{3}{4}$ Stunden den Tod.

§. 218.

Der chemische Nachweis bei Vergiftungen mit Cyankalium müsste ganz auf dieselbe Art geführt werden, wie bei der Blausäure angegeben wurde. Man kann es anfangs versuchen, die zu analysirende Substanz, nachdem man von ihrer alkalischen Reaction sich überzeugt hat, mit wenig Wasser auszuziehen, und diesen Auszug im Destillationsapparate (Fig. 9 pag. 77) zu concentriren, darauf in sehr starken Alcohol zu giessen, um zu sehen, ob sich unlösliche Salze abscheiden; ist dieses der Fall, so wird der erhaltene Niederschlag, der neben Cyankalium jedenfalls auch schwefelsaure Salze enthält, mit verdünnter Weingeist ausgekocht, und die Flüssigkeit mit allen Reactionen, welche zur Entdeckung der Blausäure führen, durchgeprüft. Das Destillat muss gleichfalls auf Cyan geprüft werden, weil beim Kochen der wässerigen Lösung und durch die etwaige Anwesenheit freier Säuren im Mageninhalt oder in den Nahrungsmitteln, Blausäure entbunden und verflüchtigt wird. — Den im Wasser ungelöst gebliebenen Rückstand kann man, um die zurückgehaltenen Reste des Giftes zu entdecken, mit verdünnter Weinsäure ansäuern und darauf nach Zusatz von Wasser oder Alcohol gleichfalls der Destillation auf bekannte Weise unterwerfen.

Cyankalium ist weder ein normaler noch ein pathologischer Bestandtheil des menschlichen Organismus, und wird auch bei den chemischen Reactionen, durch welche dessen Gegenwart nachgewiesen werden soll, nie, selbst bei der ungeschicktesten Ausführung, gebildet, dagegen häufiger zerstört.

Salpeter. Nitrum.

§. 219.

Der Salpeter, dessen technische Anwendung allgemein bekannt ist, bildet farblose prismatische Krystalle, die luftbeständig sind, in kaltem Wasser sich viel schwerer als in heissem lösen, daher aus einer concentrirten heissen Lösung beim Erkalten wieder in ihrer leicht erkennbaren Form sich abscheiden. Der Geschmack des Salpeters ist kühlend salzig, die Reaction neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, das geschmolzene Salz führt den Namen Salpeterzeltchen, *Sal Prunelle* oder *Nitrum tabulatum*; in höherer Temperatur entweicht Sauerstoff, und salpetrigsaures Kali bleibt als Rückstand, das bei andauernder Einwirkung der Hitze gleichfalls zersetzt wird. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt weisse Dämpfe von Salpetersäure, die aber bei Gegenwart von reducirenden Substanzen, Staub, Metallen, organischen Stoffen überhaupt, roth werden, indem sich Untersalpetersäure bildet. Auf glühenden Kohlen verpufft der Salpeter, die Kohle brennt mit erhöhtem Glanze, und unter lebhafter Lichtentwicklung.

Der Salpeter zeigt die Reactionen des Kali und der Salpetersäure und wird durch die eben genannten Eigenschaften, so wie durch die combinirte Prüfung auf seine Bestandtheile leicht erkannt.

§. 230.

Der Salpeter findet als Arzneimittel noch immer eine häufige Anwendung, und vor noch nicht vielen Jahren haben verwegene Aerzte eine Unze dieses Salzes im Tage und auch noch mehr zum innerlichen Gebrauche verwendet. Der Beispiele, dass grössere Gaben 1 bis 2 Unzen in concentrirter Lösung oder als Pulver verschluckt den Tod zur Folge hatten, sind nicht wenige, und man hat kein Recht, aus dem Umstande, dass zuweilen diese Gaben minder störend auf die Gesundheit wirkten, zu folgern, dass dieses Salz in der Regel keine giftigen Wirkungen entfalte. Diese äussern sich in einer doppelten Reihe von Erscheinungen, die eine manifestirt sich in einer Entzündung des Magens- und Darmcanals, die andern in Alterationen des Nervensystems, sie sind meist die secundären.

Tödtlich endende Vergiftungsfälle mit Salpeter sind schon nach dem Gebrauche von 1 und von $1\frac{1}{2}$ Unzen beobachtet worden, ein Kind starb nach Anwendung von 24 Grammen (etwa $5\frac{1}{2}$ Drachmen). Uebrigens sind viele Fälle bekant, in welchen eine Gabe von 2 Unzen allerdings bedeutende gastrische Zufälle, die aber nicht über wenige Tage hinaus anhielten, hervorriefen.

§. 231.

Soll der Salpeter in organischen Gemengen nachgewiesen werden, so hat man diese bloss mit destillirtem Wasser auszukochen, die Flüssigkeit zu filtriren und einzudampfen, bis sie nahezu eine Krystallhaut zu bilden anfängt. Man erhält beim Erkalten der Lösung gelb oder braun gefärbte prismatische Krystalle, die alle angegebenen Eigenschaften des Salpeters zeigen, namentlich beim Schmelzen verpuffen, wenn man Holzfasern, Papierschnitzel oder noch besser Kohlsplitter in die schmelzende Masse wirft.

Oft erhält man bei dem angegebenen Verfahren keine Krystalle, sondern bloss eine röthlich braune Masse, die zur Trockene eingedampft, und dann mit Weingeist behandelt werden muss, um die Eiweissstoffe theils zu fällen, theils in die unlösliche Form zu verwandeln. Die weingeistige Lösung gibt meist Salpeterkrystalle, erhielte man auch bei dieser Behandlung dieselben nicht, so liess sich wenigstens aus der braunen Masse durch Erhitzen bis zum Schmelzen, aus der eintretenden feurigen Verpuffung auf die Gegenwart von Salpeter schliessen. Eine andere Probe könnte mit Schwefelsäure zerlegt und dann destillirt werden, um theils aus den rothen Dämpfen, theils aus der abdestillirten Salpetersäure die Gegenwart des salpetersauren Salzes darzuthun.

Da weder die gewöhnlichen Nahrungsmittel, noch die normalen und pathologischen Se- und Excrete des Thierkörpers Salpeter enthalten; so muss jede im Organismus aufgefundene Menge dieses Salzes als von aussen in denselben eingeführt erklärt werden. Da der Salpeter resorbirt wird, so ist es nöthig, auch die zweiten Wege, und namentlich den Urin, auf Salpeter zu untersuchen.

Alaun. Alumen.

§. 232.

Die Verbindungen der schwefelsauren Thonerde mit den schwefelsauren Alkalien heissen Alaune. Die gewöhnlichste derselben ist der Kalialaun,

der schon in der Natur hie und da fertig gebildet vorkommt, und durch einen Gehalt von Eisenoxyd gewöhnlich röthlich gefärbt ist. Seine vorzüglichste Anwendung findet derselbe bei der Weissgerberei und in der Färberei.

Der gewöhnliche Alaun des Handels kommt in grossen octaëdrischen Krystallen von süsslich-saurem, schrumpfendem Geschmack vor, er reagirt sauer, löst sich in 18 Theilen kalten und in weniger als 1 Theil heissen Wassers, verliert noch unter der Kochhitze einen Theil seines Krystallwassers, das bei anhaltendem Glühen vollständig entweicht; wird die Temperatur noch höher gesteigert, so entweicht selbst ein Theil der Schwefelsäure. An der Luft verwittert der Alaun sehr wenig. Mit Kohle oder Zucker geglüht bildet sich eine pyrophorische Masse, welche an der Luft so rasch Sauerstoff absorhirt, dass sie Feuer fängt und verbrennt.

§. 333.

Die Gegenwart des Alauns wird durch die Reactionen auf dessen Bestandtheile erwiesen. Da die der Schwefelsäure und des Kali schon bekannt sind, so ist bloss das chemische Verhalten der Thonerde noch anzugeben.

Die Thonerde ist ein weisses oder gelblich weisses Pulver, sie wird aus ihren Lösungen als Hydrat gefällt, das in Wasser unlöslich ist, beim Glühen sein Wasser verliert, und bei höherer Temperatur in einen Zustand übergeht, in welchem die Thonerde von Säuren kaum mehr gelöst wird. In Kali ist die Thonerde unter allen Umständen löslich, aus der alkalischen Lösung kann dieselbe bei vorsichtigem Zusatz von Säuren wieder gefällt werden. Auch Salmiak und andere ammoniakalische Salze fällen die Thonerde aus der alkalischen Auflösung in gelatinösen weissen Flocken. Diese Fällung beruht darauf, dass sich die Säure des Ammoniaksalzes mit dem freien Alkali vereinigt, und dadurch die Thonerde ihres Lösungsmittels beraubt wird, denn dieselbe ist nur in fixem Alkali, nicht in Ammoniak löslich. Kohlensaure Alkalien bringen im Ueberschusse zu Thonerdelösungen gesetzt gleichfalls eine Fällung von Thonerdehydrat hervor. Sowohl Aetz- als das kohlensaure Ammoniak erzeugt dieselbe Reaction.

Die Fällbarkeit der Thonerde durch Ammoniak, die Löslichkeit des erhaltenen Niederschlages in Kali und die Zersetzbarkeit dieser Lösung durch Salmiak, wobei neuerdings Thonerdehydrat niederfällt, sind die drei Eigenschaften, wodurch die Thonerde in allen ihren Lösungen erkannt, und von allen übrigen Elementen unterschieden werden kann.

§. 334.

In Auflösungen von Thonerde, welchen organische Substanzen beigemengt sind, die beim Erhitzen eine grosse Menge Kohle hinterlassen, kann die Gegenwart der Thonerde sehr häufig durch ihre Reagentien nicht entdeckt werden, auch krystallisirt aus solchen Flüssigkeiten der Alaun sehr schwer heraus. Um also in diesen Fällen die Thonerde nachzuweisen, muss die Flüssigkeit zur Trockene verdampft und durch Glühen die organische Substanz zerstört werden. Aus dem verglühten kohligen Rückstande ziehe man durch salz- oder schwefelsäurehaltiges Wasser die Salzmasse aus, und prüfe sie mit den gewöhnlichen Reagentien.

§. 335.

Der Alaun erzeugt, besonders wenn er durch Glühen sein Wasser verloren hat (*Alumen ustum*), in grösseren Gaben in den Magen gebracht, gastrische Symptome, Erbrechen und Durchfall, und durch seine Eigenschaften mit den meisten Elementen

argeweben des Organismus chemische in Wasser unlösliche Verbindungen zu bilden, kann er im Ernährungsproceſſe nebst der örtlichen Affection, die sich in der Form einer Gastroenteritis äussert, auch allgemeine, tiefer eingreifende Störungen veranlassen. Immer aber sind Gaben von einigen Unzen erforderlich, um die bezeichneten Wirkungen zu veranlassen. Tödtlichendende Vergiftungen würden nach dem Gebrauche von Alaun nie beobachtet! — Emetica sind die besten Mittel, die schädliche Substanz aus den ersten Wegen zu schaffen. Um den Reiz zu mindern, kann man insbesondere Milch und schleimige Getränke in Gebrauch ziehen.

§. 336.

Der Nachweis von der Gegenwart des Alauns in organischen Substanzen ist nicht schwer zu führen. Man bereite sich eine wässerige, durch Salzsäure schwach saure Abkochung, die zur Trockene verdampft, darauf verkohlt, endlich mit den Reactionen auf Thonerde, Kali und Schwefelsäure geprüft wird. Im normalen Organismus trifft man keine Thonerde, wiewohl durch die Nahrungsmittel, insbesondere durch die Körnerfrüchte, nicht ganz unbedeutende Mengen in den Magen der Thiere gelangen. Es scheint also, dass sie durch den Stuhl entleert werden, bevor sie noch in den Organismus übergehen. — Der Alaun wird resorbiert, man kann denselben in den zweiten Wegen ganz nach dem eben angegebenen Verfahren nachweisen.

Ammoniak. — Kohlensaures Ammoniak.

§. 337.

Syn. Flüchtigtes Alkali, Salmiakgeist. — Flüchtigtes Laugensalz. Hirschhorngeist, Hirschhornsalz.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechend urinösem, zu Thränen reizendem Geruch, irrespirabel, von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaction. Es wird vom Wasser sehr begierig absorbirt, die wässerige Lösung führt den Namen Ammoniak- oder Aetzammoniakflüssigkeit, welche die eben angeführten Eigenschaften zeigt. Ist die Auflösung aber sehr verdünnt, so wird weniger durch den Geruch, als durch die Reaction auf Lackmuspapier oder durch Annäherung eines Glasstabes, der in eine flüssige Säure — Essigsäure oder nicht rauchende Salzsäure — getaucht ist, die Gegenwart von freiem Ammoniak erkannt. Die rothe Farbe des Lackmus wird gebläut, und um den Glasstab bilden sich weisse Nebel von dem gebildeten Ammoniaksalze. Die letzten Spuren Ammoniak, welche durch die genannten Mittel nicht mehr zu entdecken sind, werden in einer Flüssigkeit durch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul an der entstehenden braunen Färbung noch erkennbar nachgewiesen, wenn anders keine anderen auf das Reagens einwirkenden organische oder anorganische Substanzen vorhanden sind.

§. 338.

Das Ammoniak zeigt fast alle Reactionen wie das Kali. Es wird ebenfalls wie das Kali und unter denselben Umständen durch Platinchlorid gefällt, der Niederschlag zeigt dieselben Eigenschaften, nur wird er beim Glühen vollständiger zerlegt, es bleibt bloss reines Platin zurück.

Auch Weinsäure fällt das Ammoniak aus seinen Lösungen, wenn diese bedeutend concentrirt sind, denn das gebildete saure weinsäure Ammoniak ist in Wasser löslicher als das entsprechende Kalisalz. Die Eigenschaften dieses Niederschlages sind dem durch Kali gebildeten vollkommen gleich, er wird ebenfalls in freien und kohlen-sauren Alkalien gelöst und entsteht gleichfalls bei Gegenwart von stärkeren freien Mineralsäuren nicht. Die übrigen beim Kali angeführten Reagentien sind für das Ammoniak noch unzuverlässlicher. Auch die Weingeistflamme wird durch Ammoniaksalze violett gefärbt, wenn keine Natronverbindungen zugegen sind.

Alle Ammoniaksalze sind in höherer Temperatur flüchtig, und zwar unersetzt flüchtig, wenn ihre Säure keine feuerbeständige ist. Reibt man ein Ammoniaksalz mit Alkalien oder alkalischen Erden zusammen, so entwickeln sie den charakteristischen Ammoniakgeruch. Auch aus den Auflösungen der Ammoniaksalze kann durch den Zusatz von Alkali das Ammoniak frei gemacht und durch den Geruch, durch die alkalische Reaction auf angenähertes feuchtes Lackmuspapier und an der Nebelbildung bei Annäherung einer flüchtigen Säure erkannt werden. Am besten nimmt man diese Reaction in einer Epruvette vor, in deren Lichtung man ein feuchtes Lackmuspapier hineinhält und an deren Oeffnung man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab bringt. Zieht man, nachdem die Mischung hineingegeben ist, die Glasröhre in eine feine Spitze aus und hält diese in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so färbt sich beim Erwärmen des Gemisches durch das entweichende Ammoniakgas dieselbe braun und setzt bei grösseren Mengen von Ammoniak einen braunschwarzen Niederschlag ab.

§. 229.

Ist das Ammoniak in Flüssigkeiten enthalten, der organische Substanzen beige-mengt sind, so erkennt man dessen Gegenwart am Geruche oder beim Erwärmen des Gemenges durch die eben angegebenen Reactionen. Ammoniakalische Salze würden unter diesen Umständen mit Kali versetzt und erwärmt werden müssen, um das Ammoniak abzuschneiden. Bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen aber ist in der Regel diese Reaction nicht zulässig, weil auch diese bei Behandlung mit Kali Ammoniak entwickeln, man würde also das Product für ein Educt nehmen und damit getäuscht werden.

§. 230.

Das kohlen-säure Ammoniak kommt in verschiedenem Grade von Reinheit vor. Das flüssige, stark mit empyreumatischen Stoffen verunreinigte, gelb oder braun gefärbte Salz heisst Hirschhorngeist, es enthält häufig Blausäure, Schwefelwasserstoff, nebst verschiedenen andern Producten der trockenen Destillation. Das bei der Destillation von stickstoffhaltigen thierischen Substanzen gleichzeitig erhaltene feste Salz heisst Hirschhornsalz, es ist von empyreumatischen Stoffen stark gelb gefärbt. Das aus dem Salmiak dargestellte Präparat ist das reine anderthalbkohlen-säure Ammoniak. Es ist krystallinisch und kommt gewöhnlich in festen Massen von faserigem Bruch, deren Oberfläche durch verwittertes Salz mit einem weissen Pulver überdeckt ist, in den Handel. Es riecht und reagirt stark ammoniakalisch, verliert an der Luft nach längerem Liegen Kohlensäure und etwas Ammoniak und zerfällt dadurch zu einer weissen leicht zerreiblichen Masse, die grösstentheils aus saurem kohlen-sauren Ammoniak besteht. Es braucht 4 Theile kaltes und 2 Theile heisses Wasser zur Lösung. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure nebst wenig Amme-

niak. In Weingeist löst es sich nicht auf. Alkalien entwickeln aus demselben Ammoniak. Säuren machen die Kohlensäure unter Aufbrausen frei.

§. 231.

Das Aetzammoniak wirkt bei örtlicher Anwendung auf den thierischen Organismus als sehr heftiges Reizmittel, es zieht starke Blasen und zerstört bei länger dauernder Application die Gewebspartie vollends. Bekannt sind die reizenden Wirkungen auf die Nasenschleimhaut und auf die Augenbindehaut. Ein starker Thränenfluss und ein durchdringender stechender Schmerz in den Nasenhöhlen stellt sich beim Einathmen ammoniakalischer Dämpfe augenblicklich ein, es ist sogar gefährlich, das Einathmen dieser Dämpfe einige Zeit andauern zu lassen, da durch eine heftige Entzündung der Respirationsorgane oder durch Glottiskrampf der Tod erfolgen kann. Beim innerlichen Gebrauche wirkt das Ammoniak gleichfalls als ätzendes, schnell tödtendes Gift. Das Ammoniak ist ein Lösungsmittel der meisten Elementargewebe des Thierkörpers; mit dieser verflüssigenden Wirkung steht offenbar die Beobachtung im Zusammenhange, dass nach Vergiftungen mit diesem Stoffe blutige Ergüsse an verschiedenen Körperpartien, namentlich im Magen und Darmkanal, statt finden und dem Tode blutiges Erbrechen und sanguinolente Stühle vorausgehen. Uebrigens wird auch das Nervensystem sehr heftig afficirt, denn P. Bek sah schon 4 Minuten nach der Einnahme des Giftes den Tod erfolgen.

Die Leichensection weist gewöhnlich dünnflüssiges Blut, Anätzung, Hyperämie oder Entzündung aller vom Gifte berührten Stellen, Erweichung der Mund- und Magenschleimhaut, seröse Infiltrationen, Brandschorfe und sanguinolente Ergüsse im Magen und Darmcanal nach. Da beim Verschlingen der Ammoniakflüssigkeit immer auch ein Theil des Gases eingeathmet wird, so findet man gewöhnlich auch die Lungen hyperämisch etc.

Es sind nicht viele Vergiftungen mit Ammoniakflüssigkeit bei Menschen beobachtet worden. Ein Gläschen voll derselben tödtete nach 4 Minuten einen Mann, der von einem tollen Hunde gebissen wurde. Anderthalb Esslöffel voll wirkten so heftig, dass der Mensch, wie vom Blitze getroffen, zusammenstürzte und nach einiger Zeit unter den fürchterlichsten Schmerzen verschied. An den Folgen der Entzündung starb ein 54jähriger Mann, der einen Schluck Aetzammoniak aus Versehen statt Liqueur genommen hatte.

Ähnlich, nur minder intensiv, sind die Wirkungen des kohlen-sauren Ammoniaks.

§. 232.

Auch bei diesen Vergiftungen ist Weinsäure oder Essig das beste Gegenmittel. Schleimige und ölige Emulsionen können nachfolgen, aber die vorgenannten Antidote in ihrer neutralisirenden Wirkung nicht ersetzen.

§. 233.

Die Ausmittlung einer Ammoniakvergiftung auf chemischem Wege allein kann keinen Beweis begründen, die pathologischen Veränderungen an der Leiche müssen genau erheben sein, damit der chemische Befund eine Geltung erlangen könne. Denn Ammoniak ist das erste Product der Fäulnis und daher ist es unmöglich, ohne andere Anhaltspuncte zu entscheiden, ob das vom Chemiker dargestellte Ammoniak die Ursache des Todes gewesen sei. Je mehr die Fäulnis vorgeschritten ist, desto unzuverlässlicher wird der chemische Befund, denn desto grössere Mengen von kohlen-saurem Ammoniak werden gebildet.

Das Auffinden des Ammoniaks in organischen Gemengen ist nicht mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, schon durch den Geruch wird dasselbe wahrgenommen. Schwerer hält es den Beweis zu liefern, ob freies oder kohlen-saures Ammoniak vorhanden sei, und doch ist dieser nothwendig, wenn eine Vergiftung mit Aetzammoniak constatirt werden soll. Durch die Destillation der Probe-flüssigkeit lässt sich diese Frage nicht entscheiden, weil auch das kohlen-saure Ammoniak in der Siedhitze einen Theil seiner Base verliert. Am besten kommt man noch zurecht, wenn vorläufig die Substanz auf ihre Reaction zu Lackmus und zu flüchtigen Säuren geprüft wird. Tritt dieselbe sehr stark auf, so hat man Grund freies Ammoniak zu vermuthen, man unterwerfe dann das Untersuchungsobject entweder wie es ist oder einen alcoholischen Auszug desselben der Destillation, am besten aus dem Wasserbade, um mehr Materiale zu den weiteren Prüfungen zu erhalten. Ist das Destillat stark ammoniakalisch, so konnte nur freies Ammoniak vorhanden sein. Wäre das Resultat negativ, so darf man noch nicht das Gegentheil folgern, denn das freie Ammoniak konnte ja durch etwaige freie Säuren der beigemengten Substanzen neutralisirt worden sein. Der Chemiker muss darum sorgen, diese Vorfrage durch die weiter angestellten Erhebungen zu lösen.

Hätte die Destillation für sich kein oder nur wenig Ammoniak geliefert, so bereite man sich einen wässerigen Auszug, fälle aus demselben durch Galläpfeltinctur den grösseren Theil der organischen Substanzen, filtrire, versetze das Filtrat mit wenig Kalilösung und destillire von neuem bei sehr gelinder Wärme. Als Destillationsapparat kann der §. 99 pag. 77 Fig. 9 abgezeichnete dienen. Das Standgefäss enthält kaltes Wasser zur Absorption des Gases, oder wenn man hofft nur wenig Ausbeute zu erhalten, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Stärkere Hitze und eine concentrirte Kalilauge bei diesem Versuche in Anwendung zu bringen, wäre vollkommen fehlerhaft, weil sehr leicht unter diesen Umständen Ammoniak aus der vorhandenen stickstoffhaltigen Substanz gebildet werden könnte.

Um die Anwendung des Kali zu umgehen, hat man vorgeschlagen, die Destillation des Probeobjectes ohne Zusatz desselben vorzunehmen und bis zum völligen Trockenwerden der Masse zu treiben, um das kohlen-saure Ammoniak als solches zu verflüchtigen. Der Vortheil wird kaum grösser sein; denn Thierstoffe, die dem Verwesense nahe sind, dürften bei der trockenen Destillation, wenn auch die Temperatur nicht bis zum Glühen gesteigert wird, schon kohlen-saures Ammoniak in grösserer Menge abgeben, als es nach dem obigen Verfahren geschehen kann.

Salmiak. NH_4Cl .

§. 324.

Der Salmiak kommt in grossen Kuchen oder in festen weissen Stücken, seltener in octaëdrischen Krystallen im Handel vor, er zeigt ein faseriges Gefüge, hat einen scharf salzigen urinösen Geschmack, keinen Geruch, löst sich in weniger als 3 Theilen kalten, in 1 Theil heissen Wassers, auch in Weingeist, in höherer Temperatur ist er unzersetzt flüchtig.

Nach Versuchen an Thieren schreibt man diesem Präparate auch giftige Wirkungen auf den menschlichen Organismus zu. In einem Falle, wo ein Kranker 2 Unzen Salmiak auf einmal verschluckte, traten bloss unbedeutende Kolikschmerzen und wäs-

serige Durchfälle ein. Jedenfalls sind also grosse Dosen zur Erzeugung schwerer Zufälle erforderlich.

Die Trennung des Salmiaks von organischen Beimengungen ist nicht schwer auszuführen. Man bereite ein weingeistiges Extract durch Auskochen der Substanz, verdunste den Weingeist und unterwerfe den Rückstand der Sublimation. Das Sublimat prüfe man auf Ammoniak und Chlor.

Baryt. BaO.

§. 235.

Die Barytsalze finden in der Technik keine oder nur beschränkte Anwendung als Zusatzmittel bei manchen Farbepreparaten. Der kohlen saure Baryt wird als Rattengift gebraucht. Das Chlorbaryum ist ein ziemlich selten angewendetes Arzneipreparat.

§. 236.

Die Baryterde ist im reinen Zustande eine grauweisse, leicht zerreibliche Masse, die mit Wasser übergossen sich stark, aber nicht so stark wie der Aetzkalk erhitzt und zu einem weissen Pulver zerfällt, das in kochendem Wasser sich vollständig löst, wenn anders die Baryterde rein war; aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Baryterdehydrat ab. Die Lösung absorbiert rasch Kohlensäure aus der Luft und wird dadurch getrübt. Sie schmeckt ätzend herbe, reagirt alkalisch und wirkt, wie alle aus ihr dargestellten Präparate, giftig.

Die Gegenwart von Baryt wird in Lösungen am besten qualitativ und quantitativ durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze nachgewiesen. Es entsteht ein weisser, auch in Säuren unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Bei Gegenwart einer freien Säure tritt in verdünnten Lösungen der Niederschlag später auf.

Chromsaures Kali fällt gelben chromsauren Baryt, der in Salpetersäure sich löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt wird.

Auch Kieselflussssäure erzeugt in Lösungen, welche Baryt enthalten, einen krystallinischen, in Salpeter- und in Salzsäure fast unlöslichen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit sich schneller ausbildet.

Kohlensaure Alkalien und kohlen saures Ammoniak fällen kohlen sauren Baryt. Vollkommen reines Ammoniak wirkt auf Barytlösungen nicht fällend. Oxalsäure erzeugt nur in sehr concentrirten Flüssigkeiten einen Niederschlag; ist die Klee säure an Ammoniak gebunden, so entsteht ein Niederschlag, der aber in sehr verdünnten Lösungen nicht erscheint.

Die Baryterdesalze reagieren fast alle neutral, und färben die Weingeistflamme gelblichgrün. Der natürliche kohlen saure Baryt ist nur in verdünnter, nicht in concentrirter Salz- oder Salpetersäure löslich. Der schwefelsaure Baryt kann durch anhaltendes Kochen mit kohlen sauren Alkalien in kohlen sauren Baryt verwandelt und in kochend heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst werden.

§. 237.

Organische Substanzen hindern die Fällung des Baryts durch Schwefelsäure nicht. Ist also eine Barytverbindung in organischen Gemengen nachzuweisen, so

braucht man bloss dieselben mit Salzsäure hältigem Wasser auszukochen, die Lösung zu filtriren und mit Schwefelsäure zu fällen.

Da die Thierstoffe keine Barytverbindung im normalen und pathologischen Zustande enthalten, so muss jedes daselbst aufgefundene Barytsalz als absichtlich oder zufällig von aussen eingeführt betrachtet werden. Wäre schwefelsaurer Baryt in den organischen Stoffen enthalten, so müssten diese bis zu starker Rothglühhitze wenigstens eine Stunde lang im Tiegel geglüht werden. Dabei verwandelt sich der schwefelsaure Baryt in Schwefelbaryum, das in Wasser sich löst und dann weiter durch die angegebenen Reactionen erkannt werden kann.

§. 235.

Alle Barytsalze wirken und zwar schon in verhältnissmässig kleiner Gabe giftig. Die Centralorgane des Nervensystems, die motorischen Nerven, insbesondere die des Herzens sind es, welche am meisten ergriffen werden, nebenbei stellt sich der ganze Symptomencomplex der Gastritis ein. Die Barytsalze werden absorbirt und auch in Folge äusserer Anwendung werden die bezeichneten Wirkungen beobachtet. Wenige Grane des salzsauren Baryts bringen sehr tief eingreifende Störungen der Gesundheit hervor.

Im Ganzen sind diese Vergiftungen sehr selten. Lisfranc gab bis 48 Gran salzsauren Baryt als Heilmittel! 1 Unze Chlorbaryum tödtete nach einer Stunde, und eine Gabe von einer Drachme kohlensauren Baryts war hinreichend Frau und Kind zu tödten.

Strenge genommen gibt es für diese Fälle keine Gegenmittel; denn dass auch der schwefelsaure Baryt eine giftige Verbindung sei, beweist dessen Wirksamkeit als Rattengift. Da jedoch dessen Wirkung im Vergleiche zu den andern Barytsalzen vieles schwächer sein muss, so sind schwefelsaure Alkalien jedenfalls die besten Antidota, indem sie zugleich als Abführmittel das Gift aus dem Körper schaffen, wenn dessen Entfernung durch Brechmittel nicht vollständig gelang. Auch Eiweiss wird empfohlen.

§. 236.

Bei der Ausmittlung einer Barytvergiftung auf chemischem Wege hat man sowohl die flüssigen als die festen Theile des Untersuchungsobjectes zu prüfen. Dem bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen — und wo fehlen diese in Nahrungsmitteln und in den flüssigen Bestandtheilen des Thierkörpers — ist jedenfalls ein Theil des Giftes für die gewöhnlichen Lösungsmittel unauflösbar geworden. Durch Verkohlung der organischen, mit säurehältigem Wasser ausgezogenen Substanz und starke Glühhitze wird der schwefelsaure Baryt den gewöhnlichen Entdeckungsmitteln zugänglich.

An welche Säure der Baryt gebunden war, wird nicht immer leicht aus der chemischen Analyse des Untersuchungsobjectes zu ermitteln sein, weil in Gemengen die Gesetze der Wahlverwandtschaft sich geltend machen und die Basen gegenseitig ihre Säuren vertauschen. Uebrigens ist die Ermittlung der Säure unwesentlich, da ja die Base der giftige Körper ist.

Der Baryt wird absorbirt, es müssen also auch die weiteren Organe der Assimilation einer chemischen Analyse unterworfen werden.

Exhumationen erschweren nicht die Untersuchung, wenn die Leiche anders in keinen barythältigen Boden begraben war.

Strontianerde. SrO .

§. 240.

Die Strontianverbindungen sind nicht giftig. Die Kenntniss dieser Base interessirt den Gerichtschemiker nur insoferne, dass er im Stande ist, dieselbe von der Baryterde und Kalkerde zu unterscheiden.

Die Reactionen der Strontianerde sind denen, welche Barytsalze hervorbringen, fast durchgängig gleich.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen Strontianlösungen, der Niederschlag ist in sehr geringer Menge in Wasser löslich, es bleibt so viel aufgelöst, dass man durch Barytsalze noch die Gegenwart der Schwefelsäure in der Lösung entdecken kann.

Strontiansalze sind durch neutrales chromsaures Kali nur aus concentrirteren Lösungen fällbar, und das saure chromsaure Kali erzeugt in ihren Lösungen gar keinen Niederschlag. Auch Kieselflussssäure bewirkt keine Fällung. Zwei Reactionen, wodurch der Strontian von Baryt leicht zu unterscheiden ist. Oxalsäure fällt Strontiansalze etwas leichter als die Barytlösungen unter denselben Umständen. Die Weingeistflamme färbt sich bei Gegenwart von Strontiansalzen roth. Die Anwesenheit der Baryterde hebt diese Reaction auf Strontian auf. Chlorstrontian ist in Weingeist leicht löslich, Chlorbaryum bleibt ungelöst.

Kalkerde. CaO .

§. 241.

Der Kalk bildet verschieden grosse, derbe, grauweisse oder weisse Massen, die mit Wasser übergossen sich sehr stark erhitzen und dann im Verhältnisse zum Wasser entweder in ein zartes Pulver Kalkerdehydrat oder zu einem flüssigen Magma zerfallen. Die dabei frei werdende Wärme ist so gross, dass dürres Holz in die Kalkmasse gelegt zu brennen anfängt und Schiesspulver, Schwefel u. s. w. sich entzündet.

In einer grossen Menge Wasser löst sich der Kalk auf, die Lösung schmeckt herbe, schrumpfend, reagirt alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch Bildung von unlöslichem kohlen-sauren Kalk. Das Kalkhydrat ist unschmelzbar und verliert beim Glühen leicht alles Wasser, das es enthält.

§. 242.

Schwefelsäure fällt Kalkerdelösungen nur, wenn sie nicht sehr verdünnt sind. Der gebildete Gyps ist in Salz- und in Salpetersäure kaum löslich. Eine kalt bereitete Auflösung von schwefelsaurem Kali erzeugt in den Lösungen der neutralen Kalkerdosalze keine Fällung, wenn sie verdünnter sind, in concentrirten bildet sich ein Niederschlag erst nach längerem Stehen. Man kann durch dieses Fällungsmittel also Baryterdelösungen, die augenblicklich dadurch getrübt werden, sehr leicht von Kalkerdosalzen unterscheiden. Uebrigens erzeugt eine Gypslösung in Baryt- und Strontiansalzen noch einen Niederschlag und dadurch ist man im Stande, auf die unzweideutigste Art diese 3 Basen von einander zu

unterscheiden. Hat man nämlich durch Schwefelsäure einen Niederschlag erhalten, der in vielem Wasser sich theilweise löst, so dass Baryt- und Strontiansalze durch diese Lösung noch eine Fällung erleiden und erzeugt in einer andern Probe dieser Lösung Kleesäure einen Niederschlag, so muss Kalkerde vorhanden gewesen sein.

Einfach und doppelt chromsaures Kali, so wie Kieselflussssäure, erzeugt in Kalkerdelösungen keinen Niederschlag. Die kohlen-sauren Alkalien und das Ammoniak verhält sich zu Kalkerdosalzen ebenso, wie zu den Baryt- und Strontianverbindungen.

Kleesäure und saures kleesaures Kali erzeugt selbst in sehr verdünnten neutralen Kalkerdelösungen einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Ammoniak und nach längerem Stehen noch vermehrt wird. In Essigsäure ist dieser Niederschlag unlöslich, in Salz und Salpetersäure löst er sich auf. Die Kalkerdosalze färben die Weingeistflamme roth mit einem Stich ins Gelbliche.

Nur der Aetzkalk und das geschmolzene Chlorcalcium können im menschlichen Organismus als ätzende Gifte schädliche Wirkungen erzeugen; man kennt einen Fall, dass ein Knabe nach 9 Tagen in Folge von Aetzkalk, den derselbe in einer Apfeltorte genossen hatte, starb. (?) 3 Drachmen Aetzkalk tödteten unter den Symptomen einer heftigen Magenentzündung nach 3 Tagen einen Hund. Das Chlorcalcium soll noch reizender als das Chlorbarium wirken. Bei Vergiftungen mit letzterem Präparate wären kohlen-saure Alkalien und Magnesia, bei Vergiftungen mit Aetzkalk concentrirte Zuckerlösungen, Syrup auf ihrem Platze.

§. 243.

Um den Kalk in organischen Gemengen zu entdecken, wenn derselbe nicht schon mechanisch aus denselben abgeschieden werden könnte, wäre es am zweckmässigsten, in die mit Wasser angerührten alkalisch reagirenden Massen anhaltend unter starker Abkühlung einen Strom von gewaschenem kohlen-sauren Gas einzuleiten, der mit der organischen Substanz nicht chemisch verbundene Kalk löst sich als saurer kohlen-saurer Kalk auf, man filtrirt daher die Lösung rasch im bedeckten Trichter ab und kocht das Filtrat zur Entfernung der Kohlen-säure, es fällt der neutrale kohlen-saure Kalk während dem Kochen heraus und kann dadurch leicht weiter untersucht werden. Gelingt es auf diese Art, wenigstens die Gegenwart von Kalk dar-zuthun, so hat man vielen Grund anzunehmen, dass derselbe als Aetzkalk in den Magen gelangte, wenn die Symptome am Lebenden und die Gewebsveränderungen an der Leiche dieselbe Präsumtion gestatten.

Da aber nicht sämtlicher Kalk auf diese Art gewonnen werden kann, so digerirt man die Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser, um alle anderen löslichen Kalkverbindungen zu erhalten. Der ungelöste Rückstand könnte noch verkohlt und geglüht werden, aber das so erhaltene positive Resultat hätte nicht viel Werth, weil Kalkverbindungen normale Bestandtheile des Thierkörpers und der meisten Nahrungsmittel sind. Auf diesen Umstand muss daher schon bei dem wässerigen Auszuge Rücksicht genommen werden. Nur eine unverhältnissmässig grössere Menge von Kalk, die man auf diesem Wege gefunden hat, erlaubt die Präsumtion für eine stattgefundene Vergiftung.

Bei Exhumationen wird eine chemische Analyse meist nur zweideutige Resultate liefern.

Bittererde. MgO.

§. 344.

Syn. Magnesia. Talkerde.

Die Magnesiaverbindungen sind nicht giftig. Die Kenntniss ihrer Reactionen ist aber zur Unterscheidung von den übrigen alkalischen Erden nöthig.

Schwefelsäure und Kieselflussssäure fällen Bittererdelösungen nicht. Dagegen bringt Ammoniak einen Niederschlag in neutralen Auflösungen hervor. Die Fällung ist aber immer unvollständig und tritt bei Gegenwart einer grösseren Menge von ammoniakalischen Salzen, namentlich von Salmiak, nicht auf, der gebildete Niederschlag verschwindet daher nach Zusatz von Salmiaklösung.

Kohlensaures Kali und Natron fällt die Bittererdelösungen nur bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen. Beim Kochen solcher Lösungen entsteht gewöhnlich ein Niederschlag oder wenigstens eine Trübung.

Kohlensaures Ammoniak erzeugt keinen Niederschlag, ausgenommen die Flüssigkeit wird gekocht. Ammoniakalische Salze hindern die Fällung.

Phosphorsaures Natron fällt in der Kälte verdünnte Lösungen der Bittererde nicht. Beim Kochen entsteht ein Niederschlag, der beim Erkalten verschwindet. Setzt man Ammoniak zur Lösung, so fällt alle Bittererde als phosphorsaure Bittererde Ammoniak nieder, die sich selbst in grossen Mengen ammoniakalischer Salze nicht löst. Barytwasser fällt aus Magnesiaelösungen die Bittererde als Hydrat.

Die Nichtfällbarkeit der Bittererde durch Schwefelsäure und bei Gegenwart von Salmiak durch kohlensaures Ammoniak, dagegen ihre Fällbarkeit durch reines Ammoniak lässt dieselbe leicht von den übrigen alkalischen Erden trennen und unterscheiden. Durch die Fällung der Talkerde mittelst phosphorsaurem Natron mit einem Zusatz von Ammoniak ist dieselbe leicht von den Alkalien unterscheidbar.

Schwefellebern.

§. 345.

Man begreift unter diesem Namen jene Präparate, welche durch Zusammenschmelzen oder Kochen von Schwefel mit den Alkalien oder alkalischen Erden oder deren kohlensauren Salzen erhalten werden. Sie sind Gemenge von Schwefelmetallen und unterschwefligsauren oder schwefelsauren Salzen, und stellen meist gelb oder braun gefärbte Stückchen dar, welche einen stechend bitteren, scharfen Geschmack besitzen, meist alkalisch reagiren und in Folge theilweiser Zersetzung nach faulen Eiern riechen; sie lösen sich in Wasser, die alkalischen Schwefellebern auch in Weingeist ohne Rückstand auf, wenn sie anders durch das Liegen an der Luft, aus der sie Wasser und Sauerstoff anziehen, nicht schon grösstentheils zersetzt und in kohlensaures und schwefelsaures Salz verwandelt sind. Die Lösungen sind gelb oder braungelb gefärbt, und lassen nach längerem Stehen an der Luft Schwefel fallen. Säuren entwickeln aus den-

selben Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Metallsalzlösungen, insbesondere Blei-, Wismuth-, Eisen-, Kupfer-, Silberlösungen erzeugen mit denselben vermischte schwarze Niederschläge, indem sich entsprechende Schwefelmetalle bilden.

Die Kalk- und die Barytschwefellebern (letztere ist übrigens nicht im Gebrauch) lässt beim Auflösen in Wasser einen bedeutenden unlöslichen Rückstand, der grösstentheils aus schwefelsaurem oder kohlen-saurem Salz besteht.

§. 246.

Man erkennt diese Verbindungen 1. an dem Geruch nach faulen Eiern, welchen sie schon beim Befeuchten mit Wasser und noch mehr auf Zusatz einer verdünnten Säure entwickeln; 2. an der Abscheidung von Schwefel bei der letzteren Zersetzungsweise; 3. an den meist braunen oder schwarzen Niederschlägen, welche ihre Lösungen in Blei- oder Kupfersalzen u. s. w. erzeugen. Die Base, an welchen der Schwefel gebunden ist, kann erst sicher entdeckt werden, wenn man die Schwefelleber mit Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit behufs der Ausscheidung von Schwefel und Hydrothion kocht, darauf filtrirt und das Filtrat mit den entsprechenden Reagentien prüft. Um die alkalischen Erden von den Alkalien zu unterscheiden, um also bestimmen zu können, ob eine Kalk- oder Baryt-, oder ob eine Kali- oder Natronleber vorhanden sei, versetzt man eine Probe der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mit kohlen-saurem Alkali, entsteht eine Fällung, so ist eine alkalische Erde vorhanden, entsteht keine, so muss auf Kali und Natron die übrige Lösung untersucht werden.

Im arzneilichen Gebrauch ist bloss die Kali- und die Kalkschwefelleber; letztere findet aber nur sehr selten eine Anwendung, höchstens noch äusserlich bei Hautkrankheiten.

§. 247.

Die Kalischwefelleber wirkt in grossen Dosen sehr giftig. Drei Drachmen hatten binnen 15 Minuten den Tod eines Menschen zur Folge. Auch bei diesem Gifte kommt es sehr auf die Beschaffenheit des Mageninhaltes an, welche Wirkungen sich äussern. Enthält derselbe viele freie Säure, so können schon kleinere Gaben von Schwefelleber durch den entwickelten Schwefelwasserstoff den Tod veranlassen, im entgegengesetzten Falle wirkt die Schwefelleber als starkes Reizmittel und tödtet durch Blutzersetzung oder durch eine Gastroenteritis. Kann das Gift durch Erbrechen nicht rasch entleert werden, so tritt auf den Gebrauch von einigen Drachmen in wenigen Tagen (24 — 36 Stunden) der Tod ein. Die grössten arzneilichen Gaben, welche bei Metallvergiftungen verordnet werden, sind 20 Gran bis höchstens eine Drachme.

Die Läsionen nach dem Tode sind die, welche die ätzenden Mittel hervorbringen; war der Tod schnell eingetreten, so fehlen sie gänzlich.

Häufig findet man die Mucosa des Magens mit Schwefel überdeckt, verschieden gefärbt, ecchymosirt, in verschiedenem Grade entzündet, das Blut ist dünnflüssig und schwarz.

Die Schwefelleber wird vom Blute aufgenommen und dadurch im ganzen Organismus verbreitet, sie geht auch in den Harn über.

§. 248.

Gegenmittel gibt es für dieses Gift eigentlich keines. Man hüte sich Säuren zu verabreichen, wodurch noch ein tödtlicheres Gift entwickelt würde. Brechmit-

tel sind das beste, was man anwenden kann; ist der grössere Theil des Giftes entfernt, so kann man, um den Rest zu neutralisiren, eine verdünnte Eisenvitriol-lösung verabreichen und Magnesia als leichtes Purgans nachfolgen lassen.

§. 340.

Die Ausmittlung einer Vergiftung mit dieser Substanz ist keine schwierige Aufgabe. Schon der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der besonders auf Zusatz von Salz- oder Essigsäure stärker wird, die dunkle Färbung, die ein in Bleizuckerlösung getauchtes und darauf getrocknetes Papier annimmt, wenn man es an die feuchten Magenwände oder an das befeuchtete Untersuchungsobject überhaupt hält, endlich der ausgeschiedene Schwefel, den man in weissen oder grauweissen Schichten an den Magenwänden, besonders im faltenreichen Theile findet, deutet die Gegenwart solcher Schwefelverbindungen an. Nur wenn schon geringe Mengen des Giftes wegen der grösseren Quantität freier Säure, die im Magen vorhanden war, den Tod verursachten, wäre es möglich, dass aller Schwefelwasserstoff bereits verloren ging; die letzten Spuren aber wird man auch in solchen Fällen noch durch das mit Bleizuckerlösung getränkte Papier nachweisen können.

Indessen darf aus der Gegenwart von Schwefelwasserstoff allein noch nicht auf die Anwesenheit von Schwefellebern geschlossen werden. Manche Nahrungsmittel, insbesondere die eiweissreichen, entwickeln Schwefelwasserstoff während der Verdauung, und durch einen etwas vorgeschrittenen Grad von Fäulniss ist es ebenfalls möglich, dass Hydrathion frei werde. Auf die Gegenwart desselben darf also eben so wenig als auf dessen Abwesenheit ein entscheidender Beweis sich stützen. Die Base muss nachgewiesen werden.

Zu diesem Ende nehme man das Untersuchungsobject, wenn es fest oder breiartig ist und durch die eben angegebenen Reactionen auf die Anwesenheit von Schwefelverbindungen hingewiesen wird, und digerire es mit Weingeist, filtrire, dampfe den Weingeist ab und zersetze eine Probe des Rückstandes mit Essigsäure, entwickelt sich hierbei Schwefelwasserstoff und bleibt nach dem Glühen einer andern Probe des Rückstandes eine Salzmasse, die alkalisch reagirt, so hat man allen Grund, eine alkalische Schwefelleber als gegenwärtig anzunehmen, besonders wenn noch eine dritte Probe des trockenen Rückstandes unter Entwicklung von schwefliger Säure verbrennt, denn es sind damit alle Bestandtheile einer solchen Verbindung nachgewiesen. Wollte man sehr genau sein, so könnte auch der andere Bestandtheil der Schwefelleber, das schwefelsaure Kali, auf bekannte Weise aufgesucht werden, was jedoch wenig Werth hat, da schwefelsaure Alkalien zu allgemeine Bestandtheile organischer Substanzen sind.

In faulen Cadavern müsste vor allen darnach gestrebt werden, dass man die etwa noch unzersetzte Schwefelleber durch Alcohol isolirt und wie angegeben prüft. Eine so rasche Umwandlung, dass schon nach kurzer Zeit kein Schwefelmetall mehr nachzuweisen wäre, findet unter den gewöhnlichen Umständen nicht statt.

Da die Schwefelleber resorbirt wird, so kann man auch in der Leber, im Blute u. s. w. dieselbe aufsuchen. Das Verfahren wäre das gleiche.

Schwere Metalle.

A r s e n.

§. 350.

Das Arsen und seine Präparate haben in der industriellen Praxis eine ziemlich ausgebreitete Anwendung gefunden, in der Oekonomie wird dasselbe als Mittel zur Vertilgung des Ungeziefers häufig angewendet, und selbst die Heilkunde macht von demselben einen, wenn auch nur beschränkten, Gebrauch. Die Giftmischer haben seit jeher mit besonderer Vorliebe sich an dieses Mittel gehalten, aber Dank den unermüdlischen Forschungen der Chemiker, es sind wenigstens einige Gegenmittel gefunden, durch welche die tödtlichen Wirkungen dieses Giftes, wenn auch nicht immer vollständig aufgehoben, doch bedeutend geschwächt werden können. Ebenso hat die Methode der Ausmittlung einer stattgefundenen Arsenvergiftung einen Grad von Zuverlässigkeit erhalten, dass nur in den seltensten Fällen (wenn anders der Chemiker sich nicht grobe Verstösse zu schulden kommen lässt) die angestellte chemische Untersuchung bloss zweifelhafte Resultate gibt.

Unter den Arsenpräparaten sind zunächst für den Gerichtschemiker von besonderer Wichtigkeit: Das Arsenmetall, dessen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, der Arsenwasserstoff und das Chlorarsen.

Arsenmetall.

• §. 351.

Das natürlich vorkommende Arsen führt den Namen Scherben- oder Näpchenkobalt und kommt in der Form von schwarzgrauen nierenförmigen Massen mit krumschaligen Theilungsflächen in den Handel. Das aus den Arsenkiesen dargestellte Arsenmetall wird gewöhnlich unter dem Namen Fliegenstein, Cobaltum, als eine bröckliche, stahlgraue oder schwarz gefärbte Masse, die aus größeren, häufig noch glänzenden Metallflittern besteht, zum Verkaufe gebracht.

Ausserdem dass man das Arsen gediegen in der Natur findet, trifft man dasselbe auch in Verbindung mit Metallen, insbesondere mit Kupfer, mit Nickel, mit Cobalt, mit Eisen, mit Antimon, vorzüglich von Schwefelmetallen begleitet.

Bei den in neuester Zeit angestellten Analysen vieler Mineralwässer hat man in dem ocherigen Absatz, der sich an den Quellen bildet, Arsen nachgewiesen, und damit einem schlagenden Beweis für die grosse Verbreitung des Arsens auf der Erdoberfläche erhalten. Noch ist zu erwähnen, dass in den Bleischrotten, welche so häufig zum Reinigen von Flaschen u. dgl. gebraucht werden, Arsen enthalten ist.

§. 352.

Das Arsen krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, ist spröde, leicht pulverisirbar. Sowohl das künstlich dargestellte als auch das natürliche Arsen verliert, wenn es einige Zeit an der Luft gelegen hat, seinen Metallglanz und die stahlgraue Farbe geht in die schwarze über, die frischen Bruchflächen sind grau, stark glänzend, laufen aber

ebenfalls besonders an feuchter Luft bald an, werden matt, schwarz und glanzlos. Erhitzt man Arsen, so fängt es bei 180° an sich zu verflüchtigen, ohne früher flüssige Form anzunehmen; um jedoch alles Arsen zu sublimieren, muss die Temperatur bis zur dunklen Rothglühhitze steigen. Die Dämpfe des Arsens haben einen sehr charakteristischen knoblauchartigen Geruch, sie verdichten sich an den kälteren Stellen des Sublimirgefässes; ist dieses eine engere Glasröhre, so setzt sich das Arsen ringförmig an den Wänden derselben an und macht nach aussen diese spiegelnd, nach innen hemerkt man, wenn anders die Dämpfe nicht zu gering waren, eine krystallinische Oberfläche, an der durch die Lupe die spitzen Rhomboëder recht deutlich wahrzunehmen sind. Verdichtet man die Dämpfe des Arsens auf einer erkalteten Porzellanplatte oder in einer enger Glasröhre, so bildet sich, wenn nur sehr geringe Mengen des Arsendampfes vorhanden sind, ein schwarzer oder gar nur ein brauner Anflug, der sich sehr leicht wegwischen und beim Erhitzen in einen Luftstrom verflüchtigen lässt.

Wird Arsen bei Luftzutritt erhitzt, so entwickelt sich ein dichter, zuweilen braun gefärbter Dampf, der sich an kälteren Stellen zu einem weissen krystallinischen Pulver -- arsenige Säure -- verdichtet. Bei höherer Temperatur verbrennt das Arsen mit einer blass blauen Flamme zu arseniger Säure.

Mit Wasser befeuchtetes Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf dieses Verhalten stützt sich die Anwendung des Arsens als Fliegengift.

Ist das Arsen mit Metallen verbunden, so tritt beim Erhitzen solcher Verbindungen nicht immer der charakteristische Knoblauchgeruch auf. Man muss desshalb zuerst diese Metalle rösten und sie dann erst entweder für sich oder mit Soda gemengt auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzen. Sind sehr kleine Mengen Arsen mit viel Nickel, Kobalt oder Eisen verbunden, so kann man dieselben selbst auf die eben angegebene Weise nicht entdecken, so dass nur durch eine Untersuchung auf nassem Wege ihre Gegenwart nachzuweisen ist.

Das Arsen wird von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure oxydirt und dann aufgelöst. Salpetersäure verwandelt es je nach dem Grade ihrer Stärke in arsenige oder in Arsensäure. Salzsäure löst das reine Arsen nicht auf, dagegen bildet Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorarsen. Das Arsen löst sich auch rasch in einer Lösung von Chlor-natron (mit Chlorgas gesättigte Sodalösung). Wird Arsen mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt sich Wasserstoffgas, der Rückstand ist eine braune, im Innern schwarze Masse, besteht aus Arsenkalium und arsenigsaurem Kali, und entwickelt mit Wasser gekocht in Folge der Zerlegung des Arsenkaliums Arsenwasserstoff. Kocht man Arsen in einer Kalilösung, so wird das Wasser zersetzt, Wasserstoff entwickelt, und arsenigsaures Kali bildet sich. Mehrere fette Oele lösen das Arsen in der Siedhitze, wiewohl nur in geringer Menge auf.

§. 253.

Man hat dem Arsenmetall die giftigen Wirkungen auf den menschlichen Organismus abgesprochen. Einige genau constatirte Fälle, die in neuerer Zeit bekannt wurden, haben aber den Beweis geliefert, dass auch das Arsenmetall tödtlich endende Vergiftungen hervorzubringen vermöge. (Vergl. *Journal de Chimie médicale* 1829. pag. 3.)

Arsenige Säure. AsO_2 .

§. 254.

Syn. Weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, Rattengift.

Die arsenige Säure kommt im Handel entweder als weisses, dem fein geriebenen Zucker ähnliches Pulver vor, dem sehr häufig Gyps oder Schwerspath beigemischt ist, oder in Stücken, welche an ihrer Oberfläche porzellanartig und undurchsichtig erscheinen, im Inneren eine durchsichtige, glasige Masse darstellen, und bisweilen schichtenweise gelb gefärbt sind. Dieses eigenthümliche Aussehen der arsenigen Säure beruht darauf, dass die arsenige Säure aus dem amorphen Zustande, den sie bei ihrer Darstellung erhält, nach und nach in die krystallinische Form übergeht. Daher trifft man auch in grösseren Stücken arseniger Säure im Innern einen durchsichtigen, glasähnlichen Kern, während ihre Oberfläche bereits durch die erhaltene Krystallform undurchsichtig und emailartig geworden ist. Bei sehr langsamen Erhitzen kann man die arsenige Säure als durchsichtige, demantglänzende Octaëder oder als perlmutterglänzende, rhombische Prismen erhalten.

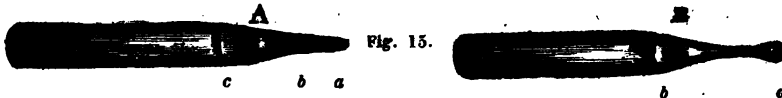
Die arsenige Säure ist geruchlos und fast geschmacklos. Hält man ein Stückchen derselben längere Zeit an die Zunge, so empfindet man einen herben und scharfen Geschmack, der hintennach süsslich wird. Die Löslichkeit der arsenigen Säure ist nach ihrer Aggregatform verschieden. Die amorphe Säure löst sich in 25 Theilen kalten und in 10 Theilen heissen Wassers; die krystallisirte Säure ist noch schwerer löslich, die Lösung reagirt schwach sauer. Fette Oele lösen nur geringe Mengen arseniger Säure, 1000 Theile Ricinusöl nehmen davon in der Siedhitze 9 Theile auf, bei gewöhnlicher Temperatur nur 1,33 Theile; alle übrigen Oele lösen noch geringere Mengen auf. Unter den Säuren vermag die Chlorwasserstoffsäure die grösste Menge arseniger Säure aufgelöst zu erhalten, Essigsäure nimmt von ihr weniger auf als das Wasser, auch die Salpetersäure löst nur ganz geringe Mengen, etwas grössere verdünnte Schwefelsäure. Mit Weinsäure und Weinstein bildet die arsenige Säure in Wasser lösliche Verbindungen. Königswasser löst die arsenige Säure, aber oxydirt sie zugleich zu Arsensäure, das Gleiche bewirkt Chlorwasser und concentrirte Salpetersäure.

Alkalische Laugen lösen die arsenige Säure viel leichter als es das Wasser vermag. Digerirt man arsenige Säure mit Ammoniak bei $70-80^\circ \text{C.}$, so krystallisirt nach Erkalten die arsenige Säure in glänzenden Octaëdern heraus. Schmilzt man arsenige Säure mit Alkalien zusammen, so bildet sich unter Abscheidung von Arsen arsensaures Alkali.

Die arsenige Säure ist bei 218° flüchtig, ihr Dampf ist farblos, und — wenn ihr keine reducirenden Substanzen beigemischt waren — geruchlos, erhitzt man sie aber auf reducirenden Unterlagen, z. B. auf Kohle, auf Eisen- oder auf Kupferblech, oder gemengt mit organischen Substanzen, so entwickelt sich der charakteristische Knoblauchgeruch. Erhitzt man die arsenige Säure in einer an beiden Enden offenen Glasröhre, so wird sie durch den Luftstrom so vollständig entfernt, dass die Röhre beim darauffolgenden Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vollkommen blank bleibt, und nicht braune oder schwarzbraune Flecken zeigt, wie diess der Fall ist, wenn das Sublimat von Antimonoxyd herrührte, das durch Erhitzen nicht vollständig aus der Glasröhre entfernt werden kann!

Die arsenige Säure lässt sich sowohl für sich als auch in Verbindung mit Alkali in der Glühhitze sehr leicht durch Hydrogen oder Kohlenoxydgas reduciren. Leitet

nan ihre Dämpfe über glühende Kohlen, so kann man die kleinste Menge arseniger Säure mit grosser Bestimmtheit nachweisen. Um diesen Versuch auszuführen, zieht man eine etwa $\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhre in eine Spitze von etwa 1 Zoll Länge aus, und schmilzt dieselbe zu. Gibt man ein noch so kleines Körnchen von arseniger Säure in das ausgezogene Ende und nahe darüber einen Kohlensplitter, so bildet sich, wenn man zuerst die Kohle zum Glühen bringt und darauf die arsenige Säure erhitzt, über dem Kohlensplitter an der kälteren Stelle des Röhrchens ein deutlich erkennbarer Metallspiegel. Die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe genügt zu diesem Versuche; hätte sich nur ein schwacher Anflug von metallischem Arsen an der Glasröhre gebildet, so kann man denselben leicht durch die Löthrohrflamme auf einem engeren Raum zusammentreiben und dadurch deutlicher sichtbar machen. Auch aus arsenigsauren Salzen kann man auf ähnliche Weise das Arsen isolirt erhalten, nur nimmt man statt einer spitz ausgezogenen Röhre ein Kugelröhrchen, und statt des Kohlensplitters als Reductionsmittel entweder Kohlenpulver, dem man zweckmässig etwas Borsäure zusetzt, oder noch vortheilhafter ein völlig trockenes Gemenge von Cyankalium und Soda. Die beiden Figuren 15 A, B mögen die gegebene Beschreibung des Verfahrens ver sinnlichen.



a enthält die arsenige Säure, respective Gemenge des arsenigsauren Salzes mit Cyankalium und Soda, b deutet die Stelle des Kohlensplitters an, c den Metallspiegel. Die Lichtung der enger ausgezogenen Glasröhre soll wenigstens so weit sein, dass eine gröbere Stricknadel bequem einzuführen ist.

Aber nicht bloss Kohle und Wasserstoff entziehen der arsenigen Säure den Sauerstoff, auch mehrere Metalle sind im Stande, unter gewissen Umständen dieselbe Wirkung hervorzubringen. Kommt Zink mit einer wässrigen Lösung der arsenigen Säure in Berührung, so wird kein oder fast kein metallisches Arsen gefällt, gibt man aber zugleich eine stärkere Säure, Schwefelsäure z. B. oder Salzsäure in die Lösung, so scheidet sich metallisches Arsen als schwarzes Pulver oder als schwarzer Ueberzug auf dem Zinke ab, gleichzeitig entwickelt sich, da das Zink nicht bloss auf Kosten der arsenigen Säure, sondern auch durch Wasserzersetzung oxydirt wird, neben freiem Wasserstoffgase Arsenwasserstoff. Auf dieser Reaction beruht die Anwendung des Marsh'schen Apparates zur Entdeckung von den geringsten Spuren arseniger Säure. (Vergl. Arsenwasserstoff.)

§. 355.

Als wichtigere Reagentien auf arsenige Säure sind noch anzuführen:

1. Schwefelwasserstoff färbt die wässrige Lösung der arsenigen Säure gelb, und erzeugt nach längerem Stehen oder nach Zusatz von Salzsäure einen citronengelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsen. In einer sauern Lösung der arsenigen Säure tritt dieser Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich auf. Weder Ammoniaksalze noch organische Substanzen hindern die Fällung; der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium, in Aetz- und kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak auf, und wird durch concentrirte Salzsäure selbst bei starkem Erhitzen weder zersetzt noch aufgelöst. Setzt man zur ammoniakalischen Lösung des Schwefelarsens eine Lösung von salpetersaurem Silber-

oxyd, so bildet sich durch Austausch der Bestandtheile Schwefelsilber, das als schwarzer Niederschlag herausfällt, und arsenige Säure, welche aufgelöst bleibt. Neutralisirt man die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure sehr vorsichtig, nachdem man das Schwefelsilber abfiltrirt hat, so fällt arsenigsaures Silberoxyd als gelber Niederschlag heraus, er entstand indem sich die arsenige Säure beim Neutralisiren mit dem überschüssig zugesetzten Silberoxyd vereinigte. Enthielt das dreifach Schwefelarsen überschüssigen Schwefel, so ist der nach dem Neutralisiren der ammoniakalischen Lösung erhaltene Silberniederschlag nicht gelb, sondern rothbraun, weil statt arseniger Säure Arsensäure gebildet wurde. Wird die ammoniakalische Lösung nach Entfernung des Schwefelsilbers, statt mit Salpetersäure neutralisirt, mit überschüssiger Salzsäure gefällt, so erhält man Chlorsilber als Niederschlag und freie arsenige Säure nebst den Ammoniaksalzen in der Lösung, verdampft man diese vorsichtig, so kann die arsenige Säure für sich erhalten und mit allen Reagentien geprüft werden.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Flüssigkeiten, welche noch nicht vollkommen zerstörte organische Substanzen, insbesondere vom fetten Muskelfleisch etc. enthalten, tritt öfter ein gelber Niederschlag auf, der sich ganz so wie der vom Schwefelarsen gebildete verhält, sogar nach der Oxydation mit Salpetersäure Silbersalze gelb oder braun und Kupfersalze grün fällt, ohne dass er eine Spur von Arsen enthielte, er gibt aber im Marsh'schen Apparate keine Arsenflecken, und bei Reductionsversuchen ein negatives Resultat. Ein gelber Niederschlag, der in Flüssigkeiten, welche organische Substanzen aufgelöst enthalten, nach Zusatz von Schwefelwasserstoff entsteht, soll daher nie ohne weitere Prüfung für Schwefelarsen erklärt werden.

2. Salpetersaures Silberoxyd fällt eine wässrige Lösung der arsenigen Säure erst nach sehr vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak; der Niederschlag ist gelb und löst sich in Salpetersäure leicht auf. Hatte man eine grössere Menge Salpetersäure genommen, so fällt aus dieser beim Neutralisiren mit Ammoniak das arsenigsaure Silberoxyd nicht mehr vollständig oder gar nicht mehr nieder, weil es in dem gebildeten salpetersauren Ammoniak löslich ist. Auch Ammoniak löst das arsenigsaure Silberoxyd, dessen Farbe dem phosphorsauren Silberoxyd ziemlich nahe kommt, jedoch etwas lebhafter ist, ausserdem löst sich das arsenigsaure Silberoxyd in Essigsäure leichter als das phosphorsaure Salz, das auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, keinen Knoblauchgeruch entwickelt, wie es bei dem arsenigsauren Salze der Fall ist.

Die Farbe des arsenigsauren Silberoxydes wird in Flüssigkeiten, welche nicht flüchtige organische Substanzen enthalten, nach längerem Stehen oder sogleich schmutzig und nach und nach schwarz. Uebrigens entsteht in einem heissen Aufgusse von Zwiebeln durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls ein gelber Niederschlag, der gleichfalls durch längeres Stehen bald schwarz wird. Daher kann die alleinige Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd nie die Gegenwart von arseniger Säure mit Sicherheit ermitteln.

3. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure erst nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, Kupferoxyd - Ammoniak aber sogleich einen zeissig-grünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, derselbe löst sich in Ammoniak und in Kali mit blauer Farbe auf, aus der Lösung in Kalihydrat scheidet sich aber beim längeren Stehen rothbraunes Kupferoxydul aus, indem sich auf Kosten des Kupfer-

oxydes die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirte, zugleich wird dabei die Flüssigkeit farblos.

Uebrigens liefert der zeissig-grüne Niederschlag der Kupfersalze in Lösungen arsenigsaurer Salze eben so wenig einen untrüglichen Beweis für die Anwesenheit der arsenigen Säure, als die bisher aufgezählten Reagentien; denn mehrere schwach gefärbte Abkochungen organischer Substanzen erzeugen einen ähnlichen grünen Niederschlag, wenn eine geringe Menge von Kali- oder Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt wurde, so z. B. ein Aufguss von Zwiebeln oder ein Absud von ungebranntem Kaffee.

4. Lösliche Bleisalze erzeugen in einer mit Ammoniak gesättigten Lösung der arsenigen Säure einen weissen Niederschlag nur dann, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt angewendet werden. Das arsenigsäure Bleioxyd entwickelt auf Kohle vor dem Löthrohre reducirt einen lange anhaltenden Knoblauchgeruch. Wegen dieses Verhaltens verdient dieses Reagens eine grössere Beachtung.

5. Unter den alkalischen Erden erzeugt nur Kalkwasser in einer wässerigen Lösung der arsenigen Säure einen bedeutenderen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk, der sich in freier arseniger Säure und in ammoniakalischen Salzen, insbesondere in Chlorammonium, leicht löst.

Gegenwart von Zucker verzögert die Fällung, desgleichen die Anwesenheit anderer organischer Substanzen.

Digerirt man arsenige Säure mit Magnesiahydrat, so bleiben selbst nach längerer Zeit noch nachweisbare Spuren in der wässerigen Lösung, noch weniger vermögen kohlenaurer Baryt oder kohlenaurer Kalk diese Säure vollständig zu binden. Schwefelsäure Bittererde erzeugt in einer Lösung der arsenigen Säure erst nach Zusatz von Ammoniak einen reichlichen Niederschlag, der in einer grösseren Menge von einer Salmiaklösung wieder verschwindet.

6. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit einer wässerigen Lösung der arsenigen Säure in der Kälte digerirt, bindet diese so vollständig, dass die Flüssigkeit frei von arseniger Säure ist. Auch diese Verbindung ist in salmiakhaltenden Flüssigkeiten etwas löslich.

7. Die geringste Menge arseniger Säure in einem engen Proberöhrchen mit essigsäurem Kali über der Spirituslampe erhitzt, wird beim Schmelzen des Gemenges zum Theile reducirt, zugleich entwickelt sich ein eigenthümlicher sehr unangenehmer Geruch, indem sich aus den Elementen der Essigsäure und dem Arsen ein flüchtiger Körper — Kakodyloxyd — bildet; in diesem Körper hat merkwürdiger Weise das Arsen seine charakteristischen Eigenschaften verloren, und es kann ohne vorgängiger Zerstörung dieser Verbindung nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt werden.

8. Die mit Salzsäure zersetzte wässerige Lösung der arsenigen Säure liefert auf blankem Kupfer schnell einen grauen metallischen Ueberzug, der beim Kochen der Flüssigkeit schwarz wird und sich in schwarzen Schuppen ablöst. Die reine wässerige Lösung der arsenigen Säure wirkt nicht auf Kupfer. Die Lösung der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure reagirt in der Wärme rasch, in der Kälte erst nach einigen Tagen oder Wochen.

§. 256.

Bezüglich der Gränzen, innerhalb welchen noch die arsenige Säure durch die oben angeführten Reagentien sichtbare Veränderungen erleidet, ist zu bemerken, dass durch Schwefelwasserstoff die arsenige Säure noch bei 80.000facher Verdünnung in

einer sauren Lösung angezeigt wird. Uebrigens soll nach Becker das Arsen durch Schwefelwasserstoff sich nicht absolut ausfällen lassen.

Der Niederschlag, welcher schwefelsaures Kupferoxyd in arsenigsauren Lösungen erzeugt, hat noch bei 12.000facher Verdünnung seine charakteristische grüne Farbe; die Gränze der Fällbarkeit durch dieses Reagens liegt nach den Angaben von Lassaigue bei 160.000facher, nach jenen von Brandes und Ebeling aber bei 250.000facher Verdünnung.

Die Fällung durch Kalkwasser tritt höchstens noch bei 4000- bis 5000facher Verdünnung auf.

Der graue Ueberzug auf Kupfer zeigt sich bei der wässerigen Säure beim Kochen noch bei 100.000facher Verdünnung sogleich, bei 200.000facher Verdünnung nach einer Viertelstunde, die Gränze der Reaction soll bei 300.000facher Verdünnung liegen.

§. 257.

Die arsenige Säure findet in der Industrie eine vielseitige Anwendung, insbesondere von den Töpfern zur weissen Glasur, von Hutmachern, ferner in Färbereien und Kaltundruckereien, bei der Glasfabrikation, um die durch Eisenoxydul grün gefärbte Glasmasse farblos zu erhalten. Dabei wird das Glas nicht arsenhaltig, denn die arsenige Säure wird bloss als Oxydationsmittel gebraucht, und das reducirte Arsen verflüchtigt sich vollständig bei der hohen Temperatur, welcher die Glasmasse ausgesetzt wird; weisses Glas ist immer arsenfrei, aber emailartig aussehendes, grünlich gefärbtes Glas könnte Arsen enthalten. Am häufigsten wird die arsenige Säure zur Darstellung von Malerfarben, insbesondere des Scheele'schen-, Schweinfurter- oder Wienergrün benützt. Das Scheele'sche Grün ist arsenigsaures Kupferoxyd, das Schweinfurtergrün enthält nebstdem noch essigsaures Kupferoxyd. Es ist eben nicht sehr selten, dass diese grünen arsenhaltigen Farben selbst zur Verzierung von Conditorwaaren gebraucht werden. Da viele hölzerne Hausgeräthe häufig mit arsenhaltenden grünen Farben überdeckt sind, so kann es sich ereignen, dass beim Verbrennen von derartigen Holzarten arsenige Säure in die Speisen geräth, wenn sie mit diesen Brennmaterialien gargekocht wurden. Die arsenige Säure ist ferner ein beliebtes Vertilgungsmittel des Ungeziefers, insbesondere der Ratten und Mäuse.

Endlich hat auch die arsenige Säure und ihre Verbindungen in der Arzneikunde Aufnahme gefunden. Das cosmische Pulver enthält 48 Gran arsenige Säure, 8 Gran Schuhsohlenasche, 12 Gran Drachenblut und 2 Drachmen Zinnober. Die Fowler'sche Arsenlösung enthält in 1 1/2 Drachme 1 Gran arsenige Säure. Die *pitulae asiatica* bestehen aus Pfeffer, arabischem Gummi und enthalten in jeder Pille 1/10 Gran arseniger Säure.

Wirkungen der arsenigen Säure.

§. 258.

Die arsenige Säure wirkt auf alle Thierclassen giftig. Da man die chemischen Veränderungen, welche dieses Gift in dem Organismus erzeugt, nicht kennt, so wird die arsenige Säure zu den sogenannten dynamischen Giften gezählt. Jedenfalls von Wichtigkeit für eine spätere naturgemässe Erklärung der Wirkungsweise des Arsen

auf den Thierkörper ist die Eigenschaft, mit allen eiweissartigen Substanzen und deren Abkömmlingen Verbindungen zu bilden, die sich durch die Fähigkeit auszeichnen, der Verwesung und Fäulniss zu widerstehen.

Die pathologischen Veränderungen, welche bei acuten Arsenvergiftungen auftreten, sind durchaus nicht constant, bald beobachtet man bloss die Symptome einer Magendarmentzündung, und das Nervensystem ist nicht oder nur leicht afficirt, bald fehlen die localen Erscheinungen und es treten vorherrschend Nervenaffectionen in den Vordergrund; zuweilen tritt der Tod ein, ohne dass besondere Störungen in den Functionen des Blut- und Nervensystems beobachtet werden, und ohne dass der anatomische Befund eine erhebliche Magenentzündung nachzuweisen vermag; unbedeutende Ohnmachten sind die einzigen Vorläufer des lethalen Ausganges.

§. 259.

Die gewöhnlichsten Symptome einer durch kleinere Gaben bewirkten Arsenvergiftung sind folgende: Speicheln, Zusammenschnürung des Schlundes, Ekel, häufig wiederkehrendes, anhaltendes Erbrechen (bei fester arseniger Säure nach 2—6 Stunden, bei Anwendung des Giftes in flüssiger Form nach 5—30 Minuten eintretend), brennender Schmerz in der Präcordialgegend, Angstgefühl, Kolikschmerzen und Diarrhöe, unlöschbarer Durst, unregelmässiger Puls, gehinderte Respiration, Ohnmachten, Hautjucken, lähmungsartiger Zustand der Extremitäten; dem Tode gehen häufige Krämpfe und sehr heftige Schmerzen vorher. Erfolgte Genesung, so bleiben öfter monate- und selbst jahrelang schmerzhaft, angeschwollene Gelenke, und Schwäche in den Armen und Unterschenkeln zurück.

Bei stärker gegriffener Gabe bieten die Vergifteten fast alle Symptome, wie sie bei Cholerafranken auftreten, der Beobachtung dar.

Zieht sich die Vergiftung einige Tage in die Länge, oder wird das Gift in kleinerer Gabe wiederholt verabreicht, so beobachtet man im Krankheitsverlaufe Intermissionen und Exacerbationen, die Symptome wechseln häufig, nur dauert das Erbrechen und der Durchfall hartnäckig fort.

§. 260.

Die anatomischen Veränderungen, welche an den Leichen von Vergifteten gefunden werden, sind eben so wenig constant oder charakteristisch, als die Symptome, welche nach Arsenvergiftungen auftreten. Es gibt Fälle, dass der Tod durch arsenige Säure erfolgte, ohne dass man die geringsten Verletzungen des Darmcanals wahrnehmen konnte. Das Vorhandensein oder Fehlen von Leichenveränderungen kann also nie als Beweis oder Gegenbeweis bei Vergiftungen mit Arsen benützt werden, sondern nur die Schlüsse bestätigen, welche aus den Symptomen und der chemischen Analyse sich ergeben. Die anatomischen Veränderungen an Leichen nach Arsenvergiftungen werden sehr häufig noch ganz unrichtig und übertrieben geschildert.

In der Regel beschränkt die arsenige Säure ihre deletäre Wirkung bloss auf die Magenschleimhaut, und wenn kleinere Mengen des Giftes in flüssiger Form den Tod zur Folge hatten, so fehlt häufig auch diese. Wo sie vorhanden ist, tritt sie als exsudativer Entzündungsprocess, gepaart mit Erweichung und Schorfbildung, auf; meist ist die Entzündung nur unbedeutend, an den Partien, wo noch grössere Mengen der festen arsenigen Säure haften, sieht man die Schleimhaut gefaltet und angeschwollen, geröthet, mit abgeschilferten Epithelium und einem gelblichweissen Exsudat überkleidet, in ihrem Gewebe gelockert, breiig mürbe, unmittelbar an der Stelle wo die Arsenküner liegen zu einem gelblichen oder grünlich bräunlichen Schorfe verwandelt.

Zwischen diesen vereinzeltten Herden, von denen geröthete Schleimhautfalten ausgehen, findet sich die innere Magenwand normal beschaffen, auch die Muskelhaut zeigt den eigenthümlichen Charakter ihres Gewebes. Magenperforationen, von welchen einige Schriftsteller sprechen, sind von Rokitsansky und Orfila nie beobachtet worden. Der Darreanal nimmt nur selten an der Entzündung Theil.

§. 761.

Die arsenige Säure gehört zu den heftigsten Giften, schon eine Gabe von weniger als einem halben Gran erzeugt Uebelbefinden und 2—6 Gran, so nimmt man allgemein an, können bereits tödtlichende Vergiftungszufälle hervorbringen. Uebrigens lässt sich erfahrungsmässig die kleinste für Menschen tödtliche Dosis durch den Versuch nicht bestimmen; man kennt einen Fall, wo ein vierjähriges Kind innerhalb 6 Stunden durch $4\frac{1}{2}$ Gran aufgelöster arseniger Säure getödtet wurde. Für Erwachsene sind jedenfalls grössere Dosen nöthig. Bekannt ist es, dass Gensensjäger, um mit grösserer Leichtigkeit hohe Gebirge zu besteigen, arsenige Säure nehmen; und bei Wechselfieberkranken hat Verfasser selbst bis zu 2 Gran täglich, durch 3 Tage fortgesetzt, ohne sichtbare nachtheilige Wirkung von Aerzten gebrauchen gesehen. Dagegen reichte wieder die, in einem halben Quartblatt Fliegenpapier enthaltene Menge arsenigsauren Kalis hin, in einem Kinde, welches das Papier aussaugte, heftige Vergiftungszufälle hervorzurufen, und auch 20—30 Tropfen Fowler'scher Tinctur genügen, nach wiederholtem Gebrauche, Intoxicationssymptome zu erzeugen. Gewiss ist es, dass die wiederholte Darreichung einer viel kleineren Dosis tödtliche Folgen nach sich ziehen kann; unvorsichtige oder tolldreiste Aerzte haben dafür genug Belege geliefert. Die beobachtete kleinste Gabe von festem Arsenik, welche nach 6 Tagen den Tod zur Folge hatte, betrug 30 Gran. Drei Drachmen arseniger Säure tödteten einen beauschten Burschen von 17 Jahren erst nach 41 Stunden. Unter 6 Personen, welche $\frac{1}{2}$ Pfund arseniger Säure statt Zucker verzehrt hatten; starb ein 11jähriger Knabe nach 11 Stunden ohne besonderen Zufällen. Orfila erzählt einen Fall, wo ein Mann, nachdem er sich mit 3 Drachmen arseniger Säure vergiftet hatte, noch 2 Stunden herumging, um von seinen Freunden Abschied zu nehmen, nach 5 Stunden wurden erst die Schmerzen etwas lebhafter und nach 9 Stunden erfolgte der Tod. War das Gift in aufgelöster Form, so tritt die Intoxication meist schon nach wenigen Minuten ein, im festen Zustande immer erst nach einer oder mehreren Stunden.

Abgesehen von der verschiedenen Individualität und dem jeweiligen Zustande des Magens ist die Intensität der Wirkung ganz besonders durch die Form bedingt, in welcher das Gift in den Organismus gelangt. Die in Wasser, und noch mehr die in alkalischen Flüssigkeiten gelöste arsenige Säure wirkt viel rascher, selbst bei kleinerer Gabe tödtlich, als wenn sie im pulverförmigen Zustande gereicht wird. Der Grund dafür liegt darin, dass die wässrige Lösung durch die Thätigkeit der aufsteigenden Gefässe bald ins Blut gelangt, durch dieses das Gift allen Organen in kurzer Zeit zugeführt, und somit als störender Factor in das Bereich aller chemisch vitalen Processen gezogen wird.

Die pulverige oder grobkörnige arsenige Säure haftet dagegen an den faltreicheren Partien der Magenschleimhaut fest, und ruft durch die daselbst gesetzte Reizung einen Entzündungsprocess hervor, von dem man ganz gegen alle richtigeren Beobachtungen angibt, dass er durch eine besondere Neigung zur Gangrän sich kundgabe. Wegen der schwereren Auflösbarkeit der arsenigen Säure gelangen verhältnissmässig nur geringe Mengen derselben ins Blut, und deshalb entwickeln sich in solchen Fällen die allgemeinen Symptome einer Arsenvergiftung langsamer, um im Ver-

gleich zur localen Affectation in minderer Intensität, so wie umgekehrt bei einer Vergiftung durch aufgelöste arsenige Säure der Tod eintreten kann, ohne dass eine auffallende Veränderung in dem Magen und Darmcanal beobachtet wird.

§. 363.

Werden kleinere Mengen Arsen anhaltend gebraucht, so stellen sich die Symptome der chronischen Arsenvergiftung ein, welche sich vorzüglich in einem Darnierliegen der Verdauungsthätigkeit und aller plastischen Functionen, in einem allmähigen Abnehmen der Lebenskräfte und einer solchen Empfindlichkeit des Magens, dass keine Nahrung mehr zurückbehalten werden kann, kund geben. Krämpfe sind auch partielle Lähmungen, besonders in den unteren Extremitäten, Hautausschläge, Hautwassersucht folgen nach, und Convulsionen, colliquative Schweißse und Diarrhöe beschliessen die Scene.

§. 364.

Hatte eine Vergiftung mit arseniger Säure den Tod nicht zur Folge, so wird das Gift durch die Excretionsorgane nach und nach wieder aus dem Körper geschafft, die Nieren sind es insbesondere, welche diese Ausscheidung vermitteln.

Schon wenige Stunden nach der Anwendung der arsenigen Säure ist man im Stande dieselbe im Harne wieder aufzufinden, die vollständige Ausscheidung des Giftes erfolgt indessen sehr langsam, denn eine angestellte Probe lehrte, dass in dem Harne eines Patienten, der wegen eines langwierigen Nervenleidens mehrere Wochen hindurch die Fowler'sche Lösung gebrauchte, selbst noch nach dem 17. Tage, wo das Mittel bereits ausgesetzt war, die arsenige Säure mittelst des Marsh'schen Apparates aufgefunden wurde. Will man dem Versuche Lassaigue's, der einen Hund mit 0,5 Grammen arseniger Säure, welche mit 12 Grammen Opium vermischt war, vergiftete, und nach dem 3 Stunden darauf erfolgten Tode weder in der Leber noch im Herz oder Blut das Gift auffand, einen beweisenden Werth zuerkennen, so kann man mit Lassaigue annehmen, dass das Opium oder Morphin die schnelle Resorption des Giftes verhindern; oder mit Orfila, der mehrere Versuche vornahm, folgern; dass, wenn durch das Opium eine reichliche Urinabsonderung veranlasst wird, die schädliche Wirkung der arsenigen Säure verlangsamt und das Leber länger erhalten werde. Schwache Dosen Opium mindern und verzögern das Erbrechen, lindern die Schmerzen, reichliche harntreibende Getränke allein mindern gleichfalls die Intensität der Vergiftungssymptome. Eine Frau, die nach der Einnahme von $\frac{1}{2}$ Unze arseniger Säure von den furchtbarsten Zufällen ergriffen wurde, und durch die mit Salpeter stark versetzten Getränke nach kurzer Zeit 10 Litres Urin entleerte, war nach 8 Tagen wieder auf dem Wege der Genesung, und eine andere Frau wurde ebenfalls von einer bedeutenden Vergiftung einzig durch den reichlichen Gebrauch diuretischer Getränke schnell hergestellt. 3—4 Gran arseniger Säure im Magen applicirt tödten Hunde, wenn das Erbrechen durch Unterbindung des Oesophagus gehindert wird, und sie sich selbst überlassen bleiben; können sie erbrechen und bekommen sie zugleich Diuretica, so sind sie gerettet. Tonische oder excitirende Mittel, China, Fleischbrühe u. dgl., haben auf den Verlauf der Vergiftung keinen Einfluss.

§. 364.

Der weisse Arsenik entfaltet übrigens seine lethale Wirkung nicht bloss wenn er sich vom Magen aus über den Körper verbreitet. Mehrfache Beobachtungen sprechen dafür, dass das Einathmen seiner Dämpfe, die Application auf die auskleidende

Schleimhaut der Nase, des Mastdarms, der Scheide, ja selbst die Einverleibung in subcutane Zellgewebe und in seröse Membranen zur Erzeugung vergiftender Zufälle genügen. Hunde sterben an derselben Gabe weissen Arsens, wenn das Gift in das Zellgewebe der Haut eingetragen wird, fast schneller, als wenn es in den Magen applicirt worden wäre.

Die arsenige Säure durchdringt alle Gewebe, und je blutreicher das Organ ist, desto grössere Mengen arseniger Säure findet man nach Vergiftungen in demselben abgelagert. Ist die Vergiftung anders nicht in sehr kurzer Zeit tödtlich abgelaufen, so findet man keine Partie des Organismus, die arsenfrei wäre. Bei einem Hunde, der in getheilten Gaben 30 Gran arsenigsaures Kali erhielt, der aber den bei weitem grösseren Theil des Giftes durch Erbrechen entleert hatte, demungeachtet nach 3 Tagen der Vergiftung erlag, wurden nebst dem Nahrungscanal und dem Blute auch die Leber, die Milz, die Nieren, die Lungen, das Herz, das Gehirn und selbst das saftlose Muskelfleisch der Hinterbacken arsenhältig gefunden.

Durch diese so leichte Verbreitung der arsenigen Säure über den gesammten Organismus ist es gerade bei diesem Gifte sehr leicht möglich zu entscheiden, ob wirklich eine Vergiftung Statt fand, oder ob erst nach dem Tode das Gift in den Cadaver gelangt sei.

§. 265.

Noch muss der hemmende Einfluss der arsenigen Säure auf den Fäulnisprozess Erwähnung finden. Während in früherer Zeit die Ansicht vorherrschend war, dass die Leichen der durch Arsen vergifteten Individuen einer schnellen Verwesung unterliegen, hat sich in neuerer Zeit die entgegengesetzte Ansicht Geltung verschafft. Wahres an der Sache ist, dass grössere Mengen der arsenigen Säure den Fäulnisprozess aufhalten, kleine Mengen dagegen auf denselben nicht modificirend wirken. Man findet daher häufig an exhumirten Cadavern die arsenreicheren Organpartien mehr conservirt, während die übrigen Körpertheile einem der Zeit entsprechenden Fäulnisprozess unterliegen. Der Arsenik hindert den Fortschritt der Fäulnis vorzüglich dann, wenn die Cadavertheile von der Lösung des Giftes durchtränkt sind. Die pulverige arsenige Säure vermag nur die nächste Umgebung vor der Fäulnis zu schützen. Ob die Umwandlung der Leichen in eine mumienartig vertrocknete oder in eine fettwachsähnliche Masse ebenfalls durch Arsen veranlasst und bewirkt werde, ist noch nicht mit aller Bestimmtheit ausgemittelt. Sehr viele Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen. Während dieses Processes soll die Menge des Arsens sich vermindern, und ein knoblauchartiger Geruch sich an den Cadavern entwickeln.

§. 266.

Als Vehikel, durch welche das Arsen gereicht wird, mögen nebst den verschiedenen Nahrungsmitteln noch angeführt werden: Schnupftabak, Vesicantien, Pflaster, Räucherungen (meist zufällig bei Arsenwerken, Bereitung von Weisskupfer u. dgl.). Zufällige Arsenvergiftungen können natürlich auf die verschiedenste Weise sich ereignen. Brunnenwasser, in dessen Nähe mehrere 1000 Centner Cobalterze aufgeschichtet waren, zeigte Arsengehalt. Mit arsenhaltenden Farben lackirte Tassen geben an säuerliche Obstsorten die giftige Farbe ab, und haben auf solche Weise schon öfter Vergiftungen veranlasst.

§. 267.

Die Kenntniss der Gegenmittel, welche bei Arsenvergiftungen in Anwendung kommen, ist für den Gerichtschemiker von besonderer Wichtigkeit, weil einerseits

araus Anhaltspuncte für die Beurtheilung der Frage, ob unter den gegebenen Umständen eine wirkliche Vergiftung stattfinden konnte, gewonnen werden, andererseits die Methode der Untersuchung je nach den angewandten Gegenmitteln verschiedene Modificationen erheischt.

Die Zahl der für Arsenvergiftungen empfohlenen Gegenmittel ist nicht klein; bezüglich ihrer Wirkungen lassen sie sich in nützliche, in unwirksame und in geradezu schädliche eintheilen.

Unter den wirksamen verdient das Eisenoxydhydrat, oder wenn Verbindungen der arsenigen Säure die Vergiftung veranlassen, das essigsäure Eisenoxyd den ersten Rang. Im aber dem Zweck zu entsprechen, soll dasselbe sorgfältig bereitet sein. Vor allem muss es selbst arsenfrei sein. Dieser Umstand ist gerade für gerichtliche chemische Untersuchungen von höchster Wichtigkeit; der im Handel vorkommende Eisenvitriol und das Eisenoxyd, welches als Rückstand bei der Bereitung des Nordhäuseröls bleibt, sind häufig arsenhaltig, sie dürfen also durchaus nicht zur Darstellung des Eisenoxydhydrates verwendet werden. Da ferner die meiste Salzsäure des Handels arsenhaltig ist, so ist es gerathener, statt aus Eisenchlorid aus reinem schwefelsauren Eisenoxyd das Präparat darzustellen. Wichtig ist es ferner, dass das Eisenoxydhydrat seinen bei der Fällung erhaltenen lockeren Aggregatzustand nicht verliere; ein Präparat, welches aus geglühtem Eisenoxyd, das in Wasser suspendirt erhalten wird, besteht, ist wenig empfehlenswerth, weil die arsenige Säure bei ihrer ohnehin geringen Verwandtschaft zu den Basen von einem solchen Eisenoxyde nur sehr schwer chemisch gebunden wird, man belastet in einem solchen Falle nur den Magen und Darmcanal mit einem die entzündliche Affection steigernden und im günstigsten Falle mit einem indifferenten Körper. Ferner muss das Eisenoxydhydrat von den bei seiner Darstellung gebildeten Salzen gut ausgewaschen sein, dieses ist besonders wichtig, wenn man es aus dem Eisenchlorid durch Fällung mit Ammoniak dargestellt hat; wäscht man den Salmiak nicht sorgfältig aus, so führt man neben dem Gegenmittel zugleich ein zweites Mittel ein, das die wohlthätige Wirkung des Eisenoxydhydrates lähmt, denn das arsenigsäure Eisenoxyd löst sich etwas in Salmiak auf und gelangt dann durch Absorption in das Blut, wo es ebenso wie die freie arsenige Säure giftige Wirkungen entfalten kann. Weniger nachtheilig gestaltet sich die Sache, wenn das Eisenoxydhydrat aus dem schwefelsauren Eisenoxyde durch Fällung mittelst kohlen-saurem Natron bereitet wurde, bei schlechtem Auswaschen enthält dann das Präparat Glaubersalz, das durch seine purgirende Wirkung die Entfernung des Giftes ausserhalb des Organismus wohl befördert, aber falls sich eine Entzündung des Darmcanals entwickelt hätte, schädlich werden kann. An Kaninchen angestellte Versuche haben gelehrt, dass Salmiak haltendes Eisenoxydhydrat die Absorption der arsenigen Säure ins Blut und deren Ausscheidung durch den Harn nicht vollkommen hindere, auch bleibt die tödtliche Wirkung nicht aus, sondern sie wird gewöhnlich nur etwas verzögert. Der Harn enthält selbst bei Anwendung von gut vorbereitetem Antidot nachweisbare Spuren arseniger Säure.

Dem Eisenoxydhydrat sehr nahe steht das Bittererdehydrat und die locker gebrannte Aetzmagnesia. In Rücksicht auf das mechanische Moment verdient dieses Präparat schon vermöge seiner geringeren Schwere und der grossen Lockerheit vor dem Eisenoxydhydrate den Vorzug, es scheint aber in seiner chemischen Wirkung dem genannten Oxyde nachzustehen, auch ist die arsenigsäure Magnesia in Salmiak haltenden Flüssigkeiten noch leichter löslich als das arsenigsäure Eisenoxyd. Beachtenswerth ist die Beobachtung, dass man im Harne von Kaninchen, welche einen Gran arsenige Säure in wässriger Lösung und darauf Magnesiahydrat in den Magen eingespritzt erhielten, 24—36 Stunden nach dem Versuche ein bedeutendes weisses

Sediment antrifft, welches aus arseniger Säure und Magnesiasalzen besteht. Die günstige Wirkung dieses Antidots ist durch viele Erfahrungen festgestellt. Ob aber diese Wirkung in der Bildung eines in den Darmsäften fast unlöslichen und darum in die Säftemasse nicht aufnehmbaren Verbindung oder darin beruhe, dass die arsenige Säure in einer Form den Organismus durchziehe, in welcher sie weniger geeignet ist auf dessen vitale Prozesse in höherem Grade störend einzuwirken, dürfte nach den oben angeführten Beobachtungen am Kaninchenharn durchaus nicht zu Gunsten der ersteren Ansicht zu entscheiden sein. Noch ist zu bemerken, dass die arsenige Säure, selbst wenn sie mit einem grossen Ueberschuss von locker gebrannter Bittererde und mit Wasser zu einem Brei angerührt wird, nur sehr langsam mit der Base sich vereinigt, und dass die filtrirte Flüssigkeit immer nachweisbare Mengen des Giftes gelöst enthält. Zuckermagnesia wäre dem locker gebrannten Präparate vorzuziehen.

Schon minder wirksam und nur für jene weniger häufig vorkommenden Vergiftungsfälle, in welchen das Gift in Lösung verabreicht wurde, empfehlenswerther ist das Kalkwasser; denn der arsenigsaurer Kalk ist, in etwas grösserer Menge, selbst ein Gift.

Milch und schleimige Getränke verdienen, besonders wegen ihrer reizmindernden und die örtlichen Symptome mehr beschwichtigenden Wirkung in Gebrauch gezogen zu werden; die Milch dürfte insbesondere auch dadurch zu einem wahren Antidot werden, dass die arsenige Säure sowohl mit den Basen ihrer Salze als mit dem Käsestoff schwer lösliche Verbindungen eingeht und dadurch die Vergiftungszufälle auf einen minderen Grad der Intensität herabsetzt.

Opiate mässigen das Erbrechen, verlangsamen die Resorption und können durch Beförderung der Diurese das Leben länger erhalten. Uebrigens werden die Vergiftungssymptome durch die gleichzeitige Narcose verdeckt und insofern sind die Opiate geeignet eine Arsenvergiftung weniger erkennbar zu machen und Täuschungen zu veranlassen.

Als nutzlose Gegenmittel, von denen übrigens manche ihre warmen Vertheidiger gefunden haben, mögen erwähnt werden: Kohle, von Bertrand empfohlen; vermeint man damit den Darmcanal auszufegen, so wäre Sand jedenfalls noch vorzuziehen; gerbstoffhaltige Mittel, Zuckerwasser, Essigsäure.

Schädlich wirken 1. Schwefellebern, weil sie das Gift in eine noch löslichere Form verwandeln, und 2. Schwefelwasserstoff, weil eine grosse Menge desselben in den Magen eingebracht gleichfalls giftige Wirkungen erzeugt.

Arsensäure.

§. 369.

Arseniksäure. AsO_5 .

Diese Säure ist dem Publicum viel weniger zugänglich, denn sie wird fast ausschliesslich nur in den Laboratorien der Chemiker dargestellt und hat in der Industrie eine sehr beschränkte Anwendung gefunden. Weniger weil diese Säure als Giftmittel benützt wird, als weil sie bei manchen Untersuchungen auf die Gegenwart des Arsens erhalten wird, nimmt sie die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers für sich in Anspruch.

Die Arsensäure entsteht aus dem Arsenmetall und seinen verschiedenen Verbindungen unter dem Einflusse kräftig oxydirender Substanzen, so beim Behandeln von Arsen oder arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure oder mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, beim Schmelzen von Arsenverbindungen mit Salpeter

der chlorsaurem Kali, bei der Digestion der arsenigen Säure mit unterchloriger Säure oder mit Bleichsalzen oder auch mit freiem Chlor.

Die Arsensäure ist im wasserfreien Zustande eine milchweisse Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dann zerfliesst. Demungeachtet löst sie sich in Wasser nur langsam auf, sie erfordert zur vollständigen Lösung 6 Theile kaltes und 2 Theile weisses Wasser; auch in Alcohol ist diese Säure löslich, fette Oele nehmen von derselben nur geringe Mengen auf. Die Arsensäure schmilzt in der Glühhitze zu einer weissen Masse, die beim Lösen in heissem Wasser schwerer lösbare arsenige Säure zurücklässt, bei noch mehr gesteigerter Temperatur entlässt sie Sauerstoff und sublimirt in arsenige Säure umgewandelt.

§. 260.

In ihren Reactionen zeigt die Arsensäure von der arsenigen Säure folgende Abweichungen:

1. Schwefelwasserstoff erzeugt in der durch Salzsäure angesäuerten Lösung der Arsensäure erst nach einiger Zeit (eine halbe bis mehrere Stunden) einen hellgelben Niederschlag, der rascher beim Erwärmen der Flüssigkeit zum Vorschein kommt. Das gebildete Schwefelarsen (AsS_3) unterscheidet sich kaum von dem dreifach Schwefelarsen, welches bei der Fällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff erhalten wird, letzteres ist nur etwas lebhafter gelb gefärbt. Die Lösungsmittel sind für beide dieselben, wird aber die ammoniakalische Lösung des Fünffach-Schwefelarsen mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt und darauf, nachdem das gefällte Schwefelsilber abfiltrirt ist, mit Salpetersäure sehr vorsichtig neutralisirt, so erhält man keinen eigelben Niederschlag, wie er unter gleichen Umständen bei der arsenigen Säure auftritt, sondern einen braunrothen, indem das fünffache Schwefelarsen und das Silberoxyd durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile sich in Arsensäure und Schwefelsilber umsetzen ($\text{AsS}_5 + 5\text{AgO} = 5\text{AgS} + \text{AsO}_5$) und die Arsensäure sich mit dem überschüssig zugesetzten salpetersauren Silberoxyde zu arsenisaurem Silberoxyd verband, das in der neutralen Flüssigkeit unlöslich als rother Niederschlag herausfällt. Hat man die Arsensäure enthaltende Flüssigkeit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure so lange erwärmt, bis sie nach letzterer Säure riecht und dann die Erwärmung fortgesetzt, bis die überschüssige schweflige Säure wieder abgedunstet ist, so ist die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt worden, indem die schweflige Säure zu Schwefelsäure sich oxydirte, Schwefelwasserstoff erzeugt, daher in einer so behandelten Flüssigkeit rasch einen Niederschlag, der aber nicht aus fünffach, sondern aus dreifach Schwefelarsen besteht.

Schwefelammonium gibt in den Lösungen neutraler arsensaure Salze keinen Niederschlag, in der freien Säure erzeugt dieses Reagens, wenn nur wenige Tropfen zugesetzt wurden, allerdings eine Fällung, aber der geringste Ueberschuss des Fällungsmittels genügt den Niederschlag wieder zu lösen; gibt man aber dieser Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein hellgelber Niederschlag, der besonders beim Erhitzen sich schneller absetzt, gewöhnlich aber mit Schwefel vermengt ist, der in Folge des durch die Säure zersetzten Schwefelammoniums mit niederfiel. In sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung sehr langsam, sie kann durch Erwärmen befördert werden.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt schon in einer Lösung der freien Arsensäure einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, die Fällung ist aber nicht vollständig, denn der Niederschlag ist in Salpetersäure, im Ammoniak und insbesondere in salpetersaurem und in arsensaurem Ammoniak löslich. Enthält eine

Flüssigkeit neben Arsensäure auch arsenige Säure, so wird selbst dann, wenn die arsenige Säure überwiegt, durch Silberlösung bei Neutralisation mit Ammoniak ein brauner Niederschlag erhalten. Wird dieser Niederschlag mit Hilfe eines ammoniakalischen Salzes in Ammoniak aufgelöst, so erhält man beim vorsichtigen Zutropfen von Salpetersäure zuerst eine gelbe Fällung von arsenigsaurem und dann erst eine braune Fällung von arsensaurem Silberoxyd.

Kupfersalze erzeugen in den neutralen Auflösungen arsensaurer Salze einen blass blaugrünen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd, aus dem Kalilösung kein Kupferoxydul absondert.

Bleisalze geben in den neutralen Lösungen der Arsensäure einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Magnesiumsalze bewirken nur in den concentrirteren neutralen Lösungen eine Fällung, in verdünnten Lösungen entsteht keine Fällung, setzt man aber Ammoniak zu oder kocht man das Ganze, so entsteht ein Niederschlag, der in ammoniakalischen Salzen unlöslich ist und beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Eisenoxydhydrat vermag nur in sehr grossem Ueberschusse die sämtliche Arsensäure zu binden.

Der Niederschlag, welchen überschüssiges Kalkwasser in der Arsensäure oder Chlorcalcium in arsensauren Salzlösungen erzeugt, ist in Salmiak und auch in anderen ammoniakalischen Salzen löslich; freies Ammoniak erschwert die Lösbarkeit des arsensauren Kalkes in ammoniakalischen Salzen. Kohlensäure Kalkerde fällt die Arsensäure nicht vollständig und bei Gegenwart von Salmiak gar nicht.

Gegen reducirende Substanzen verhält sich die Arsensäure wie die arsenige Säure. Mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung entwickelt sie Arsenwasserstoff, im Reductionsröhrchen mit Kohle oder mit Cyankalium und Soda geglüht, setzt sie einen Metallspiegel ab.

§. 270.

Die Salze der arsenigen wie der Arsensäure werden durchs Glühen sämmtlich zerlegt, aber nach der verschiedenen Beschaffenheit der Metalloxyde sind die Zersetzungsproducte verschieden. Einige arsenigsaure Salze verwandeln sich unter Abgabe von Arsen in arsensaure Salze, andere geben die arsenige Säure ab. Glüht man sie nach Zusatz von Kohlenpulver, so bilden die leichter reducibaren Metalloxyde, z. B. das Kupferoxyd, ferner die Oxyde des Eisens, des Nickels, des Kobalts, Arsenmetalle und es erscheint kein Metallspiegel, die schwerer reducibaren Metalloxyde aber, z. B. die Kalkerde etc., entlassen die arsenige oder die Arsensäure, welche durch Kohle reducirt metallisches Arsen an den kälteren Stellen des Reductionsröhrchens absetzt. Setzt man dem Kohlenpulver Borsäure zu, so wird aus fast allen Verbindungen metallisches Arsen selbst bei geringerer Glühhitze erhalten.

Gewöhnlich hält man die Arsensäure für ein noch intensiveres Gift als die arsenige Säure. Wöhler und Frerichs neueste Untersuchungen haben das Gegentheil dargethan. Ihre Wirkungen treten langsamer ein und sind weniger localreizend.

- Arsenwasserstoff. AsH_3 .

§. 271.

Wenn Substanzen eine so geringe Menge Arsen beigemischt enthalten, dass dessen Entdeckung durch alle übrigen bisher namhaft gemachten Reagentien zweifelhaft bleibt

oder nicht mehr ausführbar ist, so lässt sich durch die Verwandlung der Arsenverbindungen in Arsenwasserstoffgas noch ein directer Beweis über deren Anwesenheit führen. Die genaueste Kenntniss dieser Verbindung ist daher für den Gerichtschemiker von der grössten Wichtigkeit.

Der Arsenwasserstoff ist vielleicht die giftigste unter allen bisher bekannt gewordenen Arsenverbindungen, er tödtet, wenn auch nur kleine Mengen davon eingeathmet werden (ein voller Athemzug des reinen Gases genügt) unter den fürchterlichsten Schmerzen nach einem 6—12 tägigen Krankenlager. Die Ausmittlung einer solchen Vergiftung dürfte manchen Chemiker in arge Verlegenheit setzen. Die Lunge und auch das während der kurzen Krankheit gebildete pleuritische Exsudat sind arsenhaltig gefunden worden, auf diese müsste demnach vor allen die Aufmerksamkeit des Arztes sowohl als des Chemikers gerichtet sein.

§. 212.

Der Arsenwasserstoff entsteht, wenn Arsen mit dem Wasserstoff, der eben aus anderen Verbindungen frei wird (im *status nascens*) zusammentrifft, wird gleichzeitig auch das Arsen aus seinen Verbindungen abgeschieden, so findet die Bildung des Arsenwasserstoffes noch leichter statt. Uebrigens erzeugt sich diese Verbindung nicht unter allen Umständen, und auch nicht aus allen arsenhaltigen Substanzen. Sie tritt nicht auf, wenn neben dem freiwerdenden Wasserstoff ein Körper vorhanden ist, der oder dessen Bestandtheile zum Arsen grössere Verwandtschaft als das Hydrogen haben, z. B. Schwefelwasserstoff, auch dann nicht, wenn der Wasserstoff mit Substanzen zusammentrifft, welche denselben mit grösserer Affinität anziehen, als es das Arsen vermag, z. B. sauerstoffreiche Verbindungen, die Säuren des Stickstoffs, des Chlors, letzteres selbst im freien Zustande. Ebenso wenig bildet sich Arsenwasserstoff, wenn das Hydrogen mit Arsenverbindungen zusammentrifft, welche unter den Umständen, unter welchen das Wasser zersetzt wird, noch keine Zersetzung erleiden, so werden z. B. die Schwefelverbindungen des Arsens weder durch die Metalle noch durch die Säuren zerlegt, welche die Zersetzung des Wassers veranlassen. Nur die Sauerstoffverbindungen des Arsens und einige Arsenmetalle eignen sich zur Darstellung des Arsenwasserstoffes. Behandelt man Arsenmetalle, z. B. Arsenkalium, mit Wasser oder arsenhaltiges Zink oder Eisen mit verdünnten Säuren, trifft arsenige Säure mit Schwefelsäure oder Salzsäure bei Gegenwart eines Metalles zusammen, welches entweder das Wasser der Sauerstoffsäure zu zersetzen oder sich mit dem Radical der Wasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verbinden vermag, so erhält man entweder reines oder mit überschüssigem Hydrogen gemengtes Arsenwasserstoffgas.

§. 213.

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von 2,69 specifischem Gewicht, das sehr widerlich ekelerregend riecht, sehr giftig wirkt, auch mit viel Luft gemengt Ueblichkeit, Erbrechen, Schwindel und Beklemmung bewirkt. Das Wasser absorbirt nur eine sehr geringe Menge dieses Gases, Terpentinöl nimmt eine grössere, fette Oele kleine Quantitäten desselben auf.

Der Arsenwasserstoff hält seine Bestandtheile sehr lose gebunden; leitet man denselben durch enge Glasröhren, welche mittelst Weingeistflammen an einzelnen Stellen bis zum Rothglühen erhitzt werden, so zerfällt er in Arsen, das sich ringförmig an den kälteren Stellen der Röhre als Metallspiegel absetzt, und in Wasserstoff, der aus der Röhre entweicht.

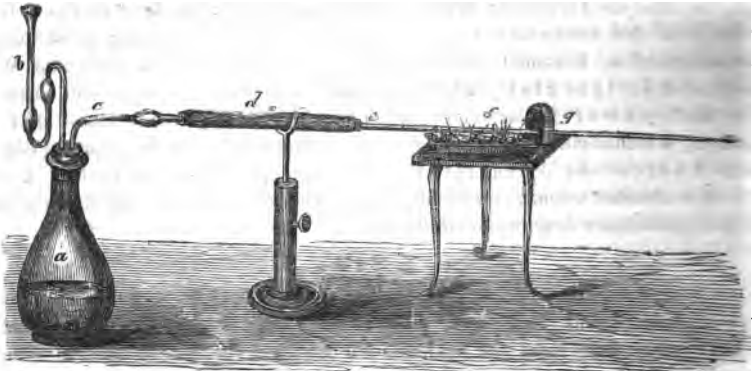
In Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft lässt er sich durch brennende Körper entzünden und er brennt mit blauweisser Flamme; ist zu viel überschüssiger Wasserstoff zugegen, so erscheint die Flamme gelb. Die Verbrennungsproducte sind nach der Menge des Zutritt findenden Sauerstoffs verschieden. Bei reichlichem Zutritt bildet sich Wasser und arsenige Säure, im entgegengesetzten Falle verbrennt bloss der Wasserstoff und metallisches Arsen setzt sich in den Wandungen des die Flamme umgebenden Gefässes ab. Lässt man das freiwerdende Arsenwasserstoff aus einer engen Mündung ausströmen, entzündet es und hält man dann in den Flammenkegel eine blanke Porzellanplatte, so bedeckt sich diese mit metallglänzenden grauen oder schwarzen Flecken, welche übrigens, wenn die Stelle sehr heiss wird, wieder verschwinden; will man sie also fixiren, so müssen immer kühlere Stellen der Platte in den Flammenkegel gehalten werden. Je mehr freies Wasserstoffgas dem Arsenwasserstoff beigemischt ist, desto vollkommener scheidet sich das Arsen als Metallspiegel ab.

Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zersetzen das Gas, Sublimatlösung lässt mit demselben in Berührung einen braungelben Niederschlag fallen. Auch die Metalloxyde wirken in der höheren Temperatur insbesondere leicht zersetzend auf das Arsenwasserstoffgas. Die Lösungen der leichter reducirbaren Oxyde des Silbers, Goldes, Platins scheiden sich mit Arsenwasserstoff in Berührung regulinisch ab, indem ihr Sauerstoff zur Bildung von Wasser und arseniger Säure verwendet wird. Leitet man über erhitztes Kupferoxyd oder über reines Kupfer Arsenwasserstoff, so bildet sich Arsenkupfer, das an seiner weissen Farbe sehr leicht erkannt wird.

§. 274.

Auf der Bildung und den Zersetzungen des Arsenwasserstoffes beruht die Entdeckung des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates. Dieser besteht seinen wesentlichsten Bestandtheilen nach (Fig. 16) aus einer Gasentbindungsflasche *a*, welche

Fig. 16.



granulirtes chemisch reines oder wenigstens arsenfreies Zink enthält und mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes zu verschliessen ist. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht entweder eine gerade Trichterröhre bis nahe an den Boden der Flasche, oder eine Welter'sche Trichterröhre *b*, die nahe unter dem Kork zu einer feineren Spitze ausgezogen endet. Durch die andere Oeffnung des Korkes geht die rechtwinklicht gebogene, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasene Verbindungsröhre *c*, welche in eine

weitere, etwa einen halben Schuh lange Glasröhre *d* mündet, die mit Chlorcalcium oder mit Baumwolle oder mit Asbest gefüllt ist und zum Trocknen des durchströmenden Gases dient. Von dem Trockenrohre geht eine längere (2—3 Schuh), sehr enge Röhre von strengflüssigem Glase *e* ab, die in eine enge Spitze ausgezogen ist und etwa 3—4 Zoll vor dem Ende rechtwinklicht aufgebogen sein kann. Man entwickelt nun in dem so zusammengesetzten und luftdicht verbundenen Apparate, dessen verschiedene Modificationen in den Figuren 16 und 17 ersichtlich sind, durch Eingießen von mit 6 Theilen Wasser verdünnter reiner Schwefelsäure zuerst Wasserstoffgas, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, darauf prüfe man durch Erhitzen der engeren Glasröhre *e* und durch Anzünden des entweichenden Gases letzteres auf seine Reinheit, es darf in der Glasröhre kein brauner oder schwarzer Ring sich absetzen, noch auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanplatte sich ein Arsenflecken zeigen.

Ist auf diese Weise dargethan, dass die Materialien, welche zur Untersuchung auf Arsen verwendet werden, arsenfrei sind, so giesse man durch die Trichteröhre *b* die auf Arsen zu prüfende Substanz, spüle das Trichterrohr mit destillirtem Wasser nach, damit nichts von der arsenhaltenden Flüssigkeit in derselben bleibe, und erhalte die Glasröhre *e* entweder an mehreren Stellen mittelst Spirituslampen (Fig. 17) oder ungefähr 2 Drittheile ihrer Länge mittelst Kohlenfeuer (Fig. 16) rothglühend, zu-

Fig. 17.

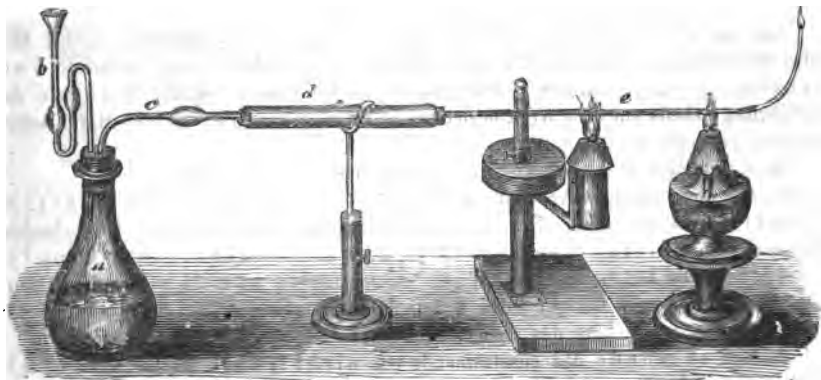
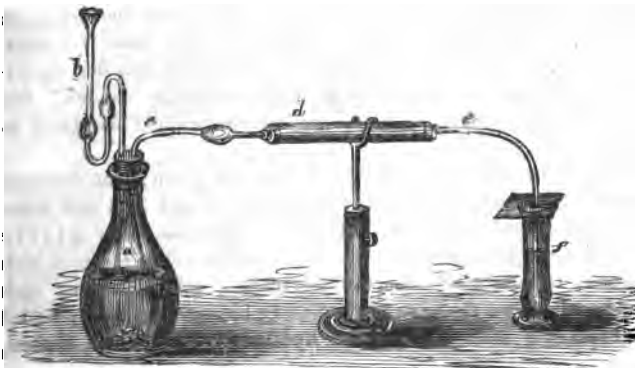


Fig. 18.



gleich zündet man das entweichende Gas entweder an und prüft es auf einen Arsengehalt durch eine hineingehaltene Porzellanplatte, oder man lässt es (Fig. 18) durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd streichen, welches das Arsenwasserstoff-

gas, das sich der zersetzenden Einwirkung der Glühhitze entzog, in arsenige Säure verwandelt, während metallisches Silber zu Boden fällt. Der grössere Theil oder alles in der Flüssigkeit anwesende Arsen ist in der Röhre *e* als Metallring angesammelt, der kleinere verbrannte entweder, oder er findet sich in der salpetersauren Silberlösung als arsenige Säure, die mit allen charakteristischen Reagentien weiter geprüft werden kann und soll. Zu diesem Zwecke filtrire man das gefällte regulinische Silber ab und theile das Filtrat in zwei Theile. Den kleineren Theil neutralisire man sehr vorsichtig mit Ammoniak, es fällt arsenigsäures Silberoxyd eigelb heraus, den grösseren Theil der Flüssigkeit versetze man zur Entfernung des noch aufgelösten Silberoxydes mit Salzsäure und darauf von der abfiltrirten Lösung eine Probe mit Schwefelwasserstoff, um Schwefelarsen, und eine andere Probe mit Kupferoxydammoniak um Scheele'sches Grün darzustellen. Damit ist der Beweis von der wirklichen Gegenwart des Arsens geschlossen.

Hat man das Gas nicht in salpetersaure Silberlösung streichen lassen, so muss noch nachgewiesen werden, dass die Metallringe in der Gasentbindungsröhre *e* wirklich von Arsen und von keinem anderen Metalle, insbesondere von Antimon gebildet sind. Wie dieser Nachweiss zu führen sei, soll weiter unten angegeben werden.

§. 275.

Um die ganze Operation mit der nöthigen Genauigkeit auszuführen und sich dabei möglichst vor Täuschungen oder Fehlern zu bewahren, sind mehrere Vorsichtsmassregeln zu beobachten, welche sich theilweise auf die Methode der Ausführung, theils auf die Form beziehen, in welcher das Arsen in den Marsh'schen Apparat gebracht werden muss.

Bezüglich des methodischen Verfahrens ist zu beachten:

1. Alle dazu nöthigen Apparate und Reagentien müssen rein oder wenigstens arsenfrei sein und deshalb vor ihrer Anwendung geprüft werden. Insbesondere hüte man sich unreine Trichterröhren oder schon gebrauchte Pfropfen anzuwenden, die Gefahr einer zufälligen Verunreinigung ist nicht so unwahrscheinlich, als dass sie vor Gericht jedes Bedenken beseitigen könnte. Man glühe daher wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde lang das entweichende Wasserstoffgas.

2. Man entzünde das ausströmende Gas nicht früher als bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, auch das Erhitzen der Glasröhre darf erst dann vorgenommen werden. Um in dieser Hinsicht Gewissheit zu erhalten, sammle man sich eine kleine Probe des entweichenden Gases, zünde dieses an und bemerke, ob die Verbrennung ruhig ohne Verpuffung stattfindet. Unterlässt man diese Vorsicht, so kann der Apparat durch die explodirende Knallluft zerschmettert und der operirende Chemiker oder dessen Umgebung sehr bedeutend beschädigt werden. Die Glasröhre muss übrigens bereits glühen, bevor die zu untersuchende Flüssigkeit in den Apparat eingetragen wird.

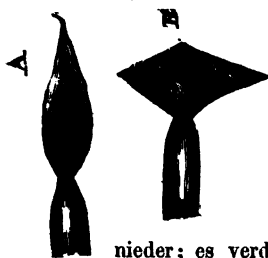
3. Die Gasentwicklung darf nicht zu rasch vor sich gehen, man mässige daher durch Verdünnen der Säure mit Wasser die Einwirkung auf das Zink und setze nicht zu grosse Mengen Säure auf einmal zu. Zink, welches eine sehr glatte Oberfläche hat, wird von der Schwefelsäure schwer angegriffen und es ereignet sich zuweilen, dass aus diesem Grunde die Wasserstoffentwicklung sehr träge vor sich geht. In dem Momente aber, wo die arsenige Säure hinzugesetzt wird, findet eine sehr rasche Entwicklung statt, indem sich hydroelectrische Säulen bilden,

welche die Wasserzersetzung befördern. Sehr träges Zink entwickelt augenblicklich grosse Mengen von Hydrogen, wenn nur wenige Tropfen Platinchlorid der Flüssigkeit beigemischt werden.

4. Zieht man es vor, das entweichende Gas anzuzünden, so ist zu sorgen, dass die Flamme durch die zu rasche Gasentwicklung nicht zu gross werde, es entweichen in solchem Falle namhafte Mengen Arsen, ohne dass sie beobachtet werden; es bildet sich auch bei einer grossen Flamme kein guter Arsenspiegel, weil er theils durch den raschen Gasstrom mechanisch fortgerissen, theils durch die Hitze sogleich verflüchtigt wird; dagegen kann sich sehr leicht mitgerissenes Zink an der Porzellanplatte absetzen, besonders wenn zur Entwicklung des Wasserstoffgases statt Schwefelsäure Salzsäure in Gebrauch kam. Ist das Flämmchen aber zu klein, so löscht es bei Annäherung der Porzellanplatte wegen der zu raschen Abkühlung völlig aus.

5. Um schöne Arsenflecken zu erhalten, bringe man die Porzellanplatte nahe an die Basis und nicht in die Spitze der Flamme (Fig. 19) und wechsele

Fig. 19.



auch häufig die Stelle, damit die Flamme den einen Theil der Platte nicht so stark erhitzt, dass sich das Arsen gar nicht mehr daselbst verdichtet niederschlagen kann. Die Bildung der Arsenflecken beruht theils darauf, dass durch die in die Flamme gehaltene kalte Porzellanplatte das Arsen unter seinen Verbrennungspunct abgekühlt wird, theils darauf, dass der Wasserstoff vor allem der Oxydation unterliegt; fehlt es also an Sauerstoff, so schlägt sich das Arsen, wenn die Temperatur nicht dem Verflüchtigungspuncte nahe kommt,

nieder; es verdampft, wenn die Wärme durch eine grössere Menge des verbrennenden Wasserstoffes höher steigt; dagegen verbrennt es, wenn der gleichzeitig vorhandene Wasserstoff nicht allen Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre verbraucht.

6. Die Ausströmungsöffnung der Röhre muss vollkommen rund und darf nicht zackig sein, denn nach der Form der Oeffnung richtet sich die Form der Flamme, eine zerrissene Flamme bietet dem Zutritt der Luft grössere Berührungspuncte dar, begünstigt die Oxydation des Arsens und erschwert dadurch die Bildung von Arsenflecken.

7. Man hüte sich, statt der Porzellanscheiben Platten von Fayence oder Steingut zu nehmen, welche eine Zinn- oder Bleiglasur haben. Bei diesen würde sich in der Wasserstofflamme metallisches Zinn oder Blei aus der Glasur abscheiden und man könnte sehr leicht einen solchen Metallspiegel für einen Arsenfleck nehmen, der übrigens durch seine leichte Wegwischbarkeit von jedem anderen in der Glasur gebildeten Metallspiegel sich leicht unterscheiden lässt.

8. Sind in der zu untersuchenden Substanz grössere Mengen von Arsen zugegen, so setzen sich in der Glasröhre an den kälteren Stellen Metallringe so deutlich ab, dass über die Natur derselben gar kein Zweifel entstehen kann. Anders verhält es sich, wenn nur Spuren von Arsen in der zu untersuchenden Substanz enthalten waren. In diesem Falle treten keine deutlichen, metallisch glänzenden Ringe auf, häufig bemerkt man nur mit Mühe eine trübere Stelle an der Glasröhre, einen matten Hauch, bisweilen einen gelblichen, schwachbraunen oder bläulichweissen Anflug. Um auch hier zu einem positiven Resultate zu

gelangen, ist es vor allem nöthig, diese zerstreuten Flecken an Einer Stelle in der Glasröhre zu sammeln. Zweckmässig wird daher diese in eine längere feine Spitze ausgezogen, man erhitzt, während ununterbrochen Wasserstoffgas die Röhre durchströmt, die verdächtige Stelle mittelst einer stärkeren Weingeistflamme und treibt sie vor sich her bis in den engeren Raum der ausgezogenen Glasröhre, gewöhnlich werden sie daselbst deutlicher. Während dieser Manipulation ist es aber nöthig, dass man, indem mit der einen Hand die Gasentbindungsflasche immer mehr von der Spirituslampe weggerückt wird, mit der andern Hand eine Porzellanplatte in die Gasflamme hält, weil gewöhnlich ein Theil des verflüchtigten Arsens mit dem Gasstrome entweicht, der, wenn er nicht mittelst der Platte fixirt würde, sich der Beobachtung entzöge. Verändern sich bei diesem Glühversuche die Flecken in der Glasröhre nicht, oder setzen sie sich nicht mit ihrer ursprünglichen Farbe oder auch gar nicht mehr ab, sondern entziehen sie sich der Beobachtung, so darf man sich hiermit nicht zufrieden geben; denn erhält man auch in der Glasröhre keinen deutlichen Metallring, so kann man noch immer Arsenflecken erhalten.

Zu diesem Zwecke legt man die Glühröhre an der verdächtigen Stelle auf einen schmalen Glühring der Berzeliuslampe oder überhaupt auf eine schmälere nicht brennbare Unterlage, erhitzt sie zum Glühen, rückt in gerader Richtung die Entbindungsflasche von der Lampe so weg, dass stets neue Theile der Röhre in die Flamme kommen und hält eine Porzellanschale ununterbrochen, aber an öfter gewechselten kälteren Stellen nahe an der Ausströmungsmündung in die Gasflamme. Ist auf solche Art die Röhre ihrer ganzen Länge nach bis nahe zur Spitze nach und nach zum Rothglühen gebracht worden, so ist alles Arsen, das sich in derselben zerstreut finden mochte, in die Spitze zusammengetrieben worden, und die kleinste Spur konnte sich, da sie an der Porzellanplatte sich fixirte, der Beobachtung nicht entziehen. Nur auf diese Art ist es möglich, die letzten Spuren Arsen deutlich nachzuweisen.

Vielfältige Versuche haben dem Verfasser gezeigt, dass die geringsten Mengen Arsen, wenn sie in der engen Spitze sich sammeln, einen gelblichen Dampf bilden, offenbar von beigemengten fremdartigen Substanzen, oder dass sich nach längerem Glühen gelbe Ringe in der Glasröhre absetzen. Es ist sehr unrecht, diese gelben Ringe keiner Beachtung zu würdigen; treibt man sie auf die Porzellanplatte, so nehmen sie daselbst ihr metallisches Aussehen und alle Eigenschaften der Arsenflecken an. Zuweilen geschieht es aber, dass sich selbst an der Porzellanplatte gelbe Flecken absetzen. Betupft man diese mit Salpetersäure, so lösen sie sich bloss von der Unterlage ab, und schwimmen in dem Tropfen, ohne aber zu verschwinden; dadurch unterscheiden sie sich hinlänglich von den Arsenflecken.

9. Bei den Versuchen, wo es sich um die Fixirung des Arsens auf der Porzellanplatte handelt, kommt es sehr darauf an, wie die Platte in die Flamme gehalten wird. Ein Chemiker, der gerade kein Arsen fixiren will, kann gegenüber unkundigen Zeugen scheinbar ganz nach den allgemeinen Regeln die Untersuchung führen und demungeachtet ein falsches Resultat erzielen, wenn gerade nicht bedeutende Mengen Arsen in der Substanz enthalten sind. Die Platte muss senkrecht nahe der Ausströmungsöffnung in die Gasflamme gehalten werden, bei einer schiefen Stellung verbrennt der gebildete Arsenspiegel so rasch, dass er minder geübten Beobachtern leicht entgeht. Hält man die Platte mehr in die Spitze der Flamme, so bildet sich kein Spiegel. Lässt man die Platte an der Flamme zu heiss werden, so geht alles Arsen durch Verflüchtigung verloren.

10. Die kleinsten Spuren Arsen können nur dadurch entdeckt werden, dass man die Gasentbindungsröhre wenigstens 45 Minuten bis 1 Stunde glühend erhält und darauf, wie Nr. 8 angegeben, die Arsenspiegel der Röhre in die feine Spitze zusammentreibt und dann auf der Porzellanplatte fixirt.

Das in der ersteren Zeit der Entdeckung des Marsh'schen Apparates übliche Verfahren, das Gas ohne zu glühen bloss anzuzünden und durch Porzellanstücke das Arsen zu isoliren, ist viel zu wenig genau, als dass es jetzt noch allein angewendet werden dürfte. Man erhält in vielen Fällen auf dem Porzellan keine Flecken mehr, während sich durch längeres Glühen in der Glasröhre nach und nach noch ein ganz deutlicher Arsenring sammeln lässt.

11. Lässt man, statt das Gas zu entzünden, dasselbe in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, so darf man aus dem Dunklerwerden der Flüssigkeit und selbst aus der Abscheidung eines Niederschlages noch nicht auf die Gegenwart von Arsenwasserstoff schliessen, denn der Niederschlag könnte auch Schwefelsilber sein, wenn sich dem entweichenden Hydrogen Schwefelwasserstoff durch irgend eine Veranlassung beimengte, oder auch metallisches Silber, das sich aber nicht in Folge der Einwirkung von Arsenwasserstoff, sondern von Kohlenwasserstoffen abgeschieden hat. Die Flüssigkeit ist es, auf welche der Chemiker seine Aufmerksamkeit richten muss, sie enthält arsenige Säure, falls Arsenwasserstoff die Lösung durchströmte. Soll alles Arsenwasserstoffgas zersetzt werden, so ist eine grössere Menge salpetersauren Silbers nothwendig, denn ein Atom Arsenwasserstoff verlangt 6 Atome Silberoxyd, damit er in Wasser und arsenige Säure oxydirt werden könne, es ist demnach etwas mehr als das Zehnfache der Gewichtsmenge von Silbersalpeter im Verhältnisse zur etwa vorhandenen arsenigen Säure nothwendig.

§. 276.

Bezüglich der Beschaffenheit und Form der Substanzen, welche in dem Marsh'schen Apparate geprüft werden sollen, ist zu bemerken:

1. Die Substanz soll in flüssiger Form und möglichst frei von organischen Beimengungen sein. In der ersten Zeit, als der Marsh'sche Apparat in Anwendung kam, hat man die organischen Substanzen, wie sie waren, z. B. Mageninhalt, Cadavertheile etc. in den Apparat gegeben. Abgesehen davon, dass gewöhnlich die Flüssigkeit, welche organische Beimengungen enthält, so viel zähen Schaum aufwirft, dass derselbe sehr leicht in die Glühröhre durch den Gasstrom fortgerissen werden und dann die Reaction stören kann, ist ein solches Verfahren schon deshalb verwerflich, weil man ja nie mit aller Bestimmtheit wissen kann, ob nicht andere Stoffe zugegen seien, welche die Entstehung des Arsenwasserstoffes hindern, und ob das Arsen selbst in einer Form zugegen sei, in welcher es in Arsenwasserstoffgas verwandelt werden kann. Ausserdem hat eine solche Beimengung noch den Uebelstand im Gefolge, dass flüchtige Verbindungen mit dem Wasserstoff entweichen, welche in der glühenden Glasröhre zersetzt werden und Kohle abscheiden, die bei etwas ungenauer Prüfung für einen Metallring genommen werden könnte.

2. Müssen vorerst alle Verbindungen aus der Flüssigkeit entfernt sein, welche entweder die Entstehung des Arsenwasserstoffes vereiteln oder den schon gebildeten wieder zersetzen; es darf also keine Salpetersäure, kein chloresaureres Kali, kein freies Chlor, aber auch keine schweflige Säure in den Marsh'schen Apparat gelangen. Höchst tadelnswerth wäre es, wenn der Chemiker

statt der reinen englischen Schwefelsäure Nordhäuseröl zur Entwicklung des Wasserstoffes verwenden wollte. Arsenwasserstoff und schweflige Säure zersetzen sich gegenseitig unter Bildung von Schwefelarsen, das sich der weiteren Zersetzung entzieht.

3. Nur die Sauerstoffverbindungen des Arsens eignen sich zur Umwandlung in Arsenwasserstoff, es muss deshalb immer die Flüssigkeit entweder arsenige Säure oder Arsensäure und darf nicht etwa Schwefelarsen enthalten.

4. Ist es zweckmässig, schon von vorneherein darauf Bedacht zu nehmen, dass kein Antimon in den Apparat gelange, welches sich dem Arsen ganz ähnlich verhält, ebenfalls einen Antimonwasserstoff bildet, der gasförmig ist und gleichfalls in der Glühhitze Ringe und Flecken von metallischem Antimon absetzt.

Dieser Umstand verdient bei gerichtlichen Untersuchungen um so grössere Beachtung, weil Antimonpräparate so häufig bei Vergiftungen als Brechmittel gegeben werden. Bei Untersuchung der erbrochenen Massen oder des Mageninhaltes, aber auch der übrigen Organe, würde man in solchen Fällen immer neben Arsen zugleich auch Antimon auffinden.

§. 277.

Hat man also in dem Marsh'schen Apparate einen Metallspiegel und auf dem Porzellan metallisch glänzende Flecken erhalten, so ist der Beweis zu liefern, dass diese Spiegel wirklich von Arsen gebildet und nicht ein kohliges Anflug sind oder von Antimon herrühren.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, sind mehrere Reactionen vorzunehmen, welche sich vorzüglich auf die Eigenschaften des Arsens und Antimons im regulinischen Zustande stützen. Der kohlige Anflug würde sich durch seine Indifferenz gegen alle Lösungsmittel und durch seine Verbrennbarkeit, ohne ein festes Product zu hinterlassen, genügend charakterisiren. Verfasser hat bei seinen unzähligen und sehr verschiedenartig ausgeführten Versuchen einen kohliges Anflug nie erhalten, und er möchte überhaupt dessen Auftreten nur für den Fall möglich halten, dass bei grosser Masse organischer Substanz in der Entbindungsflasche durch eine sehr stürmische Gasentbindung mechanisch Partikelchen derselben in die Glasröhre gerissen werden, wenn zwischen ihr und der Entbindungsflasche kein Trockenrohr eingeschaltet wird.

Die Antimonspiegel unterscheiden sich von den Arsenflecken schon durch einige physikalische Merkmale, und noch bestimmter durch ihr Verhalten zu chemischen Reagentien.

Die Arsenringe sind schwarzbraun, stark glänzend und bilden sich in der Glasröhre etwas entfernter von der erhitzten Stelle; mit der Lupe besehen, sieht man rhomboëdrische Krystalle; die Antimonringe bilden sich näher der Flamme, sie sind zunächst der erhitzten Stelle fast silberweiss glänzend und zeigen durch eine gute Lupe besehen Kügelchen von geschmolzenem Metall, meist bildet sich auch vor der Flamme ein wiewohl viel kleinerer Metallring. Der Arsenpiegel verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen im Gasstrome leichter und das entweichende Gas hat einen deutlichen Knoblauchgeruch. Das Antimon erfordert zur Verflüchtigung anhaltend eine höhere Temperatur und es schmilzt früher zu Kügelchen zusammen, das ausströmende Gas hat keinen charakteristischen Geruch.

Von allen diesen Merkmalen können zur sicheren Unterscheidung der beiden Metalle von einander nur die benützt werden, welche aus dem Verhalten in der Glühhitze selbst entnommen sind, die Schmelzbarkeit des Antimons nämlich

und der Uebergang des Arsens aus der starren unmittelbar in die gasförmige Form.

Weniger verlässlich ist die Farbe der Flecken, gewöhnlich sind zwar die Ränder der Flecken, welche aus Arsenik bestehen, braun, dagegen die aus Antimon bestehenden schwarz, aber wenn der Anflug sehr dünne ist, so können auch die Antimonflecken braune Ränder haben.

Sehr leicht kann auch die verschiedene Flüchtigkeit der beiden Metalle täuschen, ist die Glasröhre sehr dickwandig und der Arsenring stark, der von Antimon dagegen gebildet dünn, oder befindet er sich in einer dünnen Glasröhre, so wird man den letzteren leichter verflüchtigen können als den ersteren; auch die Schnelligkeit, womit das Gas ausströmt, übt auf dieses Verhalten einen modificirenden Einfluss.

Betupft man einen Arsenfleck mit einer concentrirten Chlornatronlösung (man erhält dieselbe durch Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Auflösung von kohlen saurem Natron), so verschwindet er augenblicklich; auf Antimonflecken wirkt die Chlornatronflüssigkeit nicht verändernd.

Schneidet man die Glühröhre an der Stelle, wo der Metallring sitzt, mittelst einem Feilenzug ab, gibt das Stück in eine Eprouvette und übergiesst es mit verdünnter Salpetersäure, so dass der Spiegel davon benetzt wird, so verschwindet derselbe, wenn er aus Arsen bestand, jedenfalls vollständig beim mässigen Erwärmen; dagegen scheidet sich eine weisse Kruste ab, die ungelöst in der Salpetersäure bleibt, wenn der Metallring aus Antimon bestand. Die salpetersaure Lösung gibt bei Gegenwart von Arsen, nach gelindem Verdunsten der überschüssigen Säure, nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, einen gelben oder braunrothen Niederschlag von arsenigsäurem und respective arsensaurem Silberoxyd, bei Anwesenheit von Antimon tritt aber keine Reaction auf.

Befeuchtet man die Metallflecken mit gelbem Schwefelammonium (Schwefelwasserstoffwasser erzeugt keine deutliche Reaction) und bringt sie dann bei gelinder Wärme wieder zur Trockene, so bleibt ein gelber Rückstand, wenn Arsen, ein oranienrother, wenn Antimon zugegen war. Der gelbe Rückstand von Schwefelarsen wird nach dem Befeuchten mit Salzsäure selbst in gelinder Wärme nicht verändert; das oranienrothe Schwefelantimon dagegen verschwindet während dieser Behandlungsweise sehr rasch.

Dichtere Metallringe werden durch Schwefelammonium zu langsam und unvollständig in Schwefelmetalle verwandelt. Um diese zu prüfen verbindet man die Glasröhre, welche dieselben enthält, mit einem Schwefelwasserstoffapparat und treibt die Metallringe durch Glühen gegen den Gasstrom, es bildet sich Schwefelarsen und Schwefelantimon. Leitet man über die Schwefelmetalle bei gewöhnlicher Temperatur trockenes, salzsaures Gas, so entweicht Chlorantimon mit dem Gase und kann in einer Wasser enthaltenden Vorlage verdichtet werden, während das Schwefelarsen unzerlegt in der Glasröhre liegen bleibt.

Der Arsenwasserstoff zersetzt sich, wie bereits angegeben, in salpetersaurer Silberlösung in arsenige Säure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während regulinisches Silber niederfällt. Der Antimonwasserstoff erleidet in der Silberlösung gleichfalls eine Zersetzung, aber es bildet sich unlösliches Antimonsilber, und die Flüssigkeit enthält keine Spur von Antimon.

Dadurch ist man besonders leicht im Stande Arsen vom Antimon zu unterscheiden.

den, selbst wenn beide Metalle gleichzeitig in Form von Wasserstoffverbindungen entweichen.

Eine andere Methode, um einen Spiegel des Arsens von einem des Antimons zu unterscheiden, und zugleich mit Sicherheit zu erkennen ob nicht beide Metalle gleichzeitig vorhanden seien, ist folgende: Man gibt das abgeschnittene Stück der Glasröhre, welche den Metallring enthält, in ein Reagensglas, fügt einige Gran chloresaures Kali und dann so viel Salzsäure zu, dass der Metallring befeuchtet wird; sollte sich derselbe nach einiger Zeit in der Kälte nicht vollständig gelöst haben, so kann man das Ganze sehr gelinde, am besten durch Einhalten in heisses Wasser erwärmen; sollte auch dann noch nicht der Ring verschwinden, so fehlt es am Oxydationsmittel, man setze also noch etwas chloresaures Kali hinzu. Nach völliger Auflösung erwärme man wieder auf dieselbe Weise die Flüssigkeit, damit gewiss alle arsenige Säure sich zu Arsensäure oxydire. Man nehme nun die Glasröhre aus der Lösung, spüle sie mit Wasser ab, gebe etwas von einer concentrirten Auflösung der Weinsäure und gleichfalls eine concentrirte Salmiaklösung hinzu und übersättige darauf mit Ammoniak. Man lässt das Ganze einige Zeit stehen, um zu sehen ob sich nicht etwa eine Trübung oder ein Niederschlag von Antimonsäure bilde, was geschähe, wenn man eine zu geringe Menge von Weinsäure oder Salmiak hinzugesetzt hätte; es wäre dieses ein Uebelstand, denn die einmal ausgeschiedene Antimonsäure löst sich nur sehr schwer mehr in der Weinsäure auf. Jedenfalls muss man einige Stunden warten, um zu sehen ob sich keine Trübung zeige. Blieb die Lösung klar, so versetzt man sie mit einem Gemisch aus schwefelsaurer Bittererde, der so viel Salmiak zugesetzt wurde, dass Ammoniak keine Fällung mehr erzeugte, ferner mit Weinsäure und mit überschüssigem Ammoniak, nach einigem rascheren Umrühren lässt man die Flüssigkeit 12 Stunden oder noch länger stehen.

Hat sich während dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so besteht er aus arsensaurem Ammoniak-Magnesia, man sammelt ihn auf einem Filter; im Filtrate ist alles Antimon enthalten, das etwa gleichzeitig vorhanden war, man kann es, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert wurde, mit Schwefelwasserstoff als oranienrothen Niederschlag fällen.

Nothwendig ist es, dass der Niederschlag am Filter auf Arsen weiter geprüft werde, zu diesem Zwecke wird er mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, darauf getrocknet, vom Filter getrennt, mit trockenem Cyankalium vermischt und in einer engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre (vergl. Fig. 15) geglüht. Bei Gegenwart von Arsen erhält man dasselbe wieder als glänzenden Metallspiegel.

Bei diesem ganzen Versuche, der an Genauigkeit und Zuverlässigkeit jede andere Unterscheidungsmethode übertrifft, da beide Metalle isolirt dargestellt werden, ist es vor allem nöthig, das beschriebene Verfahren genau einzuhalten. War der zu untersuchende Metallspiegel gar zu gering, so misslingt es, und dann wäre die Umwandlung der Metalle in ihre Schwefelverbindungen vorzuziehen.

Es sind noch andere Methoden zur Untersuchung von Antimon- und Arsenspiegeln empfohlen worden. Es geschieht ihrer hier bloss Erwähnung, um sie zu tadeln.

Man hat empfohlen die Metallflecken mit einer weingeistigen Jodlösung zu befeuchten und dann trocken werden zu lassen, es bleibt ein rother Fleck zurück, der, wenn er Jodarsen ist, schneller als wenn er aus Jodantimon besteht an der Luft verschwinden soll. Wie, wenn mehr Arsen als Antimon vorhanden ist?

Auf eben solche rein relative Unterschiede, die durch Nebenumstände so viel-

facher Modificationen unterliegen, dass sie jeden Werth verlieren, stützt sich der Vorschlag mit der Porzellanplatte, welche die Metallflecken enthält, eine passende Fasse oder Schale zu bedecken, in der kleine Phosphorstücke liegen; die Arsenflecken verschwinden in Folge der Oxydation nach einigen Stunden, Antimonflecken aber halten sich mehrere Tage, bevor sie sich verlieren; sehr dünne Antimonflecken aber können früher als starke Flecken von Arsen verschwinden.

Ein Chemiker, der seine Hände geübt hat mit Minimis der Materie zu arbeiten, und seinem Gesichtsinne das unbedingtste Vertrauen schenken darf, mag gemischte Metallspiegel sehr leicht durch Betupfen mit Chloratronflüssigkeit erkennen, der äussere Saum des Fleckens ist meist Arsen, er verschwindet, während das Antimon unverändert bleibt. Chemiker von minderer Zuversicht oder mehr Gewissenhaftigkeit dürften auf diese Unterscheidungsmethode verzichten.

§. 275.

Man gibt an, dass sich bei der Fäulnis organischer Substanzen, die mit Arsenverbindungen imprägnirt sind, Arsenwasserstoff entwickle, und mit thierischem Leim angerührte arsenhaltige Farben sollen gleichfalls Arsenwasserstoff frei machen. Damit hat man auch die gesundheitsschädliche Wirkung von mit Scheele'schem Grün bemalten feuchten Zimmern in Zusammenhang gebracht.

Die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsenwasserstoff während der Verwesung und Fäulnis von Thierkörpern, kann jedenfalls nur sehr langsam Statt finden, denn in Cadavern, welche nach 8—12 Jahren exhumirt wurden, hat man immer bei wirklich statt gefundener Vergiftung mit arseniger Säure das Gift nachgewiesen.

Chlorarsen. $AsCl_3$.

§. 276.

Diese Verbindung nimmt wegen ihrer Entstehungsweise sowohl als ihrer Flüchtigkeit die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch.

Wird eine Oxydations- oder Schweflungsstufe des Arsens mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen der Salzsäure zugleich auch Chlorarsen. Die Gegenwart von thierischen Substanzen verhindert das Stattfinden dieses Processes nicht. Die arsenige Säure geht die Umwandlung in Chlorarsen selbst bei Anwendung einer mit 2—3 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure ein. Das Schwefelarsen fordert zu dieser Verwandlung concentrirtes Vitriolöl, es bildet sich nebenbei auch Schwefelwasserstoff, jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Die Auflösung der arsenigen Säure in Salzsäure kann man als gewässertes Chlorarsen betrachten.

Das wasserfreie Chlorarsen ist eine klare öartige Flüssigkeit, die bei 132° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunstet, weisse Nebel ausstossend. Die meisten unedlen Metalle, selbst das Quecksilber, zersetzen das Chlorarsen unter Fällung von regulinischem Arsen. In wenig Wasser löst sich das Chlorarsen unverändert auf, mehr Wasser zerlegt es in herauskrystallisirende arsenige Säure und in Salzsäure, welche einen Theil des Arsens gelöst behält. Die Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure destillirt bei grösserem Ueberschusse von der

letzteren vollständig ab, und es bleibt keine Spur arseniger Säure zurück. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, eine mit Arsen verunreinigte Chlorwasserstoffsäure durch Destillation zu reinigen. Kocht man also Flüssigkeiten, die neben arseniger Säure auch viel Salzsäure enthalten, so kann man beide letztere Substanzen von allen nicht flüchtigen Beimengungen trennen. Wir werden bald sehen, wie sich dieses Verhalten des Chlorarsens zur Isolirung des Arsens aus Cadavertheilen sehr vortheilhaft benutzen lässt.

Fast bei allen Untersuchungen von Arsenvergiftungen kommt die Bildung von Chlorarsen ins Spiel. Die leichte Flüchtigkeit dieser Verbindung mag in manchen Fällen ein negatives Resultat veranlassen haben, wo bei grösserer Sorgfalt ein positives hätte erhalten werden müssen.

Schwefelarsen.

§. 280.

Das Arsen bildet mit dem Schwefel mehrere Verbindungen, deren einige in der Natur vorkommen, und die verschiedenartigste Anwendung namentlich in der Malerei und Färberei finden. Die wichtigeren derselben sind:

1. Zweifach Schwefelarsen. Syn. rothes Schwefelarsen, Rubinschwefel, Arsenikrubin, Realgar, Sandarach (zuweilen auch Risigallum und Rauschgelb genannt) ist meist Naturproduct und kommt in bräunlich-rothen Stücken, die dem Colophonium nach ihrem Aussehen gleichen, in den Handel. Dessen Pulver ist hellorangeroth, und dient als Malerfarbe. Es ist leicht schmelzbar und weit unter der Glühhitze auch bei abgehaltener Luft unzersetzt flüchtig.

An der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu schwefeliger und arseniger Säure, von Salpetersäure wird es gleichfalls oxydirt, dabei bleibt aber Schwefel zurück; heisses Vitriolöl verwandelt es in arsenige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Das Zweifach-Schwefelarsen ist in Wasser unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich unter theilweiser Zersetzung, beim Kochen der Lösung fällt eine schwefelärmere Arsenverbindung unlöslich nieder.

Mit Salpeter und Schwefel gemengt dient es zur Bereitung des indischen Weissfeuers.

2. Dreifach Schwefelarsen, As_2S_3 . Syn. Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, Risigallum, ist sowohl Natur- als Kunstproduct. Das natürliche besteht aus breiten Schuppen von lebhaftem Glanze und goldgelber Farbe; das für den Handel künstlich dargestellte enthält gewöhnlich noch beträchtliche Mengen von arseniger Säure, durch welche es um vieles giftigere Eigenschaften erhält. — Das Dreifach-Schwefelarsen, welches durch Fällung einer Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, ist ein citronengelbes Pulver.

Das Dreifach-Schwefelarsen löst sich in reinem Wasser in geringer Menge auf, daher wird auch aus einer rein wässrigen Lösung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff kein gelber Niederschlag erhalten, sondern bloss die Flüssigkeit gelb gefärbt. Nach Zusatz einer Säure aber, so wie bei Gegenwart einiger Salze, z. B. Salmiak, Glaubersalz, Salpeter, scheidet sich das gebildete Schwefelarsen aus der Flüssigkeit in gelben Flocken ab; damit übrigens die Abscheidung vollständig werde, muss die Flüssigkeit längere Zeit, 12 — 24 Stunden an einem warmen Orte der Ruhe überlassen bleiben.

Kocht man lange Zeit anhaltend Schwefelarsen mit Wasser, so löst sich eine Spur derselben zu arseniger Säure auf, Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure oder Salpetersäure befördert diese Zersetzung. Letztere Säure, so wie Königswasser, oxydiren das Schwefelarsen. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen nur sehr langsam zersetzend ein, auch Vitriolöl löst es zu arseniger Säure auf.

Alkalische Laugen lösen das Dreifach-Schwefelarsen. Dabei wird ein Theil zersetzt, indem sich durch wechselseitigen Anstausch der Bestandtheile arsenigsaures Kali und Schwefelkalium bildet, dieses vereinigt sich mit dem unzersetzten Schwefelarsen zu einem Sulfosalze. Beim Kochen der alkalischen Lösung fällt gleichfalls wie beim Zweifach-Schwefelarsen eine schwefelärmere Arsenverbindung nieder. Setzt man zur alkalischen Lösung eine Säure, so fällt alles Arsen als Schwefelarsen heraus, weil der aus dem Schwefelkalium abgeschiedene Schwefel gerade hinreicht, um die vorhandene arsenige Säure als Schwefelarsen zu fällen.

Glüht man ein Gemisch aus kohlensaurem Kali und Schwefelarsen mit Kohlenpulver, so findet dieselbe Reaction wie auf nassem Wege Statt, nur wird statt der arsenigen Säure metallisches Arsen als Sublimat erhalten, wenn anders der Zutritt der Luft nicht ungehindert Statt fand. Die Hälfte des Arsen aber, welches im angewandten Schwefelarsen enthalten war, bleibt im kohligen Rückstand, indem sich das Sulfosalz Schwefelkalium-Schwefelarsen bildete, das durch die Kohle nicht zerlegt wird. Glüht man dagegen ganz dasselbe Gemisch aus Schwefelarsen und Schwefelalkali statt mit Kohlenpulver in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wird alles Arsen als regulinisches Sublimat erhalten, weil sich unter diesem Verhältnisse das Schwefelarsen vollständig zersetzt, und Kaliumsulphhydrat bildet.

Eben so kann man alles Arsen aus dem Schwefelarsen durch Erhitzen desselben mit einem trockenen Gemenge aus Cyankalium und Soda erhalten, indem sich unter Bildung von Schwefelcyankalium alles Arsen abscheidet. Das passendste Verhältniss dieses Gemenges ist 1 Theil Schwefelarsen und 12 Theile eines Gemisches aus 1 Theil Cyankalium und 3 Theilen trockener Soda. Wird das Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen, so kann auch die kleinste Spur Arsen der Entdeckung nicht entgehen.

Versetzt man endlich eine alkalische Lösung des Schwefelarsens mit der Auflösung eines Blei- oder Silbersalzes, so fällt Schwefelblei oder Schwefelsilber nieder, und die Flüssigkeit enthält die der Schwefelungsstufe entsprechende Sauerstoffverbindung des Arsens gelöst.

Nicht bloss fixe Alkalien, auch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen das Dreifach-Schwefelarsen leicht auf, letzteres Lösungsmittel kann zur qualitativen Trennung des Schwefelarsens von Schwefelzinn und Schwefelantimon vortheilhaft benützt werden.

Das Dreifach-Schwefelarsen kommt mit arseniger Säure und oft auch mit Kalk gemengt als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Königsgelb in den Handel, ist übrigens in neuerer Zeit durch die Anwendung des Chromgelbs fast obsolet geworden. — Mit Kalk gemengt ist das Operment in dem *Rhusma Turcorum* enthalten, welches eine Art Seife ist, die zur Entfernung der Haare von Körpertheilen benutzt wird.

3. Fünffach Schwefelarsen As_2S_5 . Bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Arsensäure enthaltende saure Lösungen; diese Umwandlung erfolgt jedoch nur bei einer Temperatur von ungefähr 70° rasch, bei gewöhnlicher

Temperatur scheidet sich der Niederschlag sehr langsam, und vollständig erst nach 24 Stunden an einem warmen Orte ab.

Die etwas blässere Farbe ausgenommen, zeigt das Fünffach-Schwefelarsen alle Eigenschaften und Verwandlungen des Dreifach-Schwefelarsens.

§ 281.

Für forensische Untersuchungen ist es wichtig zu wissen, dass unter gewissen, nicht näher ermittelten, Umständen die arsenige Säure im Magen oder Darmcanal mit einer Hülle von Schwefelarsen überdeckt gefunden wird. Diese Umwandlung kann entweder durch den, während der Fäulniss frei werdenden, Schwefelwasserstoff vermittelt werden, oder noch während des Lebens erfolgt sein, wenn entweder schwefelreiche Nahrungsmittel oder schwefelhaltige Arzneimittel genommen wurden, oder wenn die Darmgase eine grössere Menge Schwefelwasserstoff enthielten. Erfolgte die Vergiftung mit gröberem Körnern der arsenigen Säure, die sich leicht von den fremden Beimengungen sonderu und sammeln lassen, so wird man auch mit Leichtigkeit nachweisen können, dass diese Körner nur einen Ueberzug von Schwefelarsen haben und nicht aus letzterem bestehen, denn schon beim Zerdrücken derselben wird man die weissen Bruchflächen der arsenigen Säure bald erkennen.

Dagegen kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten, dass nämlich aus den anderweitigen Erhebungen hervorgeht, die Vergiftung sei mit Schwefelarsen erfolgt, während die chemische Analyse arsenige Säure auffand. Es ist bereits beim Auripigment angegeben, dass dasselbe mit arseniger Säure vermischt in den Handel als Königsgelb gebracht wird, und damit ist zugleich erklärt, wie in manchen Fällen von Vergiftungen mit Schwefelarsen, arsenige Säure im Magen gefunden werden konnte. Ausserdem erleidet ja das Schwefelarsen bei einer Temperatur, welche der natürlichen Körperwärme entspricht, wenn auch langsam, doch gewiss eine Zersetzung in Schwefelwasserstoff und arsenige Säure, und fette Fleischbrühen, Decocte von Wurzeln, Kaffee u. dgl. Flüssigkeiten begünstigen sogar diese Zerlegung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der giftigen Wirkung des Schwefelarsens gerade diese Umwandlung zu Grunde liegt.

§. 282.

Die giftige Wirkung der Schwefelverbindungen des Arsens auf den thierischen Organismus ist nicht zu bezweifeln, und in England insbesondere dienen dieselben häufig zu absichtlichen Vergiftungen. Die Wirkung selbst ist der der arsenhaltigen Gifte überhaupt gleich, sie tritt nur langsamer und schwächer auf.

Welche Gabe tödtlich sein könne, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt; an Hunden angestellte Versuche lehrten, dass auf 40—70 Gran Schwefelarsen in 2—6 Tagen der Tod eintrat, das Gift mochte in den Magen gebracht oder auf eine Wunde gelegt worden sein. Dämpfe von Schwefelarsen sind in früherer Zeit als schweisstreibendes Mittel bei Brustleiden empfohlen, und damit sehr häufig tödtliche Ausgänge herbeigeführt worden.

§. 283.

Hat man durch Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag erhalten, in dem man Arsen vermuthet, so kann man die kleinsten Spuren desselben (aus $\frac{1}{300}$ Gran Schwefelarsen) noch entdecken, wenn man ihn auf einem kleinen Filter sam-

melt, wäscht und darauf in Ammoniak löst, um die fremden Beimengungen wegzubringen. Die ammoniakhaltige Lösung wird zur Trockene verdunstet, der gut getrocknete Rückstand am besten in einer Achatschale mit einem trockenen Gemenge von Cyankalium und Soda innig gemengt, und darauf mittelst eines kleinen Schiffchens von Platinblech oder Papier in die Glühröhre *f* des sogleich zu beschreibenden Apparates Fig. 20, gebracht. Durch vorsichtiges Umdrehen des

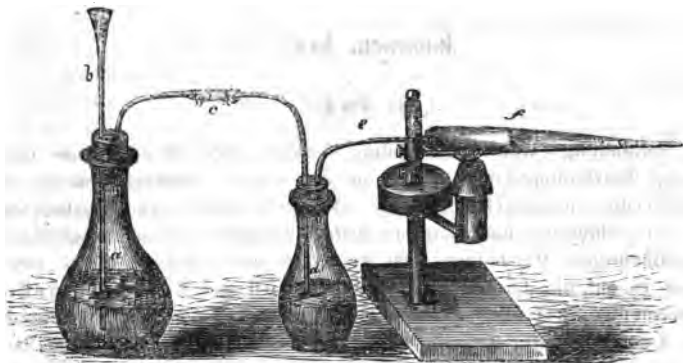


Fig. 20

Schiffchens lässt man das Gemenge an die bezeichnete Stelle der Röhre fallen. Bei sehr kleinen Mengen kann man ein kurzes, dünnwandiges, an beiden Enden offenes Glasröhrchen, das mit dem Gemische erfüllt ist, in die weitere Glühröhre an die bezeichnete Stelle bringen.

Der Apparat besteht aus einer Gasentbindungsflasche *a*, welche Stücke von Marmor oder festen gereinigten Kalkstein (Kreide gibt keinen so constanten Gasstrom) enthält. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht die Trichterröhre *b*, und durch die zweite Oeffnung das zweischenklichte Verbindungsrohr *c*, das nahe am Boden der Waschflasche *d* endet. Letztere enthält zum Trocknen des Kohlensäuregases concentrirte Schwefelsäure, und steht mittelst der rechtwinklicht gebogenen Röhre *e* mit der etwas weiteren Glühröhre *f* in Verbindung, die in eine feine Spitze ausgezogen ist. Hat man die Substanz in die Glühröhre gebracht und den ganzen Apparat luftdicht verbunden, so giesst man durch die Trichterröhre *b* nicht rauchende Salzsäure ein, und entwickelt einen mässigen Strom von kohlen-saurem Gase. Die Glühröhre sucht man nun durch gelindes Erwärmen mit einer Spirituslampe zu trocknen, bis aller Wasserdampf und die atmosphärische Luft daraus entwichen ist. Hat sich zugleich der Gasstrom so verlangsamt, dass nur mehr Blase für Blase durch die Schwefelsäure streicht, so ist der günstige Moment vorhanden die Reduction zu beginnen. Man erhitzt also das Gemenge an der dem Apparate näheren Stelle zum Glühen, und sucht durch Vorwärtsschieben der Lampe nach und nach alle Theile des Gemenges so lange zu erhitzen, bis kein Arsen mehr ausgetrieben wird, das meiste Arsen verdichtet sich in der Glühröhre, nur ein sehr kleiner Theil entweicht unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Nach beendigter Zersetzung kann man den Metallspiegel in die feinere Spitze zusammentreiben, um ihm ein schönes metallglänzendes Ansehen zu geben. Schwefelantimon gibt bei einer solchen Behandlung keinen metallischen Anflug, es bleibt in dem geschmolzenen Rückstande.

Durch dieses Verfahren können aber nicht bloss die Schwefelverbindungen des Arsens, sondern auch dessen Oxydationsstufen in allen ihren Ver-

bindungen reducirt werden, und der grösste Vortheil, den man damit erreicht, besteht darin, dass vermöge des Ausschlusses der Luft sich auch nicht die kleinste Spur Arsen durch Oxydation der Beobachtung entziehen kann, was bei einem Reductionsversuche in einer spitz ausgezogenen, und an dem einen Ende zu einer Kugel aufgeblasenen Glasröhre nicht völlig zu vermeiden ist.

Jodarsen. AsJ_3 .

§. 284.

Diese Verbindung, welche die giftige Wirkung ihrer Bestandtheile vereinigt und heftigere Entzündungserscheinungen an den von ihr berührten Stellen hervorruft, ist entweder eine ziegelrothe Masse oder stellt kleine rothe Krystalle dar, die beim Erhitzen schmelzen und dann in gelben Dämpfen sich unter geringer Zersetzung verflüchtigen. Das Jodarsen ist geruchlos und schmeckt etwas metallisch. Wasser löst es auf, die Lösung entwickelt kein Jod und wirkt auf Stärkekleister nur wenn man Salpetersäure zusetzt; bei freiwilligem Verdunsten an der Luft zerfällt die Lösung in eine basische und saure Verbindung, jene die aus arsenigsaurem Jodarsen besteht, ist in Wasser schwer löslich. Schwefel- und Salpetersäure fällen aus der Lösung das Jod, Alkalien entfärben die Lösung, Ammoniak fällt dabei arsenige Säure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Jodarsen, wenn es damit abgedampft wird.

Um diese Verbindung bei Vergiftungsfällen zu constatiren, müsste man nachweisen, dass neben der arsenigen Säure zugleich auch Jod in den untersuchten Substanzen enthalten ist.

Arsenpräparate.

§. 285.

Giftmischer, Aerzte und Industrielle haben die Eigenschaften des Arsens für ihre verschiedenen Zwecke seit jeher ausgebeutet und dadurch einer grossen Zahl von Arsencompositionen das Dasein gegeben. Die wichtigeren derselben, welche allgemeiner im Gebrauche stehen, mögen hier eine flüchtige Erwähnung finden.

Das cosmische Pulver enthält nahezu 30 pCt. Arsen, ausserdem noch Zinnober, Drachenblut und Lederasche.

Die Hellmundische Salbe enthält in einer Drachme *Unguentum aromaticum* $1\frac{1}{2}$ —2 Gran cosmisches Pulver.

Die Coopersche Salbe enthält in 1 Unze Fett 1 Drachme arsenige Säure.

Dupuytren's Pulver besteht aus 99 Theilen Calomel und 1—6 Theilen arseniger Säure.

Rousselot's Pulver enthält $\frac{1}{2}$ Drachme weisses Arsen, 1 Unze Zinnober und $\frac{1}{2}$ Unze Drachenblut.

Die Fowler'schen Tropfen enthalten 100 Theile Wasser, 1 Theil arsenige Säure, 1 Theil kohlsaures Kali und nebstdem noch zuweilen 3 Theile *Spiritus Angelicæ compositus*; in 90 Tropfen ist 1 Gran arseniger Säure enthalten.

Der Liquor arsenicalis Pearsonii enthält in einer Drachme Wasser 1 Gran arsenigsaures Natron, und Bietta's Lösung in einer Unze Wasser 1 Gran arsenigsaures Ammoniak.

Die Savon medical de Becoeur enthält 160 Grammes Campher, 1 Kilogramm arsenige Säure, eben so viel weisse Seife, 375 Grammen kohlenaures Kali und 125 Grammes Kalkpulver.

Die pilulae asiaticae sind in Deutschland nicht in Gebrauch, jede derselben enthält $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$ arsenige Säure.

Die vielgenannte Aqua Toffana enthielt arsenige Säure in Aqua cymalariae aufgelöst (?), 4—6 Tropfen soll die Gabe gewesen sein.

Das Eau mirable de Brainvilliers, das Aqua del Petesino soll gleichfalls einem Gehalte von arseniger Säure seine Wirksamkeit verdankt haben.

Von den verschiedenen grünen Farben besteht das Scheel'sche Grün aus arsenigsaurem Kupferoxyd, es ist zeissig-grün, reducirt in alkalischen Lösungen unter Bildung von Arsensäure das Kupferoxyd zu Oxydul, ist in Säuren leicht löslich.

Das Papageiengrün ist arsenigsaures Kupferoxyd mit Stärkekleister zusammengeknetet.

Das Berggrün, so wie das Braunschweiger- und manches Neuwiedergrün enthält nebst dem arsenigsauren Kupferoxyd Gyps, das Pickelgrün kohlenaures Kupferoxyd beigemischt. Das Mineralgrün enthält auch Kalk.

Das Schweinfurter-, Wiener-, Kaiser-, Mitisgrün ist eine Doppelverbindung von Essigsäure und arseniger Säure mit Kupferoxyd, das Neuwieder- und Berggrün enthielt noch Gyps oder Schwerspath beigemischt; smaragdgrüne Krystalle oder ein grünes Pulver, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit demselben bräunlich werdend. Stärkere Säuren, auch concentrirte Essigsäure, entziehen ihm das Kupferoxyd, wässrige Alkalien die arsenige Säure, die beim Kochen der Lösung das gefällte Kupferoxyd in Kupferoxydul reducirt, indem sie Arsensäure wird.

Die Wirkung dieser Verbindungen auf den thierischen Organismus ist nicht geringer als die der arsenigen Säure, bei der Ausmittlung muss wohl noch auf die Base Rücksicht genommen werden.

Das Arsen begleitet viele Metalle in ihren natürlichen Verbindungen; jedes Eisen, selbst das Magnet- und Meteoreisen hat Walchner arsenhaltig gefunden; die Nickel- und Kobalterze insbesondere sind reich an Arsen, ein Umstand, der deshalb Beachtung verdient, weil dadurch schlecht erzeugtes Packfong durch einen Gehalt an Arsen noch gesundheitsschädlichere Eigenschaften erlangen kann, als es ohnehin besitzt.

Ausmittlung des Arsens bei Vergiftungen.

§. 266.

Kein Gift wird so häufig sowohl zu absichtlicher als zufälliger Selbstvergiftung und zur Verübung des Giftmordes benützt als das Arsen, keines ist also so häufig Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung, und für keines sind so viele Ausmittlungsmethoden empfohlen worden, als für dieses. Um durch die Menge von Ge-

genständen, die bei gerichtlichen Arsenausmittlungen in Betracht kommen, nicht die Einzelheiten derselben aus dem Auge, und damit die Gesamtübersicht zu verlieren, sollen im Nächstfolgenden:

1. Die Modalitäten, unter welchen eine Arsenvergiftung gerichtlich vorzunehmen ist, angedeutet, und die wichtigeren Gegenstände namhaft gemacht werden, auf welche sich die chemische Untersuchung erstrecken soll.

2. Werden die Erfordernisse einer, dem wissenschaftlichen Standpunkte und dem juridischen Bedürfnisse entsprechenden Analyse näher bezeichnet.

3. Wird der Gang der chemischen Untersuchung und eine Kritik der üblichsten Methoden mit besonderer Hinweisung auf die möglichen Fehlerquellen gehen.

4. Werden die wichtigeren Complicationen hervorgehoben, welche das Resultat der Analyse unvollständig oder zweifelhaft machen können, und die häufigeren Fragen erörtert, welche von Seite des Gerichtes an den Chemiker gestellt werden dürften.

§. 287.

1. Schon in der Einleitung pag. 9, §. 14 wurden die allgemeinsten Regeln angegeben, wie die commissionelle Erhebung bei Vergiftungen vorzunehmen sei. Es fungirt hierbei allerdings der Gerichtscommissär als Leiter der Untersuchung, da aber demselben gerade bei Vergiftungen nicht alle jene Momente so genau bekannt sein können, welche bei deren chemischen Ausmittlung eine besondere Beachtung verdienen, so muss der anwesende Gerichtsarzt hierbei selbstständig handelnd alles auszumitteln streben, was in näherer oder entfernterer Beziehung zum speciellen Falle stehen könnte. Dass alle verdächtigen Gegenstände wohl verwahrt in Empfang genommen, und so unverändert als möglich dem Chemiker übergeben werden sollen, ist ziemlich allgemein bekannt, und wird gewöhnlich, wenn auch nicht immer, mit der nöthigen Vorsicht bei der Verpackung befolgt. Sehr wichtig ist es, dass der Harn, welchen der Vergiftete entleert hat, und besonders jener der bei der Leichenobduction noch in der Blase gefunden wird, in einem reinen Glasfläschgen gesammelt werde; aus ihm lässt sich der Beweis einer wirklich stattgehabten Vergiftung, selbst in den verwickeltesten Fällen noch leicht führen; die erbrochenen und die durch den Stuhl entleerten Massen sollen in besonderen Gefässen gesammelt werden. Dabei ist wohl die Beschaffenheit der Geschirre zu beachten, in welchen diese Stoffe entleert wurden. Scheinen sie selbst wegen anhaftenden Farben u. dgl. verdächtig, so wäre es nöthig sie gleichfalls in Verwahrung zu nehmen. Hatte sich der Vergiftete auf dem Fussboden oder auf dem Düngerhaufen u. dgl. seines Magen- und Darminhaltes entleert, so ist zu ermitteln, ob nicht dadurch die ausgeleerten Massen mit dem Gifte, das man als *corpus delicti* vermuthet, verunreinigt werden konnten.

Bei der Leichenobduction soll nicht bloss der Magen und Darmcanal für die chemische Untersuchung nach den vorgeschriebenen Regeln aufbewahrt werden, denn wenn das Gift böswilliger Weise erst nach dem Tode in die Leiche gebracht worden wäre, so liesse sich aus der einfachen Untersuchung des Darmcanals der wahre Thatbestand nicht herstellen. Da fast alle Metallgifte resorbirt werden, und der Beweis einer wirklich stattgehabten Vergiftung durch den Nachweis des Giftes in den einzelnen Organen des Körpers über jeden Zweifel erhoben wird, so soll der obducirende Arzt nebst dem Magen und Darmcanal noch Stücke der Leber, der Milz, der Nieren, und je nach der Complication von Umständen auch noch das

Herz, Muskelfleisch, das Gehirn für die chemische Untersuchung aufbewahren. Die einzelnen Untersuchungsobjecte müssen nach ihren äusseren Merkmalen, wie sie vorgefunden wurden, genau beschrieben, und in gesonderten, gut verschliessbaren und versiegelten Gefässen dem Gerichte übergeben werden. Glasgefässe verdienen vor Thongeschirren den Vorzug, man kann sie leichter reinigen, und an ihnen allenfalls vorgegangene Veränderungen besser wahrnehmen. Vollkommen verwerflich sind alte weissglasirte Salben- oder Pflastertiegel, wie sie in Apotheken sich finden, denn wie bekannt wird zur Darstellung der weissen Glasur häufig arsenige Säure verwendet. Wenn auch diese Säure im unlöslichen Zustande in der Glasur enthalten ist, so lässt sich doch nie mit voller Bestimmtheit behaupten, dass in den Substanzen, welche in solche Tiegel gegeben wurden, sich nicht Lösungsmittel der arsenihaltigen Glasur befanden oder erzeugen konnten. Die Glasur kann scheinbar unversehrt bleiben, und demungeachtet irgend einen Bestandtheil an das Lösungsmittel abgeben haben.

Grünes Papier darf nie zum Einwickeln von Gegenständen benützt werden, es ist sehr häufig mit arsenhaltenden Farben gefärbt.

Die Aufbewahrung der Untersuchungsobjecte muss sowohl vor als während der ganzen chemischen Analyse auf eine Art geschehen, dass, die Gerichtspersonen, welche die Untersuchung führen, ausgenommen, Niemand zu derselben gelangen kann.

Alle Geräthe, die zur chemischen Untersuchung verwendet werden, sind vorerst auf ihre Reinheit zu prüfen. Diese Prüfung darf sich nicht auf die Reagentien allein beschränken, sondern sie muss auch auf das Filtrirpapier und auf alle Porzellan- wie Glasgeräthe sich erstrecken. Das Filtrirpapier zerstöre man durch sehr gelindes Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, und dann prüfe man die erhaltene chlor- und sauerstofffreie Lösung mit dem Marsh'schen Apparate, in welchen gleichfalls alle Reagentien, das chlorsaure Kali nach vorläufiger Zerlegung mit Salzsäure, jedes für sich gegeben werden. Die Gefässe spüle man mit schwefelwasserstoffhaltendem Wasser aus, ein gelber Niederschlag oder eine gelbe Färbung würde ihre Verunreinigung mit Arsen verrathen. Bleibt das Schwefelwasserstoffwasser farblos, so reinige man die Gefässe mit destillirtem Wasser, um das Reagens aus denselben wegzuschaffen. Die Porzellanschalen, welche man anwendet, müssen vollkommen farblos sein, sie dürfen weder feine Risse noch Sprünge haben.

So lange der Chemiker mit der Ausmittlung einer Arsenvergiftung beschäftigt ist, soll er in seinem Laboratorium keine Arbeiten vornehmen lassen, bei welchen sich etwa Arsen verflüchtigen, und dieses seine Untersuchungsobjecte verunreinigen könnte, z. B. Abdampfen von arsenhaltenden salzsauren Lösungen.

Der Chemiker mache es sich zur Regel, nie das ganze Untersuchungsmateriale in Arbeit zu nehmen, damit er, im Falle ein Versuch verunglückte oder eine Wiederholung desselben nöthig würde, zu einem zweiten oder dritten noch Substanz habe. Gefehlt wäre es auch, wenn die einzelnen Untersuchungsobjecte mit einander vermengt der Untersuchung unterworfen würden. Jedes muss für sich analysirt werden, denn gerade dadurch ist es möglich, auf alle erhobenen Einwürfe, Bedenken und Zweifel eine begründete Antwort geben zu können.

Bei Gerichte soll immer ein Theil der verdächtigen Substanzen deponirt sein, damit im Falle gegründete Zweifel gegen die Echtheit und Unversehrtheit der untersuchten Stoffe oder gegen die Richtigkeit der Analyse erhoben würden, Materiale vorhanden sei, an dem vergleichende Versuche wiederholt werden können.

Bei exhumirten Leichen muss sowohl die den Cadaver zunächst umgebende, als auch etwas entferntere Graberde und auch Erde von andern Friedhofstellen zur Untersuchung mitgenommen werden. Auch das Holz des Sarges, vorzüglich von jenen Partien, wo man eine grössere Ansammlung von Feuchtigkeit bemerkt, ist aufzubewahren.

Wurde der Vergiftete mit Gegenmitteln behandelt, so ist genau zu ermitteln mit welchen? und wie viel derselbe ungefähr erhielt, von welcher Beschaffenheit sie waren; z. B. ob Colcothar oder Eisenhammerschlag oder Eisenoxydhydrat. Von letzterem Gegenmittel muss, wenn nicht im Hause des Vergifteten sich noch ein Ueberrest vorfindet, eine Probe aus der Apotheke, von welcher es verabfolgt wurde, zur Analyse genommen werden.

Wurde der Vergiftete zur Zeit der Verabreichung des Giftes mit Arzneimitteln behandelt, so ist genau zu erheben mit welchen, und falls Antimonpräparate, Schwefel, Säuren in Anwendung kamen, müssen diese auf einen Arsengehalt geprüft werden. Gleiches gilt für den Fall, wo Brechweinstein zur Beförderung des Erbrechens gebraucht wurde.

§. 288.

2. Die chemische Analyse entspricht den strengen Forderungen der Wissenschaft, und erlangt nur dann juridische Beweiskraft, wenn sie auf eine Weise geführt ist, die allen Bedenken, welche die Wahrheit des erzielten Resultates in Frage stellen, von vorne herein begegnet. Es muss die kleinste Menge des Giftes entdeckt und bewiesen werden, dass die aufgefundenene Substanz wirklich diejenige sei, für die man sie ausgibt. Der Beweis von der Gegenwart des Arsens ist nur dann geliefert, wenn dasselbe aus den Untersuchungsobjecten in regulinischer Form dargestellt, und das erhaltene Metall mit jenen Reagentien geprüft wird, welche als die charakteristischesten für das Arsen und seine Verbindungen angeführt wurden.

Verwerflich ist das Verfahren jener Chemiker, welche die zu untersuchende Substanz ohne weiterer Vorbereitung mit den Reagentien behandeln, welche zur Entdeckung des Arsens allgemein empfohlen werden, und bloss nach den Farben der erhaltenen Niederschläge ihr Gutachten bejahend oder verneinend abgeben, ohne nur im Geringsten daran gedacht zu haben, nachzuweisen, dass diese gefärbten Niederschläge wirklich durch das Arsen und durch keine anderen Verbindungen gebildet wurden. Der Chemiker ist seiner Aufgabe nicht gewachsen, der ein Leichenstück in den Marsh'schen Apparat wirft und glaubt, nach einem solchen Versuche über das Dasein oder die Abwesenheit des Arsens aburtheilen zu können. Tadelnswerth aber ist ein solches Verfahren, weil, abgesehen von den Störungen, welche die Gegenwart organischer Stoffe im Apparate verursacht, der experimentirende Chemiker ja gar nicht wissen kann, ob das Arsen in einem solchen Zustande in dem Leichentheile vorhanden ist, dass es in Arsenwasserstoff übergehen kann. Wahrscheinlichkeitschlüsse mag Jedermann, so lange er damit Niemand andern als sich selber täuscht, machen so viel er will, aber vor dem Gerichte müssen sie verworfen werden, wenn man statt derselben positive Gewissheit geben kann.

Tadelnswerth verfahren auch Jene, welche, ohne sich darum zu kümmern auszumitteln, in welcher Form das Gift in den Organismus gelangte, was zu wissen in manchen Fällen für den Untersuchungsrichter sehr wichtig ist, bloss dahin streben, die Gegenwart des Giftes auszumitteln, und auch dabei sich begnügen den Magen-

alt oder höchstens noch den Magen der Analyse zu unterwerfen, ohne den sogenannten zweiten Wegen eine Beachtung zu schenken.

Fehlerhaft wird eine Analyse und sie verdient kein Vertrauen, wenn bei der Zerstörung der organischen Stoffe behufs der Isolirung des Arsens Substanzen Anwendung kommen, durch welche bei nur etwas unvorsichtiger Behandlung ein Theil oder alles Arsen verloren gehen kann; und als ebenso ungenügend müsste die Untersuchung bezeichnet werden, bei der das Arsen bloss in einer bestimmten Verbindungsform, z. B. in seinen Oxydationsstufen, allerdings entdeckt werden kann, in allen seinen übrigen Verbindungen aber durch dieses Verfahren nicht aufgefunden wird. Wer z. B. die organischen Substanzen mit Salzsäure bis zum Dickwerden der Masse kocht, darauf den Rückstand mit Alcohol auszieht und dann meint, er habe das Arsen unter allen Umständen in der Lösung, irrt gross; denn das Schwefelarsen bleibt ebenfalls ganz ungelöst im Rückstande, und wenn durch irgend welche Umstände die arsenige Säure sich im Magen mit einer Schichte Schwefelarsen bedeckte, so kann auch ein beträchtlicher Theil derselben ungelöst bleiben. Dieser Fehler wäre übrigens noch nicht einmal der einzige; denn beim Verdampfen der weingeistigen Lösung kann gleichfalls das darin enthaltene Chlorarsen mit den Weingeistdämpfen entweichen.

Wer Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanzen verwendet, muss, wenn in denselben etwas beträchtlichere Mengen von Chlormetallen enthalten sind, dort kein Arsen finden, wo durch eine genauere Methode eine namhafte Quantität nachgewiesen worden wäre. Das Blut von Pferden, die mit 4 Theilen arseniger Säure innerhalb 4 Tagen getödtet wurden, gibt bei der Verkohlung mit Schwefelsäure und der nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kali keine Spur Arsen mehr an den in die Lösung eingeleiteten Schwefelwasserstoff oder im Marsh'schen Apparate ab. Verfasser hat diesen Versuch wiederholt mit demselben negativen Resultate angestellt.

Gegenwärtig noch wird von vielen Gerichtschemikern ein grosser Werth auf den noblauchgeruch gelegt, der entsteht, wenn man die arsenige Säure oder irgend eines ihrer Salze auf glühende Kohlen wirft, und manche glauben, noch mehr geleistet zu haben, wenn sie die hierbei entwickelten Dämpfe auf einer darübergehaltenen blanken Kupferplatte auffangen. Der Geruch allein soll nie als Entdeckungsmittel dienen; die Empfindung ist zu subjectiv und unterliegt zu sehr mannigfachen Täuschungen; übrigens entwickelt auch der Phosphor und dessen Oxyde bei der Reduction einen ähnlichen Geruch, den man bisweilen auch beim Verbrennen von Papierfasern bemerkt, anderseits verdeckt eine kleine Menge organischer Substanz, die dem Arsenpulver beigemischt sein kann, durch den penetranteren empyreumatischen Geruch den des Arsens gänzlich. Das Fixiren der arsenigen Säure auf Kupferblech liefert nur sehr weideutige und werthlose Resultate.

Man hat angerathen, die gefärbten Flüssigkeiten mit Thierkohle zu entfärben, dabei aber nicht bedacht, dass die Kohle eine grosse Menge arseniger Säure in ihren Poren zurückzuhalten vermag. Hat man doch anderseits empfohlen, Kohlen splitter in Lösungen der arsenigen Säure zu tauchen, darauf zu trocknen und in einem Glasröhrchen zu glühen, um Arsen Spiegel darzustellen, was auch ganz gut gelingt und ein Beweis ist, wie fehlerhaft eine Untersuchung werden könne, bei der Kohle zum Entfärben der Flüssigkeit gebraucht wird.

Sehr zu verwerfen ist die Arbeit von Chemikern, welche die Flüssigkeiten ohne weiterer Rücksicht auf die anwesenden organischen Stoffe mit Schwefelwasserstoff behandeln und aus dem erhaltenen oder fehlenden Niederschlag die Gegenwart

des Arsens annehmen oder läugnen. Flüssigkeiten, die Leim aufgelöst enthalten hindern häufig die Fällung des Schwefelarsens; dasselbe gilt in noch höherem Grade für alkalische Lösungen u. s. w.

Es möge genügen, diese größeren Fehler besonders hervorgehoben zu haben, bei dem Gebrauche des Marsh'schen Apparates sind, und bei der Anführung der verschiedenen Untersuchungsmethoden werden die weiteren Fehler noch angedeutet, welche die Richtigkeit der gewonnenen Resultate in Frage stellen.

§. 289.

Die chemische Untersuchung auf Arsen kann ferner nur dann Anspruch auf Vertrauen machen und juristische Beweiskraft erlangen, wenn unter Beobachtung aller Cautelen durch welche eine Verwechslung, Unterschiebung oder Verunreinigung der Untersuchungsobjecte von vorne herein ausgeschlossen ist, das Arsen auch von den fremden Beimengungen durch eine Methode getrennt wird, bei welcher auch die kleinste Menge nicht verloren gehen oder der Entdeckung sich entziehen kann. Es möge nochmals wiederholt werden: das in was immer für einer Form isolirte Arsen muss regulinisch dargestellt sein und mit dem erhaltenen Metall sind alle Reactionen vorzunehmen, welche als besonders das Arsen charakterisirend anerkannt sind. Alle Versuche, die in dieser Rücksicht gemacht werden, müssen strenge den Forderungen der Wissenschaft und den Regeln der Kunst entsprechen.

Da man nach einer ganz guten Methode angeblich arbeiten und dennoch schlechte Resultate erhalten kann, wenn jene Vorsichten nicht befolgt werden, die allein das Gelingen der Reactionen bedingen, oder wenn überhaupt durch die Ungeübtheit des Chemikers in analytischen Arbeiten die Methode ungeschickt ausgeführt wird, so sollen es sich die Vertreter des Rechtes zur Pflicht machen, von dem Chemiker, dem sie die Untersuchung anvertraut haben, eine detaillirte Beschreibung seines Ganges bei der Untersuchung und namentlich eine genaue Angabe zu fordern, wie er seine Reactionen vorgenommen habe. Der tüchtige, wissenschaftlich gebildete Chemiker wird sich dieser Forderung gerne fügen, ja er wird derselben zuvorkommen, denn er ist gewohnt, bei jeder seiner Arbeiten Rechenschaft zu geben, wie er zu seinem Resultate gelangt sei; nur die Unwissenheit macht sich's bequemer, sie fordert unbedingtes Vertrauen in ihre Aussagen, und weigert sich das Superarbitrium einer ihrer Meinung nach nicht sachkundigen Behörde anzuerkennen. Wenn auch der Richter nicht im Stande ist, die Richtigkeit der Aussagen des Kunstverständigen zu beurtheilen, so kann er sich doch von Fachmännern oder auf andere Art berathen lassen, wenn nicht bloss das nackte Resultat der Untersuchung, sondern auch die Mittel, wie dasselbe erzielt wurde, angegeben sind.

§. 290.

3. Es ist gegenwärtig fast unbestritten anerkannt, dass eine genaue Untersuchung auf den Arsengehalt organischer Substanzen vor allem darnach streben müsse, das Arsen aus seinen Beimengungen zu isoliren, und dass erst dann die weiteren Reactionen mit diesem isolirten Gifte vorgenommen werden dürfen; denn so lange die organischen Substanzen dem Arsen beigemeugt sind, kann dieses unseren Untersuchungsmitteln entgehen, oder vermeintlich dort aufgefunden werden, wo keine Spur desselben vorhanden ist.

Zahlreiche Methoden sind empfohlen worden, durch welche der Hauptzweck einer

arsenausmittlung am sichersten erreicht werden soll. Die wichtigsten derselben finden Nachfolgenden ihre Beschreibung.

Als Criterium ihres relativen Werthes möge bemerkt werden, dass dasjenige Verfahren als das beste betrachtet werden müsse, nach welchem die kleinste Menge durch die einfachsten Mittel, in der kürzesten Zeit, bei den verschiedenartigsten Complicationen von Umständen, auf eine vollkommen zuverlässige Weise möglichst deutlich und ohne dass eine Verwechslung mit einem andern Körper denkbar ist, sich nachweisen lässt. Dieses Verfahren soll durch Mittel ausgeführt werden können, welche die Auffindung anderer Mineralgifte in den vergifteten Substanzen noch zulässig machen, um wenigstens nach diesen nachsuchen zu können, wenn man kein Arsen aufzufinden vermochte.

Hat man irgend welche Substanzen auf einen Arsengehalt zu prüfen, so muss vor allem Bedacht genommen werden, ob es genüge überhaupt nachzuweisen, dass die Substanz Arsen enthalte, oder ob auch angegeben werden soll, in welcher Form und Verbindung das Gift zugegen sei. Das Jodarsen ausgenommen, von welchem jedoch bisher noch kein Fall bekannt ist, das es als Vergiftungsmittel diene, dürften vorzüglich nur die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Arsens, dieses selbst als sogenanntes Fliegengift und die arsenigsauren Salze der Alkalien und des Kupferoxyds in dieser Hinsicht Betracht kommen.

Die Frage, ob die arsenige Säure als solche in wässriger Lösung oder in Verbindung mit Alkalien in Anwendung kam, lässt sich nur dann beantworten, wenn man in dem Untersuchungsobjecte pulverige arsenige Säure vorfand, denn in alkalischen Flüssigkeiten wird die freie arsenige Säure neutralisirt und aufgelöst, und in sauren Lösungen wird die an Alkalien gehundene wegen ihrer sehr schwachen Affinität abgeschieden; neutrale Flüssigkeiten können noch freie arsenige Säure enthalten, da diese so schwach sauer reagirt, dass auf die Reaction gar kein Werth gelegt werden kann. Der Fliegenstein, das Schwefelarsen und das arsenigsaurer Kupferoxyd verrathen sich meist schon bei der genauen Besichtigung der Substanzen an ihren charakteristischen Farben und den übrigen Eigenschaften.

Ein weiterer beachtenswerther Umstand bei Arsenausmittlungen ist der, ob das Untersuchungsobject bloss aus Mineralstoffen bestehe, oder ob es organische Substanzen beigemischt enthalte. Gibt hierüber nicht schon der blosse Augenschein Auskunft, so erhält man sie durch Erhitzen einer kleinen Probe in einem Glühröhrchen, an dem Entweichen empyreumatischer Dämpfe.

Bei der Untersuchung von Mineralsubstanzen bereite man sich eine wässrige oder salzsaure Lösung und prüfe dieselbe mit den charakteristischen Arsenreagentien, namentlich mit Schwefelwasserstoff, mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Kupferammoniak und im Marsh'schen Apparate. Sind organische Substanzen zugegen, so müssen dieselben, gleichgiltig welche Form das Untersuchungsobject habe, früher zerstört werden, wenn es nicht gelingt, eine mechanische Trennung der Arsenverbindung vorzunehmen.

Man versucht diese Scheidung dadurch, dass man die Substanz in einer vollkommen reinen Schale von Glas oder Porzellan ausbreitet, und falls sie der Magen oder Darmcanal oder dessen Contenta sind, in einem Becherglase mit wenig Wasser übergiesst, rasch umrührt und die specifisch leichteren organischen Flocken von den schwereren Arsenkörnern abspült; die faltenreichen Stellen des Magens und Darmcanals

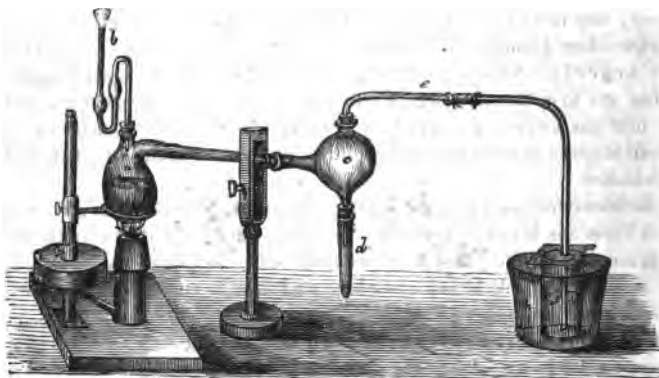
werden mittelst Pinzetten ausgeglättet und genau besehen, um etwa daran haften Körner aufzulesen. An den gerötheten und angeätzten Stellen der Mucosa sucht man gleichfalls nach denselben. Bei dieser Besichtigung sehe man zugleich, ob nicht gelbe Streifen von Schwefelarsen oder gelbe Stücke derselben Verbindung an der Magenwand haften. Uebrigens ist zu bemerken, dass sich häufig, nicht zu sagen immer, weisse oder gelblichweisse, der arsenigen Säure ähnliche Kügelchen im Magen vorfinden, die aus Fett, oder Eiweiss, oder aus unlöslichen Kalk und Magnesiumsalzen bestehen. Es müssen daher diese Kügelchen immer zur Bestätigung, dass sie arsenige Säure sind, einer Prüfung unterworfen werden. Zu diesem Zwecke bringt man eines oder das andere in die spitz ausgezogene Glasröhre, gebe einen Kohlenplitter darüber und erhitze zuerst diesen und dann das Körnchen zum Glühen, um einen Metallspiegel zu erhalten. Vergl. §. 254 pag. 171.

Gelingt es nicht, feste arsenige Säure zu finden, oder sind die Stoffe der Art, dass man in denselben gar keine vermuthen kann, z. B. die Leber, das Gehirn, Muskel, fleisch, Blut, Urin, flüssige Nahrungsstoffe, wie Milch, Kaffee u. dgl., so müssen die Substanzen gerade so wie die Ueberreste, aus welchen man bereits feste Arsen aufgelesen hat, weiter bearbeitet werden. Dieses geschieht nach einer der folgenden Methoden.

§. 291.

1. Man gibt die organische Substanz, welche untersucht werden soll, und das Schlammwasser, welches bei etwaigem Aufsuchen von festen Arsenverbindungen erhalten wurde, in eine tubulirte Retorte *a* (Fig. 21) oder in Ermanglung dessen in

Fig. 21.



nen Kolben von entsprechender Grösse, so dass der Inhalt das Gefäss bis höchstens an die Hälfte erfüllt, fügt ungefähr der festen Substanz gleiche Gewicht oder noch mehr Kochsalz hinzu, das krystallisirte Salz (*Sal gemmatum*) wegen der längeren andauernden Entwicklung von Salzsäure dem gewöhnlichen Kochsalz vorzuziehen, und verbindet dann das Destillirgefäss mit zwei passenden Vorlagen, von denen die erste *c* am bequemsten ein Spitzballon, die zweite *f* ein Cylinderglas oder eine längere Flasche sein kann. Der Ballon bleibt leer, die zweite Vorlage, welche mit jenem durch das zweischenklige Rohr *e* verbunden ist, wird zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt, in ein Kühlgefäss *h* gestellt und mit einer Glasplatte *g* vor etwa hineinfallendem Staub geschützt. Durch den Tubus der Retorte, oder durch den doppelt durchbohrten Kork des Kolbens geht die Welter'sche Trichterröhre *b*, die in eine feine Spitze ausgezogen nahe, unter dem Korke endet.

Ist der Apparat zusammengestellt, so giesst man arsenfreie concentrirte

Schwefelsäure in kleinen Portionen durch die Trichterröhre, lässt die Masse einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken und bringt dann das Gemisch langsam zum Kochen. Nur anfangs muss man die Hitze mässigen, um nicht ein zu heftiges Aufschäumen des Retorteninhaltes zu erzeugen; sobald die organische Substanz zu einem Brei zerfallen ist, geht das Kochen ganz ruhig vor sich. Schon nach dem ersten Zusetzen von Schwefelsäure erhebt sich ein weisser Dampf aus dem Gefässe und nach 5—10 Minuten ist man schon im Stande, aus dem Destillate das Arsen durch alle seine Reagentien abzuscheiden.

Es destillirt nämlich mit den Dämpfen der Salzsäure Chlorarsen ab; vorzüglich in der ersten Vorlage sich zu einer schweren öligen Flüssigkeit zugleich mit dem salzsauren Dampfe verdichtet; im weiteren Verlaufe, wenn die Temperatur der Vorlage höher steigt, dunstet die Salzsäure ab und wird dann von dem Wasser der zweiten Vorlage aufgenommen; fast immer enthält aber auch dieses Chlorarsen, das mit den Dämpfen der Säure verflüchtigt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe des Destillates durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gelb gefärbt wird. Aus diesem Grunde ist als erste Vorlage ein Spitzballon zu empfehlen, weil man dadurch in den Stand gesetzt ist, im ersten Augenblick ohne Zerlegung des Apparates und ohne Unterbrechung der Operation Proben der abdestillirten Flüssigkeit untersuchen zu können. Man muss nur die Spitze des Ballons durch einen konisch zugeschnittenen weichen Kork in luftdichte Verbindung mit einem Proberöhrchen *d* bringen, welches nach Bedarf gewechselt wird.

Ist die Operation nur mit etwas Aufmerksamkeit geführt und bis zu dem bezeichneten Momente fortgesetzt, so kann man sicher sein, alles in der organischen Substanz vorhandene Arsen im Destillate zu haben. Aus diesem Grunde eignet sich diese Methode eben so gut zur quantitativen Bestimmung, wenn auch vom Gerichte gefordert würde, als zum qualitativen Nachweis.

Letzterer wird am verlässlichsten durch den Marsh'schen Apparat geführt, in welchem man, nachdem er einige Zeit im Gange war, das Destillat portionenweise absträgt; der bald auftretende Arsenspiegel in der Glühröhre und wenn man zugleich das ausströmende Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leiten lässt, die Bildung der arsenigen Säure in dieser Flüssigkeit, welche mit diesen Reactionen auf Arsen geprüft werden kann, geben ein untrügliches Zeugniß von der Anwesenheit des Arsens.

Diese Ausmittlungsmethode kann nicht bloss bei den Sauerstoff-, sondern auch bei den Schwefelverbindungen des Arsens in Anwendung kommen. Das obige Verfahren bleibt sich gleich, in dem Apparate ist durchaus keine Aenderung vorzunehmen, nur ist eine länger fortgesetzte Destillation und daher auch ein grösserer Zusatz von Kochsalz und Schwefelsäure nöthig, als bei den Sauerstoffverbindungen. Räthlich ist es, das Destillationsgefäss von etwas grösseren Dimensionen zu wählen.

Bei der Destillation von Substanzen, die arsenige Säure enthalten, ist das Destillat meist farblos oder schwach gelb gefärbt; fettreiche Substanzen geben ganz geringe Mengen einer fettartig aussehenden Substanz ab, die auf der Oberfläche des Absorptionswassers schwimmt. Unter sehr vielen Versuchen bemerkte Verfasser ein einziges Mal bei Anwendung fauler Därme, die zersetzte Galle erhielten, zu Anfang der Destillation einen gelb gefärbten Anflug im Retortenhalse und einen ähnlich gefärbten Niederschlag im Destillate, der Schwefelarsen zu sein schien, übrigens im Verlaufe der Destillation verschwand.

Bei der Destillation von Schwefelarsen haltenden Stoffen erhält man nebst

Chlorarsen eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit ein ähnlich gefärbter Niederschlag abscheidet, welcher aus Schwefelarsen besteht. Die Entschlung dieser Verbindung dürfte darin ihre richtige Erklärung finden, dass gleichzeitig mit der Bildung von Chlorarsen auch Schwefelwasserstoff frei wird. Die Elasticitätsgrösse der beiden Gase entrückt sie so lange der Sphäre der chemischen Anziehung, bis sie bei niedriger Temperatur, insbesondere durch die Gegenwart von Wasser verdichtet, sich wieder durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile in Schwefelarsen und Salzsäure verwandeln können. Dieses Auftreten von Schwefelarsen im Destillate und insbesondere in der wasserhaltenden Vorlage findet vorzüglich nur zu Anfang der Operation statt, und es verschwindet fast vollständig gegen das Ende derselben.

Will man sich die volle Gewissheit verschaffen, ob wirklich alles Arsen bereits im Destillate enthalten sei, so prüfe man den Retortenrückstand im Marsh'schen Apparate; zu diesem Zwecke trägt man nach Entfernung des Trichterrohres nach und nach kleine Stückchen von geschmolzenem chlorsaurem Kali durch den Tubus der Retorte ein und befördert durch gelindes Erwärmen die Oxydation; hat man eine klare Flüssigkeit erhalten, so bringe man dieselbe nochmals zum Kochen (die Vorlagen dürfen daher während dieser Operation nicht entfernt werden) und nachdem alles freies Chlor abdestillirt ist, gebe man eine Probe in einen bereits in Thätigkeit gesetzten Marsh'schen Apparat.

Bei gerichtlichen Untersuchungen soll dieser Controllversuch nicht unterlassen werden, weil eben dadurch, dass weder in dem Destillate noch im Retortenrückstande Arsen aufgefunden wurde, der zu liefernde Beweis unbezweifelbar wird. Es wird sich bald zeigen, dass keine von allen übrigen Methoden dieselbe genaue Controlle gestattet.

Als weitere Vorzüge dieser Methode müssen noch hervorgehoben werden die wenigen Substanzen, die dabei in Anwendung kommen und so leicht im reinen Zustande oder arsenfrei erhalten werden können. Das Kochsalz ist noch nie arsenhaltig befunden worden, und die Nussdorfer Schwefelsäure ist in der Regel arsenfrei. Ausser diesen beiden Zersetzungsmittele braucht man bloss ein paar Kolben als Destillationsgefäss und Vorlage und eine oder zwei Verbindungsrohren, die wohl in keinem noch so ärmlichen Laboratorium fehlen dürften. Bei einer bloss qualitativen Ausmittlung kann man sogar des Filtrirpapiers entbehren; die geringe Menge von flüchtiger organischer Substanz, welche in die Vorlagen übergeht, stört keine der weiteren Reactionen und liesse sich, wenn man auch sie wegschaffen wollte, mit einer sehr kleinen Quantität Salpetersäure oder chlorsaurem Kali leicht vollständig zerstören. Hätte man die organischen Substanzen neben Arsen auch noch auf die übrigen schweren Metalle zu prüfen, so ist durch dieses Verfahren nichts verdorben, im Gegentheil der Untersuchung durch die Trennung des einen Metalles (Arsen) und durch die theilweise Zerstörung der organischen Stoffe vorgearbeitet.

Die Qualität der Substanzen, welche das Object der Untersuchung bilden, hat auf die Abscheidung des Arsens keinen hemmenden Einfluss. Der Magen und Darmcanal, die Leber, die Milz, die Nieren, fleisch- und fettreiche Substanzen, Blut, flüssige und feste Nahrungsmittel jeder Art, Bohnen, Chocolate, Wein geben ohne Ausnahme bei der Destillation mit Schwefelsäure und einer genügenden Menge Kochsalz ihr Arsen leicht und vollständig ab. Selbst bei grösseren Flüssigkeitsmassen kann man mit ziemlicher Sicherheit in 5 oder 6 Stunden alles Arsen von den fremdartigen Beimengungen isolirt haben. Die ersten Spuren des Giftes zeigen sich schon nach wenigen Minuten in der Vorlage.

Faule Stoffe können ohne jede weitere-Vorbereitung auf dieselbe Weise der Untersuchung unterworfen werden.

Für das völlige Gelingen der Analyse ist nur eine Cautele zu beachten: das Kochsalz muss im Ueberschusse vorhanden sein. Bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure erlitt diese gegen das Ende der Operation durch die organischen Substanzen eine Zersetzung, es entweicht schweflige Säure, die dann vom Wasser der Vorlage zum Theile absorbt, störend auf die weiteren Reactionen wirken würde.

§. 222.

2. Die Methode, welche gegenwärtig bei Arsenausmittlungen am häufigsten in Gebrauch kommt, ist die von Fresenius und Babo angegebene. Sie zerfällt in 4 aufeinanderfolgende Operationen.

A) Zerstörung der organischen Substanz. Man nehme etwa zwei Drittheile des Untersuchungsobjectes, den Rest bewahre man wohl verschlossen auf, zerleinere sie und vermische sie dann mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge reiner concentrirter Salzsäure und so viel Wasser, dass man einen dünnen Brei erhält. Man erhitzt nun die Mischung im Wasserbade und setzt von 5 zu 5 Minuten ungefähr eine halbe Drachme chlorsaures Kali so lange zu, bis die ganze Masse homogen und dünnflüssig geworden ist. Hat man diesen Punkt erreicht, so fügt man noch 2 Drachmen chlorsaures Kali hinzu und nimmt dann die Schale vom Wasserbade weg. Nach dem Erkalten wird durch Leinwand colirt oder durch Papier filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser gut ausgesüsst, die gesammte erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade bis auf etwa ein Pfund eingedampft. Der meistens bräunlich gewordenen Flüssigkeit setzt man unter Umrühren so viel von einer gesättigten Lösung der schwefligen Säure in Wasser zu, bis der Geruch der letzteren bemerklich hervortritt, darauf erhitzt man abermals eine Stunde lang, bis der Ueberschuss der schwefligen Säure verjagt ist.

B) Fällung des Arsens. In die so behandelte Flüssigkeit leitet man etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch und stellt darauf das Gefäss leicht bedeckt an einen etwa 30° warmen Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist und der Niederschlag sich gut abgesetzt hat. Hat sich ein solcher gebildet, so wird er auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und gewaschen.

C) Reinigung des Schwefelarsens. Da der Niederschlag noch andere Metalle ausser Arsen und organische Substanzen enthalten kann, so breitet man das Filter mit dem Niederschlag auf einem Porzellanschälchen aus, giesst etwas Wasser und darauf tropfenweise Ammoniakflüssigkeit hinzu, so lange noch etwas gelöst wird. Das Schwefelarsen geht nebst den organischen Substanzen in Lösung, die übrigen Schwefelmetalle bleiben ungelöst, nur Schwefelantimon kann theilweise in Auflösung kommen. Die ammoniakalische Lösung wird abfiltrirt, der Filtrückstand mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und dann die erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das Schwefelarsen bleibt zurück, es ist noch mit zu vielen organischen Substanzen gemengt und muss daher mit Salpetersäure in einer erhitzten Porzellanschale befeuchtet und dann im Wasserbade zur Trockne gebracht werden. Zu dem Rückstande fügt man concentrirte heisse Schwefelsäure, dass er durch und durch feucht wird und erhitzt ihn 2—3 Stunden anfangs im Wasserbade, dann bei 150° im Oelbade, bis die verkohlte Masse eine bröcklichte Beschaffenheit annimmt. Der Rückstand wird dann im Wasserbade mit

10—20 Theilen destillirtem Wasser behandelt, filtrirt und der Filtrerrückstand mit heissem Wasser gewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirt.

D) Gewichtsbestimmung des Arsens. Die so zubereitete Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure und behandelt sie wieder wie A) mit Schwefelwasserstoff. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, gewaschen, mit Ammoniak ausgezogen, die ammoniakalische Lösung in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade bei 100° getrocknet und dann gewogen. Ist es bloss Schwefelarsen, was man später bei der Reduction erkennt, so hat man für je 100 Theile derselben 80.3 arsenige Säure oder 60.7 metallisches Arsen anzunehmen.

Reduction des Schwefelarsens. Diese wird in dem Apparate Fig. 20 nach den §. 290 beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Waren dem Arsen Metalle beigemischt, so findet man das Blei, Quecksilber, Kupfer auf dem Filter nach der ersten Behandlung des Schwefelarsens mit Ammoniak, das Zinn und Antimon nach der Reduction im ausgeglühten Rückstande.

Würden die Vortheile dieses Verfahrens die Nachtheile einer so sehr complicirten Methode überbieten, so hätte man Unrecht, demselben nicht das Wort zu sprechen, denn die Belästigung des operirenden Chemikers durch die Chlordämpfe und der beträchtliche Zeitaufwand, den diese Untersuchung in Anspruch nimmt, können nicht in Betracht gezogen werden, wenn es sich vor allem andern um volle Zuverlässigkeit des Resultates handelt. Aber auch diese fehlt. Bei der grossen Menge von Salzsäure, die im Verhältniss zu der darin gelösten arsenigen Säure vorhanden ist, bei dem wiederholten und andauernden Erwärmen der Flüssigkeit bis auf nahe 106° in offener Schale ist selbst bei der vorsichtigsten Operation ein Verlust von Arsen kaum zu vermeiden, die Gewichtsbestimmung ist völlig unsicher, denn selbst nach einer zweimaligen Fällung mit Schwefelwasserstoff erhält man das Schwefelarsen noch immer mit organischen Substanzen vermengt, die dann als Arsen in Rechnung kommen, und auch nicht so leicht nach der Reduction erkannt werden, weil das Gemenge von Cyankalium und Soda sich nach dem Glühen immer schwärzt und die flüchtigen empyreumatischen Stoffe leicht der Gasstrom wegreisst, so dass sie der Beobachtung entgehen können. H. Becker hat ferner nachgewiesen, dass das Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht absolut fällbar ist, indem das gefällte sich wieder merkbar oxydirt, sobald aller Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit verschwunden ist. Das Erwärmen der Flüssigkeit befördert zwar die Zersetzung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff, aber dieser muss in Ueberschuss vorhanden und nicht wie die Methode vorschreibt verjagt werden, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Dass schon die vielen Operationen, die zur Fällung und Reinigung des Schwefelarsens nöthig sind, Verlust bringen können, soll in der Voraussetzung, dass nur ein sehr geübter Chemiker die Untersuchung führte, gar nicht in Anschlag gebracht werden; denn in den Händen eines Ungeübten wird das gewonnene Resultat jedenfalls der Wahrheit nicht am nächsten stehen.

§. 293.

3. Nach einer dritten, von Jaquelain und Orfila vorgeschlagenen und von Wöhler in neuester Zeit verbesserten Methode wird die organische Substanz bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Chlorgas zersetzt. Man lässt das Chlor entweder unmittelbar oder nach vorhergehender Lösung der Organmasse in möglichst wenig Kalilauge und Wiederansäuern einwirken. Man entfernt durch längere gelinde Digestion den Ueberschuss des Chlors aus der damit vollständig

gesättigten Masse; filtrirt, leitet in die Flüssigkeit einen Tag lang gewaschenes Schwefelwassergas ein, und lässt dann in einem verschlossenen Gefässe die- selbe wenigstens 24 Stunden lang- stehen.

Um die Fällung rascher zu bewirken, kann man allerdings die Flüssigkeit vor- ler Behandlung mit Schwefelwasserstoff, mit schwefliger Säure sät- igen, um dadurch die Arsensäure in arsenige Säure zu reduciren, und nach- iger Zeit durch Kochen die schweflige Säure verjagen; aber viel Zeit ist damit- icht gewonnen, und deshalb ist es nach Wöhler zweckmässiger, die von Chlor- efreite Flüssigkeit bis etwa 70° zu erhitzen und bei dieser Temperatur mit Schwe- elwasserstoff zu sättigen, weil bei derselben die Arsensäure eben so rasch in Schwe- elarsen verwandelt und gefällt wird, wie die arsenige Säure bei gewöhnlicher- emperatur.

Man lässt darauf die Flüssigkeit mit dem Niederschlage in einem offenen Gefässe- stehen, damit der überschüssige Schwefelwasserstoff entweiche, filtrirt auf einem- ilter von smaltfreiem Papier den Niederschlag ab, und wäscht ihn vollständig- aus. Das Filtrat sättigt man zur Sicherheit nochmals mit Schwefelwasserstoffgas.

Der Niederschlag, welcher aus Schwefelarsen und organischer Ma- erie, die durch Salpetersäure sich nicht vollständig zersetzen- ässt, besteht, wird sammt dem Filter in einem Tiegel von Porzellan gelegt, darin- nit rauchender Salpetersäure übergossen, und so lange digerirt, bis alles zu- einer homogenen Masse zergangen und aufgelöst ist; man sättigt darauf die freie- Säure durch kohlen-saures Natron und dampfe vorsichtig zur Trockene ab. Man- sorge, dass die Menge des gebildeten salpetersauren Natrons im Verhältnisse- zum Niederschlag bedeutend überwiege, was durch Anwendung einer hinreichenden- Quantität Salpetersäure leicht zu erzielen ist. Die trockene Masse wird über der Spi- rituslampe zum Schmelzen gebracht und so fort erhitzt, bis man ein klares farbloses- liquidum erhält. Dadurch ist alles Arsen in arseniksaures Natron verwandelt- und die organische Masse völlig zerstört.

Der erkalteten Masse setzt man nun tropfenweise reine concentrirte- Schwefelsäure zu, und erwärmt zuletzt gelinde, bis alle salpetrigen und sal- petersauren Dämpfe vollkommen entwichen sind, und saures schwefelsau- es Natron sich gebildet hat. Wichtig ist es, dass die Salpetersäure vollkommen- chlorfrei sei, denn sonst entweicht bei dieser Operation Chlorarsen.

Die Masse löst man darauf in der kleinsten Menge heissen Wassers auf, die Auf- ösung eignet sich zur Prüfung im Marsh'schen Apparate.

Wäre Antimon im Schwefelniederschlage enthalten gewesen, so bliebe dieses- als antimonsaures Natron ungelöst zurück, wenn die geglühte Masse vor dem- Zusatze von Schwefelsäure in Wasser gelöst wird. Hätte die vergiftete Masse Kup- fer enthalten, so würde sich dieses beim Schmelzen des salpetersauren Salzes als- schwarzes Oxyd abgeschieden und dadurch seine Gegenwart verrathen haben.

Diese Methode hat viele Vorzüge vor der Fresenius'schen voraus, besonders- da sie die Anwendung höherer Temperatur bei der Zerstörung der organischen- Stoffe und damit die Verflüchtigung von Chlorarsen glücklich vermeidet, auch bezüglich der weiteren Operationen zeichnet sie sich durch grössere Einfach- heit aus. Indess zerstört auch das Chlorgas die organischen, insbesondere faulen Sub- stanzen nichtvollständig, und wenn Orfila's Angaben über die Nichtfällbarkeit des- Arsens aus Flüssigkeiten die Gallertstoffe enthalten, richtig sind, und man hat keinen- Grund sie zu bezweifeln, so schliesst diese Methode das Bedenken nicht aus, ob

alles Arsen aus der Flüssigkeit gefällt worden sei, und ob nicht unter manchen Umständen geringere Mengen unentdeckt bleiben können.

§. 294.

4. Pettenkofer kocht die zerkleinerten Substanzen mit Wasser und Kalihydrat (1—2 Drachmen des letzteren auf ein Pfund Substanz) bis fast zur völligen Lösung, säuert darauf die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, dampft auf ein kleineres Volumen ein, versetzt dann, um die durch Salzsäure nicht entfernten Substanzen zu fällen, die Lösung mit Galläpfelinfusum und filtrirt. Um die Gerbstoffverbindungen, welche durch den Säureüberschuss noch gelöst bleiben, zu entfernen, setzt er etwas Kali bis zur schwach alkalischen Reaction zu, und filtrirt vom neuen, das Filtrat wird im Marsh'schen Apparate geprüft.

Zur Unterscheidung des Arsens vom Antimonspiegel empfiehlt Pettenkofer die Anwendung von Schwefelwasserstoffgas, welches über die erhaltenen und zum Glühen gebrachten Metallspiegel geleitet wird, und die Behandlung der Schwefelmetalle mit verdünntem Ammoniak, in welchem das Schwefelantimon und der etwa vorhandene überschüssige Schwefel ungelöst bleibt.

Gegen diese Methode lässt sich der triftige Einwand erheben, dass das Schwefelarsen bei diesem Verfahren der Entdeckung ganz entgeht, und dass beim Kochen eiweissartiger Substanzen mit Alkali, Schwefelkalium sich bildet, das nach dem Zusatze von Salzsäure fällend auf die arsenige Säure wirkt, indem unter Bildung von Chlorkalium sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Da nun nach dieser Methode bloss dem flüssigen Theile die ganze Aufmerksamkeit des Chemikers zugewendet ist, so wird unter Umständen, wenn nämlich die Menge der arsenigen Säure von dem gebildeten Schwefelkalium in ein Schwefelsalz verwandelt werden konnte, ein ganz falsches Resultat erhalten. Eine andere Fehlerquelle entspringt bei diesem Verfahren daraus, dass aus den Substanzen nicht alles Arsen in die Lösung übergeht, wenn nicht längere Zeit dieselben ausgekocht werden.

§. 295.

5. H. Reinsch empfiehlt die Anwendung eines blanken Kupferbleches als das empfindlichste Reagens auf arsenige Säure. Bei abgeschlossener Luft und beim Gebrauche von concentrirter Salzsäure zur Lösung der arsenigen Säure wirkt blankes Kupferblech auf das Arsen selbst nach mehreren Stunden kaum fällend; ist die Säure verdünnt, so schlägt sich, besonders wenn auch die Luft Zutritt hat, Arsen nach und nach nieder. In der Kochhitze aber findet sowohl bei Anwendung einer verdünnten, als concentrirten Säure eine schnelle Reduction Statt, und das Kupfer bedeckt sich mit einem metallglänzenden, später schwarz werdenden Ueberzug. Bedingung für das Gelingen der Reaction ist, dass die Flüssigkeit sauer sei.

Auf dieses Verhalten der arsenigen Säure zu Kupfer gestützt, lässt Reinsch die organischen Substanzen mit verdünnter Salzsäure kochen, filtrirt und behandelt die kochende Flüssigkeit mit Kupfer, das sich bald mit einem grauweissen Ueberzug bedeckt. Um zu beweisen, dass dieser Arsen sei, bringt er den Kupferstreifen in eine Glasröhre, die an dem einen Ende zu einer feineren Spitze ausgezogen ist, und erhitzt es, das Arsen sublimirt in arsenige Säure verwandelt, und kann als solche in Kalilauge gelöst weiter geprüft werden; oder er leitet über das glühende Kupferblech Wasserstoff, der das Arsen auf-

nimmt und beim Ausströmen durch eine engere Röhre, nachdem er entzündet ist, Arsenflecken auf eine in die Flamme gehaltene Porzellanplatte abgibt.

Bei forensischen Untersuchungen ist es immer ein misslicher Umstand, die Untersuchungsobjecte auf eine Art zu verarbeiten, dass nur nach einem bestimmten Stoffe gesucht werden kann, für andere Analysen aber das Materiale durch Vermengung mit Metallen, die etwa als Gifte in demselben nachzuweisen kommen, verdorben wird. Uebrigens gewähren die Controllversuche keine hinreichende Sicherheit. Beim Erhitzen des Kupferbleches an der Luft kann sich arsenignsaureres Kupferoxyd bilden, nebstbei etwas Arsenkupfer unzersetzt bleiben, und dann eine so geringe Menge arsenige Säure als Sublimat erhalten werden, dass mit ihr gar nicht alle nöthigen Reactionen vorgenommen werden können. Auch Arsenwasserstoff bildet sich unter solchen Umständen nicht so leicht, wie angegeben wird, und braune Flecken auf den Kupferlamellen entstehen bei Gegenwart von Salzsäure und organischen Substanzen, selbst wenn kein Arsen vorhanden ist. Wären für die Isolirung des Arsens nicht bequemere Methoden zur Hand, so könnte die von Reinsch allerdings ihrer Empfindlichkeit wegen in Gebrauch gezogen werden. Jedenfalls wäre aber noch durch andere Reactionen der Beweis für die wirkliche Anwesenheit des Giftes zuführen. Die Menge des Arsens lässt sich bei diesem Verfahren nicht bestimmen, und etwa vorhandenes Schwefelarsen gar nicht entdecken.

§. 296.

6. Flandin und Danger empfehlen die Anwendung der Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanzen. Sie geben das Fleisch, Blut u. dgl. in eine Porzellanschale, übergiessen die Substanzen, je nachdem sie mehr weniger Fett enthalten, mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, und erhitzen bis zum Siedepunct der Säure und zum Trockenwerden der Masse. Die Verkohlung geht schnell vor sich, die Kohle ist trocken zerreiblich, sie wird mit Königswasser vollständig angefeuchtet und dann mit Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit geben sie in einen Wasserstoffapparat, und verbrennen den gebildeten Arsenwasserstoff in einer eigens construirten Vorrichtung, um die sich bildende arsenige Säure frei von allen, die weiteren Reactionen maskirenden, Bestandtheilen aufzufangen.

Hätte man sich die Aufgabe gestellt, die schlechteste Methode auszudenken, nach welcher bei Arsenvergiftungen vorgegangen werden könne, es hielte schwer, eine andere als die von Flandin und Danger empfohlene, anzugeben. Diese Herren müssen mit grossen Quantitäten Arsen gearbeitet, und nie durch einen quantitativen Versuch die Zuverlässigkeit ihres Verfahrens erprobt haben, sonst wäre es unmöglich gewesen derselben das Wort zu reden. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Chlormetallen muss alles Arsen verloren gehen, bei kleineren Quantitäten jedenfalls ein diesen entsprechender Verlust entstehen. Bei einer Temperatur, die bis zu 326° gesteigert wird, kann sich aus kohligten Massen Arsen auch ohne vorgängiger Verwandlung in die Chlorverbindung verflüchtigen, ein anderer Theil wird von der Kohle selbst so zurückgehalten, dass er erst nach wiederholtem Auswaschen wieder gewonnen werden kann.

§. 297.

7. Substanzen, die im vorgerückteren Stadium der Fäulniss sich befinden, empfahl man mit Salpetersäure in einen Brei zu verwandeln, dann mit Kali zu übersättigen, ein der organischen Substanz gleiches Gewicht von Salpeter hinzuzufügen, das Ganze zur Trockene zu verdampfen, und dann in kleinen Portionen

in einem glühenden hessischen Tiegel zu verpuffen. Die verpuffte Masse wird in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und dann zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt.

Der Rückstand wird im Marsh'schen Apparat geprüft.

Dass eine solche Methode nur annähernd richtige Resultate geben könne, liegt auf der Hand. Nimmt man zu wenig Salpeter, so kann Arsen durch Reduciren verflüchtigt werden; nimmt man zu viel, so lässt sich die Masse schwer beherrschen. Sind Chlorverbindungen zugegen, so erwächst auch aus diesem Umstande Verlust. Eine Gewichtsbestimmung des Arsens ist nach diesem Verfahren kaum zu rechtfertigen, da der Fehlerquellen zu viele sind.

§. 295.

8. Quantitative Bestimmung des Arsens. Soll die Menge des Arsens, die in dem Untersuchungsobjecte enthalten ist, bestimmt werden, so handelt es sich vor allem um die vollständigste Isolirung des Giftes von allen seinen Beimengungen, und dann um die Ueberführung desselben in eine Form, in welcher eine Gewichtsbestimmung genau ausgeführt werden kann.

Die Trennung des Arsens von allen Beimengungen wird nur durch die erste Methode auf eine vollkommen zuverlässige Art bewirkt, denn wurde anders die Destillation der organischen Substanz mit Kochsalz und Schwefelsäure lange genug fortgesetzt, so erhält man alles Arsen ohne den geringsten Verlust im Destillate als arsenige Säure in der Salzsäure gelöst. An Zuverlässigkeit am nächsten kommt die von Wöhler empfohlene Methode, nach welcher die organische Substanz mit Chlorgas zerstört wird. Die Methode von Fresenius und Babo stellt schon durch die vielen Operationen die Genauigkeit des Resultates mehr in Frage. Alle übrigen Methoden gestatten entweder gar keine quantitative Bestimmung des Arsens, oder geben nur annähernd richtige Resultate.

Hat man nach der ersten Methode gearbeitet, so kann die Gewichtsbestimmung des Arsens auf zwei Arten ausgeführt werden:

a) Entweder versetzt man das salzsäurehältige Destillat in einem Becherglase mit etwas chlorsaurem Kali, damit die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt werde, und lässt dann das freie Chlor durch Hinstellen der leicht bedeckten Flüssigkeit an einem warmen Orte verdunsten. Dabei muss man sich sorgfältig hüten, dass die Flüssigkeit zu stark erhitzt werde, weil dadurch eine namhafte Menge Chlorarsen verloren ginge; es wäre sehr fehlerhaft, wollte man eine zu verdünnte Flüssigkeit durch Abdampfen concentriren, man könnte dabei alles vorhandene Arsen verflüchtigen. Andererseits muss man aber auch sorgen, dass die arsenige Säure vollständig in Arsensäure umgewandelt werde, weil nur diese, nicht aber die arsenige Säure auf die sogleich anzugebende Weise vollständig gefällt wird. Statt chlorsaures Kali zur Oxydation zu verwenden, kann man auch Salpetersäure nehmen.

Hat die Flüssigkeit den Geruch nach freiem Chlor verloren, so übersättige man sie mit Ammoniak, und gebe dann so lange tropfenweise schwefelsaure Bittererde zu, als noch eine Fällung erfolgt. Bei Salzsäure ärmeren Flüssigkeiten ist es anzupfehlen, eine Bittersalzlösung mit so viel Salmiak vorher zu versetzen, bis Ammoniak in diesem Gemische keine Fällung mehr erzeugt; würde dieser Umstand ausser Acht gelassen, so könnte nebst dem gefällten arsensauren Salze auch Bittererdehydrat mitniederfallen, welches die Gewichtsbestimmung unrichtig machte. Die Gegenwart selbst von grossen Mengen von Salzen, auch von ammoniakalischen, ist von keinem Einflusse auf die Bildung des Niederschlages, und es wird auch von denselben nichts aufgelöst. — Damit der Niederschlag sich vollkommen ab-

setze, lässt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden lang ruhig stehen. Fehlerhaft wäre es, das Ganze zu erwärmen, weil sonst Magnesia aus dem überschüssig zugesetzten Bittersalze gefällt würde.

Den Niederschlag sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit ammoniakhaltigen Wasser, lässt ihn anfangs, vor Staub u. dgl. gut bewahrt, lufttrocken werden, und trocknet ihn darauf wieder genau bei 100° , bis er keinen Gewichtsverlust mehr erfährt. Man bestimmt durch Wägung sein Gewicht. Er besteht dann aus $(2\text{MgO}, \text{NH}_3\text{O}), \text{AsO}_3 + \text{HO}$. Aus demselben kann der Gehalt an Arsenik oder arseniger Säure nach der Proportion berechnet werden: Das Atomgewicht der arsensauren Ammoniak-Magnesia = 206.6 verhält sich zum Atomgewichte des Arsens = 75.2, wie die erhaltene Menge des Salzes zu dem ihr entsprechenden Arsen.

6) Wollte man nicht direct im Destillate die Fällung mit dem Bittersalze auf eben angegebene Weise ausführen, so könnte man auch das Destillat vorerst mit gewaschenem Schwefelwasserstoff auf die wiederholt angegebene Weise fällen, den erhaltenen Schwefelniederschlag durch Salzsäure und chloresaures Kali, oder durch Königswasser in Arsensäure verwandeln, und diese als arsensaure Bittererde Ammoniak bestimmen.

Begnügt man sich mit minder exacten Resultaten, so reicht es hin, den Schwefelniederschlag in Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak zu lösen, den rückständigen Schwefel durch Filtration zu trennen, mit ammoniakhaltigem Wasser gut zu waschen, und aus den erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeiten das gelöste Schwefelarsen durch zugesetzte Salzsäure auszufällen. Man sammle den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, süsse ihn aus, und bestimme dann, nachdem er bei 100° vollkommen getrocknet wurde, sein Gewicht. Immer wird bei diesem Verfahren das Resultat nur annäherungsweise richtig sein, weil der Niederschlag wechselnde Mengen Schwefel enthalten kann.

Forderte man genauere Resultate, so müsste man eine gewogene Menge Schwefelarsen mit Salzsäure und chloresaurem Kali oder Königswasser oxydiren, die Flüssigkeit gelinde erwärmen, damit der abgeschiedene Schwefel sich in Klümpchen sammle; zeigt er seine rein schwefelgelbe Farbe, so wird er von der Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter getrennt, gut gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser zusammengesetzt, und durch Chlorbaryum auf die pag. 78 §. 101 angegebene Weise die Schwefelsäure bestimmt. Man berechnet aus der Menge des abgeschiedenen und des in der Schwefelsäure enthaltenen Schwefels die mit demselben verbundene Menge des Arsens, indem man von der zur Untersuchung genommenen Menge Schwefelarsen den gefundenen Schwefel abzieht. Der Rest gibt die Menge Arsen an, aus dem man die demselben correspondirende Menge der arsenigen Säure bestimmen kann.

§. 300.

4. Der Beweis, welcher bei Arsenvergiftungen aus den positiven Resultaten der chemischen Analyse entnommen wird, kann bisweilen in seiner Giltigkeit dadurch bestritten werden, dass nachgewiesen wird, der angeblich Vergiftete sei kurze Zeit vor, oder bis zu seinem Tode mit arsenhaltigen Arzneimitteln behandelt worden, oder er habe als Gegenmittel für die supponirte Vergiftung arsenhaltendes Eisenoxydhydrat erhalten, oder endlich bei exhumirten Cadavern, es sei die Graberde arsenhaltig befunden worden; bisweilen könnte auch

der Umstand aufgeklärt werden müssen, ob das aufgefundene Gift vor oder nach dem Tode in den Körper gekommen sei.

Scheinbar heben solche Complicationen die Beweiskraft der chemischen Untersuchung vollkommen auf, aber selbst in diesen allerdings verwickelten Fällen lassen sich häufig noch sehr striete Beweisgründe für einen wirklich verübten Giftmord aufbringen.

§. 300.

Was zunächst den Fall betrifft, dass der Vergiftete mit arsenhaltenden Arzneien behandelt wurde, so lassen sich durch umsichtige Erforschung aller Nebenumstände viele Anhaltspuncte zur Lösung des Problems finden.

Ist es festgestellt, dass mindestens einen Monat oder noch länger vor der Vergiftung kein Arzneipräparat in Anwendung kam, welches Arsen als Bestandtheil oder als zufällige Verunreinigung enthielt (letzteres wäre besonders beim innerlichen Gebrauche von Mineralsäuren, Schwefel, Phosphor oder Antimonpräparaten möglich), so ist schon dadurch die Wahrscheinlichkeit, dass das aufgefundene Arsen nicht von früherer Zeit her, sondern kurz vor dem Tode in den Körper gelangt war, nahe zur Gewissheit gebracht. Denn eigene Versuche lehrten, dass 17 Tage nach dem innerlichen Gebrauche von *Tinctura Fowleri* kein Arsen mehr durch den Harn abgeschieden werde, und Orfila behauptet sogar, dass schon nach 12 — 14 Tagen das Arsen vollständig ausgeschieden sei. Wenn allerdings zugegeben werden muss, dass aus dem Umstande, dass das Gift nach dem bezeichneten Zeitraume nicht mehr im Harn auftrate, noch nicht folge, dass im Organismus keines mehr vorhanden sei, so wäre es denn doch eben so grosse Willkür zu behaupten oder anzunehmen, das Arsen könne von den Weichtheilen des Organismus, in welchen eine raschere regressive Metamorphose vor sich geht, längere Zeit zurückgehalten werden, da doch aus dem leichten Uebergange dieses Giftes in den Harn geschlossen werden muss, dass es mit den Elementartheilen des Organismus vorherrschend lösliche, also leicht ausscheidbare Verbindungen bilde. Organe vollends, welche der Se- und Excretion dienen, können heterogene Substanzen, die in löslicher Form in ihnen enthalten sind, nicht lange zurückhalten. Anders freilich dürfte es sich mit den festeren Bestandtheilen des Organismus, besonders mit dem Knochensysteme verhalten. Da ist jedenfalls die Annahme, dass nach längerem Gebrauche von Arsenpräparaten auch die Knochenerde arsenhaltig werden und bleiben könne, mehr gerechtfertigt, als das Gegentheil.

In diesen Fällen dürfte, unseres Erachtens, die vergleichende Analyse der verschiedenen Weichtheile die brauchbarsten Aufschlüsse geben. Zeigen sich z. B. die Leber, die Milz, die Nieren, das Gehirn arsenreicher als der Magen und Darmcanal bei einem schnell verstorbenen Individuum, so wird wohl Niemand die Richtigkeit des Schlusses im Ernste bekämpfen wollen, dass die gefundene Giftmenge nicht unmittelbar vor dem Tode, als Mittel zum Morde, in den Körper gekommen sei, sondern von früher gebrauchten Arzneien abstamme. Sind überdiess die vor dem Tode beobachteten Symptome und die Veränderungen an der Leiche solche, wie sie bei acuten Arsenvergiftungen bisher nie beobachtet wurden, so wird auch der Verdacht einer Intoxication durch das genannte Gift alle Grundlagen verlieren.

Ist dagegen bis zur Zeit des Todes das Individuum mit Arsenpräparaten ärztlich behandelt worden, so complicirt sich der Fall viel mehr, und nur eine quantitative Bestimmung des Arsens kann die Thatsache ins wahre Licht brin-

gen. Ist die in den Organen aufgefundene Menge des Giftes grösser als die seit mehreren Tagen gebrauchte medicinische Dosis, oder kommt sie wenigstens derselben gleich, und sind demungeachtet die Excrete, namentlich der Harn, zugleich arsenhaltig befunden worden, so ist die Frage entschieden, und nur schale Sophistik könnte an derselben wäkeln. Im Gegentheile kann allerdings noch eine Vergiftung durch die arzneiliche Gabe erfolgt sein, aber die Annahme, dass das gefundene Gift nicht davon, sondern von einer gesonderten Darreichung stamme, fände in der chemischen Untersuchung keine Begründung, es müsste nur das Gift in dem Magen in einem Aggregatzustande gefunden worden sein, in welchem es nicht als Arzneimittel angewendet wurde. Wäre z. B. dieses die Tinctura Fowleri gewesen und hätte man bei der genauen Besichtigung des Magens arsenige Säure in festem Zustande aufgefunden, so ist durch diesen einen Umstand die Sache schon entschieden.

Nur in dem Falle als der Tod bei einem angeblich vergifteten Individuum nicht plötzlich, sondern nach einer mehrtägigen Krankheit eintrat, und erwiesen ist, dass dasselbe Arsenpräparate als Arznei eingenommen habe, zugleich die in den Verdauungsorganen vorgefundene Menge des Arsens unbedeutend ist, wären von dem chemischen Befunde nur sehr lückenhafte Aufklärungen zu erwarten.

Dass bei Erörterung aller der angeregten und ähnlichen Fragen die grösste Umsicht und die sorgsamste Erwägung aller Nebenumstände Pflicht des begutachtenden Chemikers sei, dürfte sich wohl ohne weiteren Expositionen von selbst verstehen.

§. 301.

Ein anderer Umstand, durch welchen die Herstellung des Thatbestandes sehr erschwert werden kann, ist der, dass das als Gegenmittel in Anwendung kommende Eisenoxydhydrat oder der Colcothar, wenn er statt dem Hydrate gebraucht wird, arsenhaltig sein kann. Wird bei der Arsenausmittlung auf diesen Umstand nicht von vorneherein Rücksicht genommen, so könnte nur durch eine zweite Analyse eine genügende Aufklärung erhalten werden; fehlt das Materiale zu dieser, so hat der Chemiker durch seine Unvorsichtigkeit den Fall noch mehr complicirt, als er es ohnehin schon war.

Bei jeder Ausmittlung einer Arsenvergiftung, bei welcher Eisenpräparate als Gegenmittel in Anwendung kommen, soll es sich der Chemiker zum Gesetze machen, vor allem eine Probe des angewandten Eisenpräparates auf die Gegenwart von Arsen im Marsh'schen Apparate zu prüfen. Erweist sich dasselbe arsenhaltig, so muss der Inhalt des Magens und Darmcanals, bevor er der weiteren Untersuchung unterworfen wird, mit Wasser wiederholt abgeschlämmt werden, um das vorhandene Eisenoxyd auf diese Weise von den specifisch leichteren oder schweren Substanzen möglichst zu trennen. Bei diesem Abschlämmen hat man vorzüglich darnach zu suchen, ob nicht körnige arsenige Säure sich finde, welche sich bisher noch der Verbindung mit dem Eisenoxyde entzogen hatte. Ist man so glücklich solche zu finden, so bietet die Beurtheilung des Falles keine weiteren Schwierigkeiten. Im Gegentheile kann es unmöglich werden, durch den chemischen Befund den wahren Thatbestand zu ermitteln. Denn war das Gift in aufgelöster Form gegeben, so kann man, wenn die chemische Untersuchung nicht der Vergiftung sogleich auf dem Fusse folgte, ein Fall, der wohl nie eintreten dürfte, kaum mehr hoffen, freie arsenige Säure in dem flüssigen Theile des Mageninhaltes zu finden, der jedenfalls von den festen Theilen durch Filtration getrennt, und für sich untersucht werden müsste; erwiese sich derselbe arsenhaltig, so hat man viel mehr Grund anzunehmen, dass das Gift im freien Zustande

in den Magen gebracht wurde, als dass es mit dem Eisenpräparate in denselben gelangte; aus einem negativen Befunde bei dieser Analyse folgte aber noch keineswegs, dass keine Vergiftung Statt gefunden habe, weil alle arsenige Säure von dem Eisenoxyd in unlöslichen Zustand übergeführt sein konnte.

Stehen für einen solchen Fall die vor der Verabreichung des Eisenoxydes erbrochenen Massen zu Gebote, so lässt sich durch deren chemische Analyse ermitteln, ob eine wirkliche Vergiftung Statt gefunden habe, wenn anders actenmässig erhoben ist, dass an diesen erbrochenen Stoffen keine zufällige oder absichtliche Verunreinigung mit Arsen vorgefallen sei. Fehnten diese, so bleibt nichts übrig als zwei vergleichende quantitative Analysen über den Arsengehalt des in der Apotheke vorrätigen und des noch im Darmcanal aufgesammelten Eisenoxydes vorzunehmen.

Man müsste zu diesem Ende eine Portion des vorrätigen Präparates vollkommen und gut auswaschen, dann scharf trocknen, und von dem getrockneten Rückstande eine beliebige Portion zur Gewichtsbestimmung abwägen. Der gleichen Behandlung sollte das aus dem Nahrungscanale gesammelte Eisenoxyd unterworfen werden. Da es aber sehr schwer, wenn nicht unmöglich, ist, von demselben alle organischen Beimengungen zu entfernen, so kann auch dieser einfachere Weg nicht befolgt werden, und es ist, um verlässliche Resultate zu erhalten, in einem solchen Falle vorzuziehen, nicht bloss das Arsen, sondern auch das Eisen der Menge nach zu bestimmen, welches in einer Portion des Magens oder Darminhaltes vorhanden ist. Die Arsenbestimmung würde ganz so ausgeführt werden können, wie §. 298 angegeben ist. Hat man durch Destillation die arsenige Säure von seinen Beimengungen getrennt, so wird der Retortenrückstand durch Zusatz von chloresurem Kali oxydirt, bis eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten wird, man neutralisire diese mit Ammoniak und fälle darauf das Eisen durch Schwefelammonium; um das gebildete Schwefeleisen besser absetzen zu lassen, erwärme man im gut bedeckten Glase die Flüssigkeit, bis diese keine grüne, sondern eine weingelbe Farbe angenommen hat. Die noch warme Flüssigkeit wird in einem bedeckten Trichter abfiltrirt, das Schwefeleisen, ohne die Operation zu unterbrechen, mit schwefelammoniumhaltigen Wasser gut gewaschen, und darauf in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird filtrirt, das Filter abermals gut ausgesüsst und aus den erhaltenen Flüssigkeiten das Eisenoxyd gefällt. Man versetzt zu diesem Ende die Lösung mit chloresurem Kali, um alles Eisenoxydul vollständig in Oxyd zu verwandeln, unterstützt diese Oxydation durch Erwärmen, und fällt dann mit überschüssigem Ammoniak.

Gefehlt wäre es, das Schwefeleisen schon auf dem Filter mit Königswasser oder concentrirter Salzsäure zu behandeln, weil durch die Einwirkung dieser Lösungsmittel auf die Papierfaser organische Stoffe in die Flüssigkeit kommen, welche die Fällung des Eisens durch Ammoniak ganz oder theilweise verhindern würden.

Das niedergeschlagene Eisenoxydhydrat wird mit der überstehenden Flüssigkeit gelinde erwärmt, damit es sich zu dichteren Klumpen sammle, dann auf einem Filter gut gewaschen, getrocknet, darauf vorsichtig im Platintiegel bei Zutritt der Luft geglüht und endlich gewogen. Das Filter gibt man klein zerschnitten ebenfalls in den Tiegel, um das daran hängende Eisenoxyd nicht zu verlieren. Ist der Luftstrom geregelt und das Glühen lange genug fortgesetzt, so wird durch die Kohle des Filters das Eisenoxyd nicht reducirt.

Der Arsengehalt des als Gegenmittel angewandten Eisenpräparates, z. B. des Oxydhydrates, wird auf folgende Weise bestimmt: Man löst eine genau

ewogene Menge des getrockneten Eisenoxydes in Salzsäure auf und gibt vorchtig chlorsaures Kali zu, um die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln; ist alles freie Chlor abgedunstet, so setzt man zur Lösung so viele Weinsäure, dass durch die nachfolgende Uebersättigung mit Ammoniak kein Eisenoxyd mehr gefällt wird, doch auch nicht unnöthig mehr, weil sonst ein ungenaueres Resultat erhalten würde. Zu dieser ammoniakalischen Lösung gibt man ein Gemisch von Ammoniak und Schwefelsäurer Bittererdelösung; es fällt arsensaure Ammoniak-Magnesia nieder, man behandelt sie wie §. 298 angegeben wurde. Nur soll die Flüssigkeit mit dem Niederschlage selbst in der Kälte nicht zu lange Berührung bleiben, weil bei längerer Einwirkung der weinsäuren Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen des Niederschlags aufgelöst werden.

Da dem Verfasser mehrere an Kaninchen angestellte Versuche gezeigt haben, dass auch im Harne von mit Arsen vergifteten Thieren, die unmittelbar nach der Einspritzung des Giftes Eisenoxydhydrat als Gegenmittel erhielten, Arsen nachzuweisen war, so kann aus dem Umstande, dass in den zweiten Wegen das Gift nachgewiesen wird, nicht gefolgert werden, es habe wirklich eine Vergiftung stattgefunden; denn auch das arsenigsäure Eisenoxyd, so wie die arsenigsäure Bittererde werden resorbirt und gelangen daher, wenn gleich in geringerer Menge, in die verschiedenen Organe des Körpers.

Kein besonhener Chemiker wird wohl die ungleiche Löslichkeit des natürlichen und des künstlich bereiteten arsenigsäuren Eisenoxyds im Ernste zu einem Beweise für die wahrscheinliche Gegenwart freier arseniger Säure im Magen benützen wollen, wiewohl auch dieses so unsichere Hilfsmittel seine Empfehlung gefunden hat.

§. 309.

Ist an exhumirten Leichen durch die chemische Analyse eine Arsenvergiftung zu constatiren, so kommen mehrere Fragen zur Erörterung.

Die erste ist die, ob überhaupt in einem faulen Körper das Arsen noch nach mehreren Jahren nachweisbar sei, oder ob nicht das Gift durch die Fäulnisprozesse in Verbindungen übergeführt wurde, die entweder wegen ihrer Flüchtigkeit der Löslichkeit den Cadaver verlassen, so dass in demselben kein Gift mehr nachzuweisen werden kann?

Die Erfahrung hat gelehrt, dass in Leichen nach 8—12 Jahren, wo diese bis zu einem gestaltlosen Klumpen zusammengefallen sind, das Arsen, welches während des Lebens in den Körper gelangte, noch aufgefunden wurde. Einige Chemiker behaupten allerdings, dass während der Fäulnis Arsenwasserstoff entweiche; diese Behauptung scheint aber weniger auf angestellten Experimenten, als vielmehr auf theoretischen Ansichten zu fussen. Verschwindend klein muss jedenfalls der durch diese Umwandlung erlittene Verlust sein, da in vielen Fällen namhafte Mengen arseniger Säure selbst nach mehrjähriger Fäulnis noch nachweisbar sind. Häufiger jedenfalls ist die Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen, aber auch diese scheint nie vollständig zu erfolgen; denn umsichtige Chemiker haben immer neben dem Schwefelarsen noch arsenige Säure gefunden.

Da ein Hauptproduct der Fäulnis Ammoniak ist, in diesem aber das Arsen, so möge oxydirt oder geschwefelt sein, sich sehr leicht auflöst, so ist es allerdings möglich, dass ein Theil des Giftes in der faulen Flüssigkeit gelöst wird und mit der letzteren in der Umgebung der Leiche sich verbreitet. Es saugt zunächst der Leichnam die arsenhaltende Flüssigkeit an, die denselben besonders an rissigen Stellen durchdringt und sich dann selbst in der Graberde verliert. Bei höchst acut ablaufenden

fenden Vergiftungen, wo der Tod schon nach sehr kurzer Zeit, z. B. nach einer halben Stunde eintrat, also die Resorption des Giftes entweder gar noch nicht oder nur in sehr geringer Menge stattfand, kann es sich treffen, dass alles Arsen die Leiche verlässt, wenn die Lage des Cadavers zufällig der Art war, dass die in dem Magen vorhandene und in grösserer Menge erzeugte Flüssigkeit abfliessen konnte, ohne die nächsten Körperpartien zu berühren. Dieser exquisite Fall dürfte jedoch kaum je in der Wirklichkeit vorkommen.

Gewöhnlich findet man in verwesenden Leichen im Darmcanal, in der Leber, in der Milz, in den Nieren, im Herzen u. s. w., selbst wenn ansehnliche Mengen von Ammoniak sich gebildet haben, noch arsenige Säure. Man darf daher in solchen Fällen nie die flüssigen Theile allein der chemischen Untersuchung unterwerfen, sondern man muss zugleich auch die cohärenten Theile auf ihren Arsengehalt prüfen.

Sind die Leichen nicht in eine breiige Jauche verwandelt, sondern zu trockenen Massen verschumpft, so kann man hoffen, von dem während des Lebens genommenen Arsen den grösseren Theil noch in dem Cadaver zu finden.

Hätte die chemische Untersuchung in der Leiche nur Spuren von Arsen mehr gefunden, wobei aber aus dem Sargholze ebenfalls Arsen erhalten; und würde man zugleich auch in der Graberde ein durch Wasser ausziehbares arsenigsaures Salz finden, so wären diese Umstände zusammengenommen bezeichnend genug, dass das in der Umgebung der Leiche gefundene Gift ursprünglich letzterer angehört.

§. 303.

Ob der die Erde durchsickernde Regen die verscharrte Leiche nicht nach und nach so auslaugen könne, dass alle arsenige Säure aus derselben den tiefer liegenden Erdschichten zugeführt werde, lässt sich nicht so allgemein beantworten, als die Frage gestellt ist. Es kommt hierbei auf mehrere Nebenumstände an.

Befindet sich die Leiche nur wenige, 2 — 3 Fuss unter der Erde und mit dieser in unmittelbarer Berührung, so ist sie allerdings allen in derselben vorgehenden Veränderungen blossgestellt. Die Beschaffenheit des Erdreichs wird in dieser Beziehung die Art der Zersetzung bestimmen. Ein von verwittertem Gestein leicht überdeckter Thonboden wird die Feuchtigkeit mehr festhalten und dadurch eine raschere Verflüssigung des eingescharrten faulenden Cadavers veranlassen. Da es zugleich in einem solchen Boden nicht an Basen, Eisenoxyd und Thonerde fehlt, mit welchen die arsenige Säure unlösliche Verbindungen eingeht, so kann die Flüssigkeit weder in einem grösseren Theile der Umgebung diffundiren, noch die arsenige Säure sich in der von der Leiche entfernten Erde verbreiten.

In einem kalkhaltigen Boden dagegen wird die in Ammoniak gelöste arsenige Säure nicht wieder gefällt, auch die Flüssigkeit wird von demselben nicht zurückgehalten, es wird daher die nächste Umgebung der Leiche kaum arsenhaltiger als die entferntere sein.

Ist die Leiche in einem Sarge beerdigt worden, so wird, selbst wenn das Regenwasser in beträchtlicher Menge zu demselben Zutritt hatte, die Wegführung der arsenigen Säure nur sehr langsam erfolgen, und die grössere Portion des im Körper vorhandenen Giftes wird sich, wenn nicht mehr in diesem, so doch in dem unteren Theile des Sargholzes, wohin die Flüssigkeit am leichtesten Abfluss hatte, noch angesammelt finden.

Uebrigens halten die Gewebe des Körpers schon durch ihren Gehalt an eiweiss-

rtigen Substanzen, die mit der arsenigen Säure unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen bilden, Arsen zurück, das, wie angestellte Versuche lehrten, an der Feuchtigkeit des Bodens selbst nach Jahren noch nicht vollständig weggeführt wird.

Man möge ferner bedenken, dass selbst nach lange anhaltendem Regen die Erde loss in einer Tiefe von 2, höchstens 3 Fuss in einem höheren Grade durchnäest ist, reiter hinein aber die Feuchtigkeit so bedeutend abnimmt, dass sie kaum mehr erhebliche Mengen von schwer löslichen Verbindungen aufzunehmen und weiter zu führen vermag.

Aus allem bisher Angeführten kann man folgern, dass unter den gewöhnlichen Umständen eine mit Arsen vergiftete Leiche selbst nach jahrelanger Fäulniss noch giftig gefunden werden und nur unter dem Zusammentreffen von begünstigenden Umständen das Gift aus der Leiche in die Umgebung gelangen könne.

§. 304.

Verwickelter wird die Frage, wenn die Kirchhoferde Arsen enthält, denn in diesem Falle muss bestimmt werden, ob das in der Leiche gefundene Gift in dieser schon enthalten war oder von der Erde in sie gelangte.

Bei Beantwortung dieser Frage kommen mehrere Verhältnisse in Betracht.

a) Die Beschaffenheit der Kirchhoferde im Allgemeinen. Ein magerer, humusarmer Thon- oder Mergelboden kann allerdings arsenige Säuren an Eisen oder Kalk gebunden oder auch Schwefelarsen enthalten; da aber in einem solchen Boden alle günstigeren Bedingungen fehlen, unter welchen in Wasser unlösliche Substanzen löslich werden, so ist auch kaum anzunehmen, dass durch die Einwirkung des Regenwassers allein, selbst wenn es geringe Mengen von Kohlensäure oder Ammoniak enthielte, die arsenigsäuren Verbindungen des Erdbodens aufgelöst und dem in derselben begrabenen Cadavern zugeführt werden.

Aber auch in einem humusreicheren Boden, der allerdings durch seinen Gehalt an Ammoniaksalzen und durch die Humussäuren auflösend auf sonst unlösliche Verbindungen wirkt, ist die Möglichkeit einer Durchtränkung des Cadavers mit Feuchtigkeit, welche die Arsenverbindungen des Erdreiches enthält, kaum anzunehmen.

Wie schon früher bemerkt, ist der Feuchtigkeitsgrad mehrere Schuh tief unter der gewöhnlichen Dammerde selbst nach anhaltendem Regen nicht bedeutend, wenn anders keine unterliegende Thonschichte die weitere Verbreitung des eingesickerten Wassers hindert. Bei fehlender Feuchtigkeit kann nicht eine Durchtränkung der Leiche und eine Ablagerung fremder gelöster oder aufgeschwemmter Substanzen auf derselben stattfinden. Nur wenn der Feuchtigkeitsgrad der entferntern Umgebung den der unmittelbar mit der Leiche in Berührung kommenden Erde überwiegt, ist es möglich, dass eine Strömung von jener zu dieser stattfinde. Aber dann bedingt der Zustand des Cadavers die weiteren Wirkungen.

b) Ist die Leiche mumienartig vertrocknet, so kann allerdings auf ihrer Oberfläche eine Ablagerung arsenhaltender Stoffe erfolgen, in die inneren Theile jedoch können dieselben nicht dringen, weil alle Bedingungen zur Imbibition fehlen; zeigen sich also die innern Organe arsenhaltig, so hat man Grund anzunehmen, dass das Gift während des Lebens in den Körper gelangte und nicht von der Kirchhoferde herrührte.

Ist dagegen die Leiche im faulen Zustande, was nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit möglich ist, so wird jedenfalls die Imbibitionsrichtung vom faulenden Cadaver

zur Erde den einfachen Gesetzen der Capillarwirkung zu Folge weit stärker sein, als von der trockenen Erde zum feuchten Cadaver. Ist dieser arsenhaltig, so muss demzufolge in der zunächst umgebenden Erdschichte sich ein grösserer Arsengehalt nachweisen lassen, als in den entfernteren Partien.

Hätte die Leiche aus der Erde Arsenverbindungen aufgenommen, so würden diese jedenfalls nur an ihrer Oberfläche zu finden sein, im Gehirne dagegen keine nachgewiesen werden können, es müsste nur der Schädel geöffnet und was wohl nie geschehen dürfte, nicht mehr bedeckt worden, also auch dieses Organ mit der umgebenden Erde in unmittelbarer Berührung gewesen sein. Je geringer die Zerstörung der Leiche durch die Fäulniss vorgeschritten ist, desto weniger konnte durch einfache Imbibition die arsenhaltende Feuchtigkeit in die inneren Organe gelangen, weil das in dem subcutanen Zellgewebe eingetragene Fett die weitere Verbreitung nicht zulässt.

Mehrfache Versuche, welche behufs der Lösung dieser Frage von Orfila und Anderen angestellt wurden, beweisen die Richtigkeit der eben entwickelten theoretischen Folgerungen. Eine in ein Linnentuch eingebundene Leber, die länger als sieben Wochen in arsenhaltender Erde eingegraben blieb und während dieser Zeit durch Fäulniss um ein Drittheil ihres Volumens verkleinert war, zeigte sich bei der chemischen Untersuchung vollkommen arsenfrei; auch die sie zunächst umgebende Erde gab an Wasser, selbst nach längerem Kochen, kein Arsen ab, es wurden also keine löslichen Arsenverbindungen während der Fäulniss gebildet.

Andere Cadavertheile und eine Kindesleiche, die 3 Fuss tief in arsenhaltende Kirchhoferde eingescharrt wurden, zeigten bei der ein Vierteljahr darauf vorgenommenen Untersuchung sich vollkommen arsenfrei, auch die umgebende Erde hatte an kochendes und kaltes Wasser selbst nach 24stündiger Digestion kein Arsen abgegeben. Bei einer gerichtlichen Exhumation wurde neben der mit Arsen vergifteten Leiche noch eine andere, die in der Nähe fast zu derselben Zeit begraben war, untersucht, aber arsenfrei befunden, ja selbst nachdem die vergiftete Leiche mit der zweiten, an derselben Stelle neben einander beerdigt und ein halbes Jahr darauf wieder ausgegraben wurde, konnte allerdings in der ersten Leiche das Gift nachgewiesen werden, die andere dagegen erwies sich abermals arsenfrei. Mit arseniger Säure bestreutes Fleisch, das 5—6 Jahre in einem dem Wasser sehr permeablen Boden in einer Schachtel eingegraben blieb, hatte selbst nach diesem Zeitraume unter so begünstigenden Umständen das Gift nicht an die Umgebung abgegeben.

c) War also die Leiche in einem Sarge begraben, der sich bei der Exhumation insofern unversehrt zeigt, dass er seinen Inhalt vor der unmittelbaren Berührung der Graberde schützte, so hiesse es wohl allem wissenschaftlichen Erkennen Trotz bieten, wenn man behaupten wollte, es sei wahrscheinlicher, dass das in der Leiche gefundene Gift erst während der Fäulniss aus der Umgebung in dieselbe gelangte, als dass es die Ursache einer Vergiftung gewesen ist.

Fand man die Leiche bei der Exhumation mit der Erde in nächster Berührung und den bereiteten wässerigen Auszug der letzteren arsenhaltig, während die von dem Cadaver entferntere Erde an Wasser keine Arsenverbindung abgibt, so darf man mit aller Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die im Wasser enthaltene arsenige Säure von der Leiche stamme, besonders wenn der Boden stark thonhaltig und arm an alkalischen und an Kalksalzen war. Unsicherer wird der Schluss bei einem Kreideboden, weil die Ammoniaksalze des Cadavers viel leichter Umsetzungen in denselben bewirken und unlösliche Verbindungen des Bodens in lösliche verwandeln können.

Man hüte sich jedoch, bei Erörterung dieser und ähnlicher Fälle auf das theoretische Insonnemet ein zu grosses Gewicht zu legen, sondern man bemühe sich, durch ens angestellte Versuche, bei denen die erhobenen natürlichen Verhältnisse möglichst sgeahmt werden, Anhaltspuncte für die Lösung der Frage zu gewinnen.

Antimonpräparate.

§. 305.

Syn. Spiessglanz, Stibium.

Die Antimonpräparate äussern im Verhältnisse ihrer Löslichkeit giftige irkungen. Im Allgemeinen sind die Vergiftungen mit denselben seltener. Am häufig- n noch kommen Vergiftungen mit dem Brechweinstein vor, aber auch diese sehehen meistens mehr in Folge von Missbrauch als in böswilliger Absicht. Unter allen heftigsten wirkt das Antimonchlorid, die sogenannte Spiessglanzbutter, lche den stärksten Aetzmitteln in nichts nachsteht. Erbrechen und Durchfall sind die nstantesten Symptome, welche sich zuerst bei derartigen Vergiftungen einstellen. fast alle Antimonpräparate in unreinem Zustande, wie sie sich immer im Handel- den, arsenhältig sind, so muss bei der Ausmittlung von Antimonvergiftungen f diesen Umstand Bedacht genommen werden.

Zu technischen Zwecken wird insbesondere das Antimonoxyd und die Anti- onssäure zu Malerfarben — das Neapelgelb wird durch Zusammenschmelzen von iessglanzasche, Mennig und Zinnoxid dargestellt — das Antimonchlorid zum aurfärben des Leders und zum Brüniren der Flintenläufe, das Spiessglanzglas l Glasfarben und endlich das Antimonmetall verarbeitet, das mit Blei und Zinn girt das Material zu Buchdruckerlettern liefert.

A n t i m o n .

§. 306.

Das Antimonmetall ist zinnweiss, stark glänzend, von blättriger Structur, im nsten Zustande erscheint es feinkörnig, leicht pulverisirbar, bei Ausschluss der Luft r in der Weissglühhitze flüchtig, bei Zutritt der Luft geschmolzen, entwickelt es nen weissen dichten Rauch, der sich an den kälteren Stellen zu stark glänzenden adeln verdichtet, mit welchen sich auch das geschmolzene Metall beim Erkalten netz- rig überdeckt. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Antimon unverändert.

Salpetersäure verwandelt das Metall in ein weisses Pulver (von Antimon- oxyd und Antimonsäure), das in der Salpetersäure ungelöst bleibt. Hat man las Metall nicht gepulvert, sondern in Stücken mit der Salpetersäure in Berüh- ung gebracht, so erfolgt die Oxydation unvollständig, weil die bedeckende oxydschichte die tieferen Stellen der Einwirkung der Säure entzieht. Salzsäure reift selbst nach langer Einwirkung und höherer Temperatur das Antimon fast gar icht an. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser. Die Lösung trübt sich auf usatz von Wasser und scheidet ein weisses Pulver (Algarothpulver) ab, das aus ntimonoxyd und Antimonchlorid zusammengesetzt ist. Im Chlorgas verbrennt das ntimon zu Antimonsuperchlorid. Die Oxydationsstufen des Antimons bilden in

einem Wasserstoffapparate auf ganz dieselbe Weise wie die Säuren des Arsens, Antimonwasserstoff, der durch Glühen noch leichter als der Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile zerfällt und daher an den kälteren Stellen der Glasröhre, in welcher er zersetzt wird, Metallringe absetzt. Meist bemerkt man an beiden Seiten der glühenden Röhre einen Metallspiegel. Die Flamme des Antimonwasserstoffes ist weisslich-grün und sie entwickelt einen weissen Rauch von Antimonoxyd; an kalte Körper, die in die Flamme gehalten werden, setzen sich schwarze Flecken von Antimon ab.

Das Antimon als solches scheint keine giftigen Eigenschaften zu besitzen, da es sich aber bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien an der Luft oxydirt, so kann es dadurch wenigstens purgirend wirken und Erbrechen verursachen. Aus diesem Grunde sind auch die Antimondämpfe, denen Fabriksarbeiter ausgesetzt sind, von schädlicher Wirkung. In früherer Zeit hatte man die sogenannten *pillulae perpetuae seu emeticae externae*, sie bestanden aus regulinischem Antimon und wurden wiederholt als Purgirmittel in Anwendung gezogen; auch sogenannte *pocula emetica* waren in Gebrauch. Es waren aus Antimonmetall verfertigte Becher, in welchen man Wein über Nacht stehen liess und darauf denselben als Arzneimittel gebrauchte. Der Brechwein, *Vinum m stibiatum* vertritt in neuerer Zeit ihre Stelle.

Antimonoxyd.

§. 307.

Das Antimonoxyd kommt im unreinen Zustande entweder mit Antimonchlorid als Algarothpulver, oder mit Schwefelantimon gemengt als Antimonasche oder als Antimonglas vor; meist enthält es auch wechselnde Mengen von Antimonsäure.

Das reine Antimonoxyd ist weiss, bei Abschluss der Luft erhitzt schmelzbar und dann flüchtig, bei Zutritt der Luft verliert es seine Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, indem es sich in Antimonsäure verwandelt. Auch concentrirte heisse Salpetersäure veranlasst diese höhere Oxydation. Wird das Antimonoxyd mässig erhitzt, so schmilzt es und nimmt eine gelbe Farbe an, die Masse wird beim Erkalten weiss, krystallinisch. Kohlenpulver reducirt sie beim Erhitzen leichter in Antimonmetall. Alkalien nehmen beim Schmelzen das Antimonoxyd auf; dauert die Einwirkung bei gleichzeitigem Luftzutritt länger an, so geht dasselbe in Antimonsäure über. In Salzsäure löst sich das reine Antimonoxyd zu einer klaren Flüssigkeit auf, beigemengte Antimonsäure verursacht in demselben eine Trübung. Auch verdünnte Kalilauge löst das Antimonoxyd auf.

Das Antimonoxyd lässt sich mit Schwefelantimon zu einer glasartigen Masse, *Vitrum antimonii*, schmelzen, die mehr minder dunkelroth gefärbt ist, nachdem sie eine grössere oder geringere Menge Schwefelantimon enthält, sie entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, zeigt im Uebrigen die Eigenschaften des Antimonoxydes.

Die Antimonasche unterscheidet sich vom Antimonglas bloss durch einen geringeren Gehalt an Schwefelantimon, und enthält wechselnde Mengen von Antimonsäure.

Als antimonoxydhältige Präparate sind noch die Spiessglanzleber und der Spiessglanzsafran anzuführen, jene besteht nebst dem Antimonoxyd noch aus Schwefelantimon, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, und wird

bisweilen statt mit Kali mit Kalk bereitet; sie ist in Wasser theilweise löslich, der ungelöste Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, der zuweilen auch Kali enthält, und den Namen *Crocus antimonii*, Spiessglanzsafran führt.

Alle diese Verbindungen wirken brechenenerregend und äussern ihre giftigen Wirkungen in dem Grade stärker, als sie Antimonoxyd in grösserer Menge enthalten. Die anatomischen Veränderungen, welche man an den Applicationsstellen und insbesondere im Darmcanale wahrnimmt, sind Geschwürbildung und Exsudate in Folge vorausgegangener inflammatorischer Processe.

Antimonchlorid, Spiessglanzbutter.

§. 308.

Die Spiessglanzbutter ist im wasserfreien Zustande eine feste, krystallinische, weisse Masse, die in gelinder Wärme ölastig zerfliesst, in höherer Temperatur sich unzersetzt destilliren lässt; an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch sich in eine milchige Flüssigkeit verwandelt, mehr Wasser scheidet aus demselben einen weissen Niederschlag (Algarothpulver) aus, der aus Antimonoxyd und Chlorantimon besteht, letzteres kann durch mehr Wasser neuerdings zerlegt werden, so dass nach langem Auswaschen alles Chlor als Salzsäure in der Flüssigkeit ist und der Rückstand bloss Antimonoxyd enthält. Setzt man zur Antimonbutter eine hinreichende Menge Weinsäure, so entsteht durch Wasser keine Fällung von Antimonoxyd, oder der erhaltene Niederschlag löst sich in Weinsäure leicht auf. Enthält die Spiessglanzbutter viel überschüssige Salzsäure, so trübt sie sich beim Vermischen mit Wasser wenig oder gar nicht.

Gegen organische Körper verhält sie sich als ein sehr starkes Aetzmittel.

§. 309.

Eine Lösung von Antimonchlorid gibt mit einer Auflösung von Kalihydrat einen voluminösen weissen Niederschlag, der im grossen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder verschwindet. Hat man eine geringere Menge Kalilauge zugesetzt als zur vollständigen Lösung des Niederschlages erforderlich ist, und wird darauf die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so wird der voluminöse Niederschlag krystallinisch und setzt sich sowohl am Boden als nach dem Erkalten an den Seitenwänden des Gefässes ab. Die Flüssigkeit enthält eine dem zugesetzten Kali entsprechende Menge von Antimonoxyd aufgelöst, und gibt daher nach dem Ansäuern mit Salzsäure nach Zusatz von Schwefelwasserstoff einen orangegelben Niederschlag von Schwefelantimon.

Ammoniak fällt gleichfalls das Antimonoxyd aus seinen Lösungen, ist aber nicht vermögend, dasselbe wieder aufzulösen.

Neutrales kohlen-saures Kali verhält sich zu Antimonoxydlösungen fast ganz so, wie das reine Kali, nur ist der Niederschlag langsamer im Ueberschusse löslich und es fällt auch derselbe früher bei einigem Stehen der Lösung an der Luft wieder nieder, als es bei der Auflösung des Antimonoxydes in reinem Kali der Fall ist. Doppelt kohlen-saures Kali fällt das Antimonoxyd, löst aber im Ueberschusse zugesetzt den Niederschlag nicht mehr auf.

Natronlösungen verhalten sich den Kalialösungen ähnlich, aber nehmen weniger Antimonoxyd auf als die letztern.

Kleesäure fällt nach längerem Stehen das Antimonoxyd vollständig aus seinen Auflösungen.

Galläpfeltinctur erzeugt einen weissen oder schwach gelb gefärbten Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt in sauern und neutralen Lösungen einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon. In neutralen Lösungen entsteht zuerst eine rothe Färbung der Flüssigkeit, aus welcher sich erst nach Zusatz von Salzsäure oder beim Kochen der gleichgefärbte Niederschlag absetzt. Uebrigens hängt die Färbung auch von der Concentration der Flüssigkeit, so wie von der Gegenwart organischer Säuren ab; von mit gefällttem Schwefel enthält der Niederschlag eine lichtere Farbe, so dass er leicht mit Schwefelarsen verwechselt werden könnte. Aus der concentrirten salzsauren Lösung erfolgt keine vollständige Fällung; war das Lösungsmittel Königswasser, so wird häufig, wenn dasselbe concentrirter war, anfangs der Schwefelwasserstoff zersetzt und eine grosse Menge Schwefel abgeschieden, ehe Schwefelantimon niederfällt. Man mache es sich daher zur Regel, nur aus verdünnten Auflösungen das Antimon durch Schwefelwasserstoff niederzuschlagen, und um bei der Verdünnung mit Wasser die Trübung durch ein abgeschiedenes basisches Salz zu verhüten, versetze man die Lösung vorerst mit etwas Weinsäure. — Das Schwefelantimon ist in Alkalien und Schwefelalkalien leicht, in Ammoniak nur in geringer Menge, in kohlensaurem Ammoniak fast gar nicht löslich. Desshalb erzeugt auch Schwefelammonium nur in sauern Flüssigkeiten einen Niederschlag, der sich aber im Uebermasse des Fällungsmittels wieder vollständig auflöst. Die Auflösung wird durch Erwärmen befördert.

Eine Auflösung von Chlorgold, auch Natrium oder Ammoniumgoldchlorid lässt aus Lösungen, die Antimonoxyd enthalten, regulinisches Gold niederfallen, indem das Antimonoxyd sich in Antimonsäure verwandelt. Um die gleichzeitige Abscheidung der letzteren zu verhindern, ist es nöthig, vor dem Zusatz der Goldlösung die Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschusse von Salzsäure zu versetzen. Durch Erwärmen erfolgt die Reduction des Goldes viel rascher. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass sie auch zur quantitativen Bestimmung des Antimonoxyds gebraucht werden kann. Man nimmt zu diesem Zwecke Natriumgoldchlorid, macht die Flüssigkeit mit überschüssig zugesetzter Salzsäure stark sauer, mengt sie darauf mit dem Fällungsmittel und lässt das Ganze mehrere Tage wohlbedeckt an einem warmen Orte stehen. Aus der Menge des reducirten Goldes berechnet man die Menge des Antimonoxyds, das in der Flüssigkeit enthalten war.

Eines der empfindlichsten Reagentien auf das Antimonoxyd ist endlich noch salpetersaures Silberoxyd. Eine Antimonchloridauflösung gibt mit demselben einen voluminösen weissen Niederschlag, aus dem Ammoniak das gefällte Chlor Silber löst und Antimonoxyd ungelöst lässt. Eine Auflösung des Antimonoxyds in Kalilauge gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der an Ammoniak etwa mit gefälltes Silberoxyd abgibt. Wird die alkalische Lösung zuerst mit Ammoniak und dann erst mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so tritt der schwarze Niederschlag erst nach und nach stärker auf.

Metallisches Zink fällt das Antimon aus seinen Auflösungen regulinisch als schwarzes Pulver. Bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt sich Antimonwasserstoff, dabei bleibt aber die weit grössere Menge des Antimons im Gasentbindungsapparate zurück. Diese Reaction ist daher bei weitem nicht so empfindlich, als die gleiche Arsenreaction, indess erhäl-

man mit 0,0156 Gran Brechweinstein noch deutliche Antimonflecken, und die Gränze der Reaction liegt bei 0,0052 Gran. Die unterscheidenden Merkmale des Antimonwasserstoffes vom Arsenwasserstoff sind pag. 190 §. 277 gegeben.

Die Gegenwart organischer, und vorzüglich nicht flüchtiger Substanzen verändert das Verhalten der Reagentien gegen Antimonlösungen auf mannigfaltige Art. Besonders ist es die Weinsäure, welche bei den Reactionen sehr wesentliche Modificationen veranlasst. Vergl. §. 310.

Brechweinstein.

§. 310.

Syn. *Tartarus emeticus*. *Tartarus stibiatus*.

Der Brechweinstein kommt theils in durchsichtigen, tetraëdrischen oder prismatischen Krystallen, theils in matt-weissen, porzellan- oder emailartig aussehenden Bruchstücken, oder als weisses Pulver in den Handel vor. Er ist geruchlos, schmeckt schwach süsslich, hintennach scharf metallisch. Er enthält Krystallwasser, das er in trockener Luft verliert, wodurch die Krystalle anfangs matt und undurchsichtig werden, dann zu einem groben weissen Pulver zerfallen. Der Brechweinstein löst sich in 14 Theilen kalten, in weniger als zwei Theilen heissen Wassers, nicht in Alcohol auf, nach längerer Aufbewahrung der Lösung zersetzt sich dieselbe, und bedeckt sich häufig mit Schimmel, gleichzeitig fällt Antimonoxyd nieder. Beim Erhitzen verliert der Brechweinstein anfangs Wasser, dann entwickelt er den Geruch nach verbranntem Zucker, und eine kohlige Masse, die Antimonoxyd und kohlen-saures Kali enthält, bleibt zurück. In verschlossenen Gefässen geglüht erhält man eine pyrophorische Masse.

Eine wässrige Lösung des Brechweinsteins wird durch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gefällt, der gebildete Niederschlag wird nur von überschüssiger Salzsäure, schwerer von den beiden anderen Säuren gelöst, übrigens ist die Fällung durch diese Säuren nicht vollständig, denn die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält noch immer Antimonoxyd.

Eine geringe Menge von Kali erzeugt in Brechweinsteinlösungen einen weissen Niederschlag von Antimonoxyd, der in mehr Kali sich wieder löst. Ammoniak erzeugt erst nach einiger Zeit eine bleibende Fällung. Gleiches bewirkt kohlen-saures Alkali, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält aber noch Antimon.

Phosphorsaures Natron fällt Brechweinsteinlösungen gar nicht die Auflösungen des Antimonoxyd aber in Mineralsäuren unvollständig.

Kleesäure bringt erst nach längerem Stehen einen geringen Niederschlag hervor.

Galläpfelaufguss und alle gerbstoffhaltigen Pflanzendecocte fällen das Antimonoxyd des Brechweinsteins, der Niederschlag hat keine Brechen erregenden Eigenschaften.

Schwefelwasserstoff erzeugt in verdünnten Brechweinsteinlösungen bloss eine rothe Färbung, auf Zusatz einer Säure aber, oder beim Erhitzen, oder auch nach längerem Stehen, bildet sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag, der in concentrirten Lösungen sogleich entsteht. Sind eiweissartige Stoffe in der Flüssig-

keit zugegen, so ist der Niederschlag nicht roth gefärbt, sondern man erhält bloss eine gelbe Flüssigkeit, und erst nach Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag von Schwefelantimon.

Goldchlorid wird von Brechweinsteinlösungen nur sehr langsam reducirt.

Salpetersaures Silberoxyd gibt einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung trübt sich aber nach einiger Zeit. Versetzt man die Brechweinsteinlösung zuerst mit Aetzkali im Ueberschusse, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen reichlichen schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Antimonsäure.

§. 311.

Die Antimonsäure ist in manchen veralteten Arzneipräparaten in dem sogenannten schweisstreibenden Spiessglanz (*Antimonium diaphoreticum ablutum* und *antimonium*) enthalten. Sie ist als Hydrat ein weisses, als wasserfreie Säure ein gelbes, Lackmus röthendes Pulver, gibt beim Glühen einen Theil ihres Sauerstoffes ab, und verwandelt sich in eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonsäure, die häufig mit dem Namen antimonige Säure belegt wird, sie ist weiss gefärbt. Die Antimonsäure ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure und in Weinsäure löst sie sich langsam und schwer auf. Das ihr entsprechende Antimonchlorid ist eine an der Luft sehr stark rauchende Flüssigkeit, die beim Erhitzen Chlor abgibt, durch viel Wasser in Antimonsäure und Salzsäure zerfällt und dadurch getrübt wird.

Die Antimonsäure verhält sich zu den Reagentien ähnlich dem Antimonoxyd, nur tritt die Reaction mit Schwefelwasserstoff langsamer auf, der Schwefelniederschlag ist orangeroth gefärbt, und löst sich in Kali und auch in Schwefelammonium viel rascher auf. Salzsäure entwickelt aus demselben Schwefelwasserstoff, gleichzeitig scheidet sich auch Schwefel ab.

Ist die Antimonsäure an Kali gebunden, so gibt Kleesäure erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag; Natronsalze werden, wenn die Auflösung des antimonsauren Kali nicht überschüssige Salzsäure enthält, gleichfalls nach längerem Stehen körnig krystallinisch gefällt.

Goldchlorid erzeugt fast keinen Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd bildet gelblich-weisses antimonsaures Silberoxyd, bei Gegenwart von freiem Kali fällt zugleich braunes Silberoxyd nieder. Beide Niederschläge sind in Ammoniak löslich, war aber das antimonsaure Kali auch nur mit der geringsten Menge Antimonoxyd verunreinigt, so bleibt ein schwarzer Niederschlag ungelöst zurück.

Schwefelantimon.

§. 312.

Die Schwefelverbindungen des Antimon, welche am häufigsten im Gebrauche sind, ist das natürliche Schwefelantimon, das sogenannte *Antimonium crudum*, Grauspiessglanzerz, dann der Kermes, der je nach den verschiedenen Bereitungsarten antimonoxydhaltig oder oxydfrei ist, endlich der Goldschwefel, *Sulfur auratum*, der nach seiner Zusammensetzung der Antimonsäure entspricht.

Das natürliche Schwefelantimon ist fast immer arsenhaltig, und überdiess noch mit vielen anderen Metallen, insbesondere mit Blei, Kupfer, Wismuth, Eisen u. s. w. verunreiniget, es wird selten gebraucht, und sollte schon wegen seinen Verunreinigungen aus dem Arzneischatze verbannt sein. Ueber dessen Wirkungen liegen keine reinen Erfahrungen vor, weil man eben auf den bemerkten Umstand wenig Gewicht gelegt hatte; man kann dasselbe bis zu einer halben Unze und mehr ohne besonderen Nachtheil geben. Wird es mit Wasser anhaltend gekocht, so wird es theilweise oxydirt, und veranlasst dann öfters Erbrechen und Durchfall, offenbar durch den Gehalt an arseniger Säure, die sich bei dieser Behandlungsweise bildete.

Auch die künstlichen Schwefelverbindungen des Antimons zeigen je nach den Bereitungsmethoden eine verschiedene Zusammensetzung, der Kermes enthält wechselnde Mengen von Antimonoxyd, der Goldschwefel meist überschüssigen Schwefel. Der Kermes verdankt seine grössere Wirksamkeit dem Gehalte an Antimonoxyd, dem Goldschwefel wird in neuerer Zeit seine Wirksamkeit fast ganz abgesprochen.

Chemisch charakterisirt sind diese Verbindungen durch ihre Löslichkeit in Schwefelalkalien und in reinem Kali, durch die Bildung von schwefliger Säure und Antimonoxyd beim Rösten an der Luft, durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Behandeln mit Salzsäure.

Allgemeine Wirkungen der Antimonialien auf den menschlichen Organismus.

§. 312.

Die Wirkungen der Antimonpräparate auf den menschlichen Organismus sind am besten beim Brechweinstein beobachtet und bekannt worden.

Tödtlich endende Vergiftungen hat man bei den Menschen eben nicht sehr selten beobachtet. Die antimonoxydhaltenden Präparate werden sämtlich resorbirt und entfalten, wenn sie in den allgemeinen Kreislauf gelangt sind, ihre Allgemeinwirkung, die sich in Störungen des centralen Nervensystems kund geben. Im Verhältnisse ihrer Löslichkeit treten auch die Wirkungen der Antimonialpräparate in- und extensiv stärker auf. Man beobachtet dieselben nicht bloss beim innerlichen Gebrauche, sondern auch nach ihrer äusseren Application, und sind die Beobachtungen treu, so stellt sich selbst nach dem äusserlichen Gebrauche die charakteristische Magen- und Darmaffection ein.

Die allgemeinen Symptome der Brechweinsteinvergiftung charakterisiren sich durch metallischen Geschmack, Ekel, häufigen Schluchzen, Magenkrampf, Erbrechen, Kolik, Meteorismus, Durchfall, Ohnmacht, kleinen fadenförmigen Puls, Brustbeklemmung, endlich durch functionelle Störungen der Nervencentra, Paralyse der respiratorischen und Herznerven.

Nach längerem Gebrauche von Antimonpräparaten entwickelt sich ein dyscrasischer Zustand der Blutmasse, und es tritt Appetitlosigkeit, Ekel, metallischer Geschmack, vermehrte Gallensecretion auf, zuletzt erscheinen alle Symptome eines Intestinalkatarrhs und gestörter Nerventhätigkeit, nicht selten kommen mannigfache Hauteruptionen zum Vorschein (?). Erreichen diese Erscheinungen einen höheren Grad und dauern sie länger an, so bieten sie das Bild der chronischen Antimonvergiftung.

Die pathologisch-anatomischen Veränderungen, welche am häufigsten beobachtet werden, bestehen in einer Injection des Darmcanals mit oder ohne Blutextravasaten, Erosionen und Verschwärung im Oesophagus und Magen, häufig hat

man auch Erweichung der Magenschleimhaut, Geschwür- und Pustelbildung, und nach anhaltendem Gebrauch kleinerer Gaben in Folge des Intestinalkatarrhs Hypertrophie der Follikel gefunden. Oesters bemerkt man Stomatitis und Angina, besonders wenn concentrirtere Brechweinsteinlösungen gebraucht wurden. Hepatisationen der Lungen will man häufig nach dem Gebrauche von grösseren Dosen Brechweinsteins beobachtet haben. Ein entzündlicher Zustand der Lungen oder des Darmcanals soll die Empfänglichkeit des Organismus für dieses Gift so weit herabsetzen, dass selbst grössere Gaben ohne besondere Nachtheile vertragen werden. Uebrigens sind tödtlich abgelaufene Vergiftungsfälle bekannt, in welchen keine oder nur unerhebliche pathologische Veränderungen in der Leiche beobachtet wurden.

Die Antimonpräparate, und insbesondere der Brechweinstein werden rasch absorhirt, und sie durchdringen alle Organe, selbst das Gehirn und die Knochen, sie werden aber auch ziemlich rasch wieder durch die verschiedenen Excretionsorgane aus dem Körper geschafft. Die Leber und das Fett enthalten verhältnissmässig das meiste Antimon. Dasselbe geht auch bei säugenden Müttern in die Milch über, und man hat häufig schon an Säuglingen, deren Mütter mit Brechweinstein behandelt wurden, die Wirkungen dieses Mittels beobachtet.

Die Ausscheidung durch den Urin tritt ungleich auf, öfter hält sie einige Zeit inne und kommt dann wieder zum Vorschein. Auch im Schweisse und Blute lässt sich das Antimon nachweisen.

Die Organe scheinen den Brechweinstein in löslicher Form zu enthalten, denn kocht man dieselben mit Wasser aus, so erhält man eine antimonhaltige Flüssigkeit.

Welche Dosis tödtliche Wirkungshervorzubringen vermöge, lässt sich im allgemeinen gar nicht bestimmen; überhaupt liegen in dieser Beziehung einander sehr widersprechende Beobachtungen vor. Vor wenigen Jahren, wo die Behandlung der Lungenentzündungen mit Brechweinstein Mode war, haben verwegene Aerzte ihre Kranken bis 15 Grammen (206 Gran) Brechweinstein verzehren lassen, und dieselben täglich mit 2 Grammen (27.5 Gran) gespeist; 12—20 Gran waren keine ungewöhnliche Dosis. Eine Drachme Brechweinstein tödtete einen 30jährigen Mann nach 10 Stunden, wiewohl die Magenpumpe 5 Stunden nach der erfolgten Vergiftung und auch gerbstoffhaltige Gegenmittel angewendet wurden. Erbrechen und Durchfall stellten sich anfangs ein, und sistirten gegen das Ende gänzlich, waren überhaupt nicht häufig. 40 Gran brachten im 5. Tage den Tod. Dagegen bewirkten 2 Drachmen Brechweinstein allerdings sehr heftige Vergiftungssymptome, nach einer Stunde war der Puls kaum mehr fühlbar, es stellten sich spastische Muskelcontractionen, einmaliges Erbrechen, darauf Durchfall ein; der Vergiftete glich einem Todten; ein Brechmittel, dann grüner Thee mit Branntwein, Decoctum Quercus, heisse Fomente waren zunächst in Gebrauch gezogen. Als nach 6 Stunden die übeln Zufälle fort dauerten, wurde eine Mixtur aus Oleum Ricini mit Opium gegeben, worauf bald Erleichterung folgte, und ausser starken Nachtschweissen blieben keine üblen Folgen zurück. Ein Krämer wurde nach 4-Gran Brechweinstein, den er in Pulverform genommen hatte, von heftigem Erbrechen und Durchfall, clonischen Krämpfen und Ohnmachten befallen.

Kinder scheinen den Brechweinstein viel schwerer zu vertragen als Erwachsene. Zwei Kinder starben nach kurzer Zeit als sie zusammen 10 Gran Brechweinstein in Pulverform erhalten hatten. Es ging dem Tode heftiges Erbrechen und Durchfall voraus, die Section ergab Magenentzündung. Antimon konnte in dem Magen nicht mehr entdeckt werden (?).

Ein Gewohnheitssäufer, der eine Unze Chlorantimon verschluckte, wurde nach

$\frac{1}{2}$ Stunde bewusstlos, genas aber bei zweckmässiger Behandlung nach 10 Tagen. Der Magen war, wie die Beschaffenheit der erbrochenen Massen zeigte, mit unverdaulichen Speisen überfüllt. Weisses Antimonoxyd erzeugte bei Säuglingen schon in einer Gabe von 30 Centigrammen bis 1 Gramm, und bei kleineren Kindern in der Dosis bis zu 4 Grammen schwere Zufälle, bisweilen den Tod.

§. 314.

Als die passendsten Gegenmittel müssen bei Antimonvergiftungen gerbstoffhaltige Decocte genannt werden. Man trage übrigens Sorge, durch den reichlichen Gebrauch milder Getränke das Erbrechen zu befördern, und entweder dadurch oder durch Anwendung der Magenpumpe das Gift aus den Magen zu entfernen; ist es in grösseren Mengen bereits resorhirt, so kann das genannte Antidot nicht mehr viel wirken; es scheint, dass für solche Fälle Opium bessere Hilfe leiste, gewiss ist es, dass es die Intensität der Symptome sehr mindert. Harntreibende Mittel tragen gleichfalls vieles zur Milderung der secundären Symptome bei.

Ausmittlung des Antimons.

§. 315.

Das Antimon wird aus Gemengen ganz nach denselben Methoden abgetrennt, die bei der Entdeckung des Arsens angegeben wurden.

Flüssigkeiten, die weder durch einen Gehalt von thierischer Gallerte klebrig, noch sehr fett sind, können directe nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um das darin etwa enthaltene Antimon als Schwefelantimon zu fällen; gewöhnlich ist aber der Niederschlag von niedergeschlagenen organischen Substanzen verunreinigt, man wasche daher denselben mit Wasser und oxydirt ihn darauf entweder mit Königswasser oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Die dadurch erhaltene Lösung erwärme man ganz gelinde, um das freie Chlor zu entfernen, erst dann darf sie mit den charakteristischen Reagentien auf Antimon, namentlich mit Schwefelwasserstoff und im Marsh'schen Apparate geprüft werden. Bei dem Gebrauche des letzteren sind alle §. 274 gegebenen Regeln und Vorsichten zu beobachten; namentlich muss bewiesen werden, dass der erhaltene Metallspiegel von Antimon und nicht von Arsen herrühre, oder etwa dass er von beiden Metallen gebildet werde. Das Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Salzsäure, dann zu salpetersaurem Silberoxyd gibt dafür die brauchbarsten Belege. Das Schwefelantimon bildet mit dem salzsauren Gase Chlorantimon, während das Schwefelarsen nicht verändert wird, und das gefällte Antimonsilber lässt sich durch Salpetersäure in seine Bestandtheile zerlegen, zugleich an der Eigenschaft leicht als solches erkennen, dass es beim Glühen an der Luft einen weissen Rauch von Antimonoxyd entwickelt, während regulinisches Silber, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wurde, zurückbleibt.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten hat man wohl auf einen etwaigen Bodensatz zu achten, da sehr viele, sowohl vegetabilische als thierische Stoffe auf die Antimonverbindungen fällend oder zersetzend wirken können, er muss deshalb ebenfalls auf Antimon untersucht werden. Dieses geschieht auf dieselbe Art, wie man feste Organtheile oder breiige nicht filtrirbare Massen auf dieses Gift prüft.

§. 216.

Wegen der schweren Flüchtigkeit des Antimonchlorids gelingt die Isolirung des Antimon aus Cadavertheilen oder breiigen, z. B. erbrochenen Massen durch Destillation mit Kochsalz und Schwefelsäure nicht so leicht und vollständig, wie es beim Arsen der Fall ist; nur trockene Massen könnten vortheilhaft, nach dieser Methode behandelt werden, die Destillation muss aber längere Zeit im Gange bleiben, um alles Antimon im Destillate zu erhalten.

Breiartige Stoffe müssten daher vor dieser Behandlung mit Kochsalz versetzt und zur Trockene gebracht werden, bevor man die Destillation mit Schwefelsäure vornehmen kann.

Wollte man dieses Verfahren nicht in Anwendung bringen, so muss man die organischen Substanzen zerstören, was entweder auf die beim Arsen angegebene Weise mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder durch Chlor zu bewerkstelligen ist. Die Vorsicht bei nicht zu hoher Temperatur diese Zerstörung vorzunehmen, um nicht Chlorantimon zu verlieren, so wie die Flüssigkeit erst dann mit Schwefelwasserstoff zu fällen, wenn aller Chlorgeruch verschwunden ist, muss beim Antimon eben so wie beim Arsen beobachtet werden. Das erhaltene Schwefelantimon wird in Salzsäure gelöst, die Lösung auf bekannte Art geprüft.

Die Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure ist aus demselben Grunde verwerflich, aus welchem dieses Verfahren beim Arsen getadelt wurde. Auch die Verkohlung der Substanzen mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kali gibt unverlässliche Resultate.

Man könnte die salzsaure Lösung, welche bei der Destillation des Untersuchungsobjectes mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder beim Auflösen des Schwefelantimons in Salzsäure erhalten wurde, mit einem blanken Zinnstäbchen in Berührung bringen, durch welches das Antimon als schwarzes Pulver gefällt wird. Jedenfalls müsste das Zinn 24—48 Stunden bei gelinder Wärme mit der salzsauren Lösung in Berührung bleiben, und das vom Zinnstäbchen abgestreifte Pulver mit verdünnter Salzsäure digerirt, und darauf gut gewaschen werden, um reines Antimon zu erhalten, das dann weiter auf seine Eigenschaften zu prüfen ist.

Gelingt es durch dieses Verfahren das Gift im regulinischen Zustande darzustellen, und wurden an demselben die Eigenschaften des Antimons mit den wichtigsten Reagentien geprüft, so ist der Beweis, dass die aufgefundene Substanz wirklich ein Gift, und zwar Antimon sei, auf unumstössliche Weise geliefert.

Weniger empfehlenswerth ist es, die breiigen Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu oxydiren, und die dabei erhaltene filtrirte Lösung direct mit einem Zinnstäbchen auf Antimon zu prüfen, bevor noch durch andere Reactionen die wahrscheinliche Gegenwart dieses Metalls dargethan ist, denn auch andere Metalle werden durch Zinn reducirt, und wenn die Reduction des Antimons bloss in der Kälte durch das Zinnstäbchen eingeleitet wurde, so geschieht dieselbe nicht vollständig, jedenfalls sehr langsam. War nur wenig Antimon auf dem Zinnblech in Form schwarzer Punkte abgeschieden, oder hätte sich die Flüssigkeit gar nur getrübt, so dürfte man sich keineswegs mit einem solchen zweifelhaften Resultate begnügen, sondern man müsste durch empfindlichere und zugleich charakteristischere Reactionen die Gegenwart des Antimons nachzuweisen suchen. Da aber ist es eine missliche Sache, bei Aufsuchung eines Metallgiftes ein anderes Metall in die Lösung zu bringen, das wegen der Aehnlichkeit seines chemischen Verhaltens sehr

leicht Täuschungen veranlassen kann, und der Trennung und Unterscheidung vom aufgesuchten Gifte grosse Hindernisse entgegenstellt. Dieses ist aber bei keinem andern Metalle so sehr als beim Antimon und Zinn der Fall, die Trennung beider ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und kleine Mengen Antimon können leicht dem Analytiker unter diesen Umständen entgehen.

§. 317.

Sind Leichen oder Leichentheile auf Antimon zu prüfen, welche schon im vorgerückteren Grade der Verwesung oder Fäulniss sich befinden, so unterliegt die Entdeckung des Metalls keinen Schwierigkeiten, und da Antimonverbindungen auf der Oberfläche der Erde weniger häufig vorkommen, als die Verbindungen des Arsens, so fällt damit auch die Erörterung weg, ob das aufgefundene Antimon nicht durch die Kirchhoferde in die exhumirte Leiche kommen konnte? Nur wenn der Friedhof in der Nähe von Berg- oder Hüttenwerken läge, in welchen antimonhaltige Erze verarbeitet werden, könnte diese Frage ein Gewicht gewinnen. Sie wäre nach denselben Principien zu erörtern, die in den §§. 302 und 304 beim Arsen aufgestellt wurden, doch ist dabei nicht zu vergessen, dass die Antimonverbindungen im Allgemeinen schwerer löslich, als die Arsenverbindungen, und dass Ammoniak und dessen Salze keine Lösungsmittel für dieselben sind; damit fällt die Wahrscheinlichkeit einer Imbibition der Leiche durch Antimon ganz weg, und nur eine mechanische Verunreinigung der Körperoberfläche wäre möglich.

§. 318.

So leicht es ist, das Antimon bei Vergiftungen nachzuweisen, so schwer und in vielen Fällen unmöglich ist es dagegen, den andern Bestandtheil der Antimonverbindung durch die chemische Analyse zu bestimmen. Brechweinsteinlösungen zersetzen sich, wie die Lösungen der meisten weinsauren Salze, besonders im Sommer ziemlich rasch, in faulen Cadavern wird man daher selbst im Magen den Brechweinstein nicht mehr als solchen in der wässerigen Lösung finden. Während des Lebens gelangt wahrscheinlich (die Gewissheit fehlt) derselbe als solcher in den Kreislauf, und da bekanntlich alle Salze mit organischen Säuren im Harn als kohlen-saure Salze wieder ausgeschieden werden, so dürfte auch der Brechweinstein von dieser Umwandlung nicht ausgenommen sein; in den zweiten Wegen also und in den Organen des Körpers lässt sich deshalb nur das Antimon mit Sicherheit finden, aber nicht mehr angeben, in welcher Verbindung es in den Körper gelangte.

Auch beim Chlorantimon kann die chemische Analyse nur das Antimon entdecken, dass aber Chlor der andere Bestandtheil des Giftes war, lässt sich aus der Analyse nicht beweisen, weil Chlorverbindungen in den menschlichen Organismus constant vorkommen, und das Antimonchlorid so leicht sein Chlor abgibt, dass es schon bei der Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Wasser dasselbe verliert. Das Schwefelantimon allein ist der Entdeckung als solches wegen seiner Unlöslichkeit und langsamen Zersetzung zugänglich, dessen grösserer Theil bleibt im Darmcanal zurück, wo er an seiner charakteristischen Farbe leicht erkannt wird.

Zinnpräparate.

§. 319.

Das Zinn findet eine sehr starke Anwendung, ausserdem dass es zu Geschirren verarbeitet wird, dient es auch der Färberei und zu vielen Metalllegierungen. Im regulinischen Zustand ist es nicht giftig, ausser wenn es andere giftige Metalle, namentlich Blei beigemennt enthält, was häufig der Fall ist. Stark giftige Wirkungen dagegen entfalten dessen Chlorverbindungen. Man kennt zwei Oxydationsstufen des Zinns, das Zinnoxydul und das Zinnoxid, beide haben besondere Eigenschaften, und geben verschiedene Reactionen.

Das Zinn ist silberweiss, geschmeidig, knistert beim Biegen, schmilzt so leicht wie das Blei, ist nur in einer ausserordentlich starken Hitze etwas flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert, beim Erhitzen aber oxydirt es sich zu weissgrauem Oxyd.

Salpetersäure oxydirt das Zinn zu Oxyd, das in der Säure ungelöst bleibt, nur verdünnte Salpetersäure löst fein zertheiltes Zinn auf. Königswasser löst verkleinertes Zinn in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, bei Mitwirkung von Wärme bleibt aber Zinnoxid ungelöst zurück. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn langsam, doch vollständig, auf; die Lösung enthält Zinnchlorür. Concentrirte Schwefelsäure bildet schwefelsaures Zinnoxid, bei überschüssigem Zinn aber Zinnoxydul. Chlorgas verwandelt das erhitzte Zinn in Zinnchlorid. Auch Kalihydratlösung wirkt oxydirend und lösend auf das Zinn.

§. 320.

Das Zinnoxydul ist wasserfrei schwarz, verbrennt an der Luft erhitzt zu Zinnoxid, und ist in Säuren schwerer löslich als dessen Hydrat, das weiss ist, und sich leicht höher oxydirt. Deshalb ziehen auch die Zinnoxydulsalze in ihren Lösungen Sauerstoff an, und reduciren oxydirte Substanzen, namentlich viele Metalloxyde.

Zinnoxidullösungen werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie neutral oder sauer reagiren, dunkelbraun gefällt, das Zinnsulfür löst sich in gelben Schwefelammonium vorzüglich leicht beim Erwärmen, ganz farbloses Schwefelammonium dagegen kann das Zinnsulfür kaum lösen. Aus dieser Lösung wird nach Zusatz von Salzsäure Zinnsulfid gelb gefällt.

Alkalien geben einen weissen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels sich löst. Beim Erhitzen der Lösung fällt nicht weisses Zinnoxydulhydrat, sondern schwarzbraunes, wasserfreies Zinnoxydul nieder. Ammoniak fällt ebenfalls das Zinnoxidul, kann es aber nicht lösen, wohl aber beim längeren Digeriren und Kochen in den wasserfreien Zustand überführen.

Kohlensaure Alkalien fallen gleichfalls unter Aufbrausen Zinnoxidul, und entziehen diesem beim Kochen das Hydratwasser. Das gefällte Zinnoxydulhydrat ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Doppelt kohlensaure Alkalien geben einen permanenten weissen Niederschlag.

Goldchlorid gibt in Zinnoxidullösungen eine purpurbraunrothe Färbung, sind sie concentrirter, einen purpurrothen, oft fast braunen Niederschlag — *Cassius Präpar.*

Auch Silber- und Quecksilberlösungen werden durch Zinnoxidulverbindungen reducirt, und es scheiden sich diese Metalle entweder schon bei gewöhn-

rer Temperatur regulinisch ab, so z. B. das Silber, wenn dessen Salze mit Zinnchlorür ammentreffen, oder die anfangs erhaltenen Niederschläge werden regulinisch, wenn sie mit Salzsäure erhitzt.

Galläpfelaufguss bringt in Zinnoxidullösungen einen starken hellgelben Niederschlag hervor.

Zink fällt das Zinn als weissgraue Blättchen.

Nicht flüchtige organische Substanzen können bisweilen die Fällung des Zinnoxids durch Alkalien verhindern.

§. 331.

Das Zinnoxid ist im geglühten Zustande weiss oder gelbweiss, in Säuren fast löslich, auch das Zinnoxid, welches beim Behandeln des Zinns mit Salpetersäure erhalten wird, löst sich schwer und in Salzsäure nur dann auf, wenn man es mit derben erhitzt und darauf Wasser hinzufügt. Dieses Oxyd unterscheidet sich aber von jenigen, das aus der Auflösung des Zinns in Königswasser durch Alkalien gefällt wird, in vielen seiner Eigenschaften. Man muss daher auch zwei Modificationen des Zinnoxids unterscheiden. Die eine Modification ist in dem Zinnchlorid enthalten, es kann desshalb auch das Verhalten desselben an letzterem am besten studirt werden.

Das Zinnchlorid ist eine farblose, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit, die in höherer Temperatur sich vollkommen verflüchtigt, mit wenig Wasser ein festes Hydrat gibt, in mehr Wasser sich zur klaren Flüssigkeit löst. Wird die Lösung gekocht, lässt sie Zinnoxidhydrat als dicken voluminösen Niederschlag fallen. Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen in den Zinnchloridauflösungen keine Fällung, nur bei Gegenwart von sehr viel Wasser erzeugt Schwefelsäure einen Niederschlag.

Kali erzeugt, in geringer Menge zugefügt, einen Niederschlag, der in überschüssigem Kali sich wieder löst; hat man aber eine grössere Menge Kali zugefügt, so entsteht der Niederschlag von neuem, weil das Zinnoxidkali in concentrirter Kalilauge schwer löslich ist.

Ammoniak verhält sich ähnlich, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht unlöslich, und wird von Salz-, Schwefel- und Salpetersäure leicht aufgenommen, aus diesen Lösungen aber durch Kochen wieder vollkommen abgeschieden, wenn eine grössere Menge Wasser und nur wenig Säure zur Auflösung angewandt worden waren.

Kohlensaures Kali fällt Zinnchlorid unter Aufbrausen, der Niederschlag verschwindet im Ueberschusse des Fällungsmittels. Kohlensaures Natron löst den Niederschlag nicht vollständig.

Goldchlorid erzeugt in den Lösungen des Zinnchlorids keine Fällung, auch nicht Galläpfelaufguss.

Schwefelwasserstoff schlägt nach einiger Zeit gelbes Zinnsulfid nieder, es sich beim Glühen an der Luft nicht unverändert, wie das ähnlich gefärbte Schwefelarsen verflüchtigt, sondern oxydirt; dagegen löst es sich in Kali, Ammoniak und in kohlensauren Alkalien auf. Schwefelammonium fällt ebenfalls das Zinn als Schwefelzinn, löst es aber im Ueberschusse zugefügt wieder auf.

Die andere Modification des Zinnoxids (*b* Zinnoxid, Metazinnoxid) unterscheidet sich durch folgende Reactionen von der im Zinnchlorid enthaltenen.

Die chlorwasserstoffsäure Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure, die in Zinnchlorid keine Fällung erzeugt, vollständig gefällt und aus dem Niederschlage

kann durch warmes Wasser alle Schwefelsäure entfernt werden, der Rückstand lässt sich wiederholt, mit Salzsäure erhitzt, in Wasser lösen und wieder durch Schwefelsäure fällen.

Salpetersaures Silberoxyd, das im Ueberschusse zugesetzt aus dem Zinnchlorid in Ammoniak lösliches Chlorsilber fällt, gibt in der salzsauren Lösung der andern Modification einen gemengten Niederschlag, aus dem Ammoniak Chlorsilber aufnimmt, aber Zinnoxid ungelöst zurücklässt.

Galläpfelaufguss fällt aus der Lösung der zweiten Modification nach einigen Stunden gerbsaures Zinnoxid.

Versetzt man die salzsaure Lösung der zweiten Modification mit Weinsäure, so kann demungeachtet durch Ammoniak alles Oxyd gefällt werden. Mit Weinsäure versetzte Zinnchloridlösung dagegen gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag. Auch die Fällbarkeit des Metazinnoxyds durch Kali und kohlen-saures Natron wird durch Weinsäure nicht verhindert.

Die verlässlichsten Reactionen auf Zinnlösungen sind: Schwefelwasserstoff und zur Unterscheidung des Oxyduls vom Oxyd: Goldchlorid.

Das gewöhnliche Zinnoxid kann auf verschiedene Art in Metazinnoxyd verwandelt werden. Lässt man die Lösung des Zinnchlorids mehrere Jahre stehen, so geht diese Umwandlung vollständig vor sich; kocht man die Lösung nach Zusatz von Salzsäure anhaltend einige Stunden, so fällt Schwefelsäure aus derselben Metazinnoxyd.

Zinnchlorür.

§. 329.

Syn. Zinnsalz, salzsaures Zinnoxidul. Zinnbutter. Bei den Färbem Zinabeize.

Das Zinnchlorür bildet farblose wasserhelle Säule von widrig metallischem Geschmack, reagirt sauer, entwickelt beim Erhitzen Wasser und Salzsäure, welche etwas Zinnoxidul hält und hinterlässt Zinnoxidul-Chlorzinn. Concentrirte beim Schwefelsäure entwickelt zinnchlorürhältige Salzsäure und bildet schwefelsaures Zinnoxid, indem die Schwefelsäure selbst theilweise zersetzt wird. Die Krystalle des Zinnchlorür lösen sich in Wasser und in Weingeist, die wässerige Lösung ist meist trübe, wird aber durch Salzsäure geklärt, sie oxydirt sich an der Luft, bildet Zinnchlorid und trübt sich durch Ausscheidung von Zinnoxidul-Chlorzinn. Das Zinnchlorür reducirt sehr viele oxydirte Körper und führt namentlich die höheren Oxydationsstufen der Metalle in den niedern oder regulinischen Zustand zurück.

Das im Handel vorkommende Zinnsalz ist häufig durch einen Gehalt an Eisen gelb gefärbt, und enthält überschüssiges Zinnoxidul, wesshalb es in Wasser gelöst einen Rückstand lässt.

Das Zinnchlorür bildet mit den verschiedenartigsten organischen Körpern grösstentheils unlösliche Verbindungen, ausser den gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten wird es auch durch Eiweiss, durch die Gallerte, durch die Galle und insbesondere durch den Käsestoff der Milch gefällt.

Zinnchlorid.

§. 393.

Syn. Salzsaures Zinnoxid, doppelt Chlorzinn, bei den Färbern *nn composition*.

Eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, die mit der entsprechenden Wasserenge versetzt bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, schmeckt scharf ätzend, siedet bei 120°, gibt an Quecksilber langsam Chlor ab, so dass Calomel und einfach Chlorzinn entsteht, zersetzt sich mit Weingeist unter Bildung von Salzäther und Absatz von Zinnoxidul-Zinnchlorür, wird gleichfalls durch viele organische Substanzen gefällt.

§. 394.

Von den giftigen Wirkungen der Zinnpräparate sind nur die, welche dessen Chlorverbindungen erzeugen, genauer bekannt. Die Oxyde wirken in größeren Gaben stark reizend auf den Intestinaltractus; nach dem innerlichen Gebrauche des Zinnsalzes bemerkt man die Schleimhaut des Magens geröthet, hie und da schwarzbraun, hart, wie gegerbt, schwer abstreifbar, stellenweise echymosirt, an einzelnen Punkten angeätzt.

Die Symptome, unter welchen die Vergiftung sich kund gibt, sind die einer akuten Gastritis. Ein Gramm (13.7 Gran) ist genügend Hunde zu tödten.

Das passendste Gegenmittel ist eine grosse Menge Milch, mit dessen Käsestoff das Zinnchlorür eine unlösliche Verbindung eingeht.

Das Zinnchlorür wird absorbiert, denn im Harn von damit vergifteten Thieren lässt sich Zinn deutlich nachweisen.

§. 395.

a) Soll die Gegenwart des Zinns in klaren Flüssigkeiten nachgewiesen werden, so ist es am zuverlässigsten, dieselben mit Salzsäure schwach anzusäuern und dann mit Schwefelwasserstoffgas, das man mehrere Stunden lang durch die Flüssigkeit streichen lässt, zu sättigen. Den hierbei erhaltenen Niederschlag, welcher, je nachdem das Zinn als Oxydul oder als Oxyd in Lösung war, braun oder gelb gefärbt und oft mit organischen Substanzen gemengt sein kann, wäscht und trocknet man. Darauf wird er mit trockenem Cyankalium, dem man Soda beimengen kann, im Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse zieht man mit Wasser aus, das hierbei erhaltene Zinnkorn lässt sich schon an seinen physikalischen Eigenschaften erkennen, und an einer daraus bereiteten salzsauren Lösung können alle Reactionen auf Zinnoxidul vorgenommen werden.

b) Da das Zinnchlorür und das Zinnchlorid durch die meisten organischen Stoffe gefällt wird, so müssen vor allen die festen Substanzen, die sich als Bodensatz aus den Flüssigkeiten abgeschieden haben, ferner bei wirklich stattgefundenen Vergiftungen der Magen mit seinem Inhalte, die Leber, die Milz, die Nieren und auch der Harn der Analyse unterworfen werden.

Zu diesem Behufe muss man die organischen Stoffe auf irgend eine Art von dem Metalle isoliren. Da das Zinnoxid in seinen 2 Modificationen verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzt, so ist hierauf bei der Wahl der Methode Bedacht zu

nehmen. Operationen, bei welchen das gewöhnliche Zinnoxid in Metazinnoxid übergeht, sind verwerflich, weil die Entdeckung des letzteren seine Unlöslichkeit wegen leichter misslingen kann. Hat man daher Grund, Zinnchlorid in den Substanzen zu vermuthen, so darf man die letztere nicht mit Wasser auskochen, weil dadurch entweder das gewöhnliche Zinnoxid oder nach Zusatz von Salzsäure Metazinnoxid niederfällt.

Am zweckmässigsten digerirt man die Untersuchungsobjecte bei gewöhnlicher Temperatur mit mässig verdünnter Salzsäure und filtrirt die erhaltene Lösung von dem ungelösten ab. Die Lösung wird, wie oben a) angegeben, behandelt. Häufig kann man kein Zinn in derselben nachweisen können, so müssten die ungelösten Substanzen zur Trockene gebracht und darauf durch Glühen an der Luft eingäschert werden. Die Veräscherung kann man durch Befeuchten der Kohle mit rauchender Salpetersäure befördern. Die kohlenhaltige Asche mischt man mit einem innigen Gemenge aus 3 Theilen trockener Soda und ebensoviel Schwefel und schmilzt das Ganze zusammen. Die geschmolzene Masse löst man in Wasser auf, filtrirt und versetzt darauf die Lösung mit verdünnter Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte Schwefelzinn wird in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung mit den charakteristischen Reagentien geprüft.

Bei faulen und exhumirten Leichen führt dasselbe Verfahren zum Ziele.

Cadmium.

§. 296.

Es geschieht hier dieses Metalls desswegen Erwähnung, weil es wegen der Farbe seiner Schwefelverbindung leicht mit dem Arsen, Zinn und unter Umständen auch mit dem Antimon verwechselt werden kann, und weil es sehr häufig in den Zinkpräparaten enthalten ist.

Die giftigen Wirkungen des Cadmiums ähneln ganz denen des Zinks, auch bezüglich seiner chemischen Eigenschaften finden wenig Unterschiede statt. Das Cadmiumoxyd ist mehr weniger braun, unschmelzbar, nicht flüchtig, ausser wenn es durch beigemengte Kohle oder organische Stoffe in der Glühhitze zuvor reducirt wird; die Salze des Cadmiums sind weiss. Sie werden aus allen, wie immer reagirenden Lösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gelb gefällt; das Schwefelcadmium ist in Alkalien und Schwefelalkalien, und in nicht zu concentrirten Säuren unlöslich. Das durch Alkalien gefällte Cadmiumoxyd wird durch hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser in orangerothes Schwefelcadmium verwandelt.

Aetz- und kohlensaure Alkalien fällen Cadmiumoxydlösungen und sind nicht vermögend, die Niederschläge im Ueberschusse zugesetzt aufzulösen.

Ammoniak fällt weisses Cadmiumoxydhydrat, das sich schon in einer geringen Menge von überschüssigem Ammoniak löst; auch aus dieser ammoniakalischen Lösung schlägt Kali das Cadmiumoxyd wieder nieder. Kohlensaures Ammoniak bewirkt in Cadmiumoxydlösungen einen bleibenden Niederschlag.

Galläpfelaufguss trübt Cadmiumlösungen nicht.

Quecksilberpräparate.

§. 227.

Das Quecksilber wird in den Künsten und Gewerben häufig angewendet und die seiner Verbindungen sind beliebte Arzneipräparate, die insgesamt in grösserer be als Gifte wirken.

Das regulinische Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, siedet bei 0°, verdampft aber, wie viele Beobachtungen gelehrt haben, schon bei der gewöhnlichen Sommertemperatur. In Salzsäure ist das Quecksilber unlöslich, Salpetersäure oxydirt und löst es besonders in der Wärme rasch auf. Concentrirte heisse Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung schwefliger Säure in schwefelures Quecksilberoxyd. Chlorgas verwandelt es in der Wärme in Quecksilberlorid.

Mit dem Sauerstoff bildet es zwei Oxydationstufen. Mit pulverigen und fetten offen lässt es sich durch anhaltendes Reiben so vertheilen, dass es seine metallische Natur vollkommen verliert.

Quecksilberoxydul.

§. 228.

Syn. *Mercurius niger Moscati.*

Das Quecksilberoxydul ist schwarz und wird am Lichte in Oxyd und Quecksilber, bei höherer Temperatur in Sauerstoff und Metall zersetzt. Die Salze desselben werden durch Wasser, insbesondere beim Kochen zerlegt; es scheidet sich regulinisches Quecksilber aus, die Lösung enthält Oxyd, das salpetersaure Quecksilberoxydul bildet unter diesen Umständen Salze von gelber Farbe, die Quecksilberoxydul und Oxyd enthalten.

Die wichtigeren Reactionen auf Quecksilberoxydul sind:

Schwefelwasserstoff, so wie Schwefelammonium fällen dessen Lösungen gleichgiltig, ob sie sauer oder alkalisch reagiren, der gebildete schwarze Niederschlag von Quecksilbersulfür löst sich in Kalihydrat, dem Schwefelammonium hinzugefügt wurde, hinterlässt aber gewöhnlich ein schwarzes Pulver, das auf Löschpapier mit einem Glasstabe gerieben Metallglanz annimmt und sich als regulinisches Quecksilber zu erkennen gibt.

Salzsäure und Chlormetalle fällen weisses Quecksilberchlorür, das in Säuren unlöslich ist und durch Ammoniak in ein schwarzes Pulver verwandelt wird.

Kali erzeugt in Quecksilberoxydullösungen einen schwarzen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Quecksilberoxydul.

Ammoniak bewirkt ebenfalls einen schwarzen, im Ueberschusse von Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung auf blankes Kupfer getropft und darauf mit Papier eingerieben, hinterlässt eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer, die durch vorsichtiges Glühen wieder verschwindet.

Werden Quecksilberoxydulsalze mit trockener Soda oder Kalkerde gemengt in

einer Glasröhre geglüht, so sublimirt Quecksilber als grauer Anflug, der beim Berühren mit einem Glasstabe zu Kügelchen zusammenfließt.

Quecksilberoxyd.

§. 330.

Syn. rother Präcipitat. *Mercurius praecipitatus ruber.*

Das Quecksilberoxyd kommt gewöhnlich in zinnberrothen krystallinischen Massen oder als orangegelbes Pulver vor, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist, beim Erhitzen schwarz wird und in höherer Temperatur in seine Bestandtheile zerfällt; enthält es noch kleine Spuren von Salpetersäure, so bemerkt man dabei röthliche Dämpfe; das reine Oxyd verflüchtigt sich, ohne Rückstand zu lassen; es löst sich in Säuren leicht auf, enthält es Oxydul, so bleibt beim Behandeln mit Salzsäure weisses Chlorür zurück.

Die Quecksilberoxydsalze sind im neutralen Zustande farblos, im basischen oft gelb. Mehrere derselben werden durch Wasser zersetzt, basisches Salz scheidet sich ab. In höherer Temperatur sind sie entweder zersetzt oder unzersetzt flüchtig. Die Sauerstoffsalze verhalten sich zu einigen Reagentien anders als die correspondirende Chlorverbindung.

Eine Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds gibt mit Kalihydrat einen gelben Niederschlag, der unlöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Ammoniak gibt einen weissen Niederschlag, der in Salpetersäure sich nicht auflöst, enthielt aber die Lösung viel freie Salpetersäure, so entsteht durch Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag. Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Kohlensaure Alkalien bewirken eine rothbraune Färbung von basischem Oxyd. Eine Auflösung, welche viel Salpetersäure und Ammoniak enthält, gibt mit kohlensaurem Alkali einen weissen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet schon in der Kälte alles Quecksilber regulinisch aus.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gibt, in geringer Menge zu den Lösungen gesetzt, anfangs einen weissen, dann rothbraunen und nach Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag, der aus Quecksilbersulfid besteht, dieses ist in reiner Salpeter- oder Salzsäure unlöslich, löst sich aber in Schwefelkalium und in Königswasser auf.

Gegen metallisches Kupfer verhalten sich die Oxydlösungen ganz so wie die Oxydulsalze.

Mit Soda gemengt und geglüht, lassen sich die Quecksilberoxydsalze ebenso leicht reduciren, wie die Oxydulverbindungen. Das Quecksilberchlorid oder Bromid aber entgeht der vollständigen Zerlegung, wenn man das Gemenge nicht vor der Erhitzung befeuchtet.

Quecksilberchlorid.

§. 330.

Sublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus.*

Das Quecksilberchlorid bildet lange, zarte, vierseitige Säulen oder Nadeln

id kommt gewöhnlich in verschiedenen grossen Bruchstücken im Handel vor, deren convexe Seite hart, glatt und glänzend erscheint und mit dem Nagel geritzt einen weissen Strich gibt; die concave Seite ist mit kleinen glänzenden Kryställchen besetzt und eniger hart. Der Geschmaek des Sublimats ist sehr ausgezeichnet metallisch, er erregt ein zusammenziehendes Gefühl im Halse, das einige Zeit anhält, die concentrirte Lösung schmeckt ätzend. Der Sublimat löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser, noch mehr in Alcohol und in Aether auf, die Lösungen verlieren beim Verdampfen geringe Mengen Quecksilberchlorid, das sich mit den Dämpfen des Lösungsmittels verflüchtigt. Selbst grosse Mengen von Wasser scheiden aus der Lösung ein basisches Salz ab. Concentrirte Schwefel- oder Salpetersäure wirken auf das Quecksilberchlorid nicht zersetzend. Beim Erhitzen schmilzt es und entweicht darauf in Dampfform.

Die unterscheidenden Reactionen des Sublimats von jenen der übrigen Quecksilberoxydverbindungen sind folgende:

Ammoniak fällt weisses Quecksilberamid-Chlorid, das in freien Säuren, nicht aber in Ammoniak löslich ist.

Doppelt kohlensaure Alkalien erzeugen, wenn sie frisch bereitet sind, in Sublimatlösungen keine Fällung, nach einiger Zeit aber fällt ein rother Niederschlag in geringer Menge nieder. Enthielt das Bicarbonat auch nur wenig neutrales Salz, so erhält man einen rothen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron und Oxalsäure, welche Quecksilberoxydlösungen fällen, erzeugen in Sublimatauflösungen keinen Niederschlag.

Eisenvitriol erzeugt keine Veränderung und scheidet kein regulinisches Quecksilber aus.

Quecksilberchlorür.

§. 331.

Syn. Calomel. *Aquila alba*. *Hydrargyrum muriaticum mite*, *Mercurius dulcis* etc.

Auch das Calomel kommt gewöhnlich in quadratischen Säulen, die zu faserigen Massen vereinigt sind, vor; ihre convexe Oberfläche ist meist mehr weniger grau glänzend von beigemengtem regulinischem Quecksilber, geritzt zeigt es einen gelben Strich; es ist vieles compacter als der Sublimat, lässt sich sehr schwer pulvern, beim Erhitzen verdampft es, ohne vorher zu schmelzen, nimmt aber eine gelbe Farbe an, auch das Pulver hat einen Stich ins citronengelbe; es ist geruch- und geschmacklos, am Lichte färbt es sich grau. An viele unedle Metalle gibt es sowohl auf trockenem als auf nassem Wege das Chlor ab. Kochende Salpetersäure verwandelt es in Quecksilberchlorid und in salpetersaures Quecksilberoxyd. Siedendes Vitriolöl bildet daraus Quecksilberchlorid und schwefelsaures Quecksilberoxyd. Heisse Salzsäure zersetzt es in Sublimat, bei Gegenwart von Wasser ohne Abscheidung von Quecksilber, Chlorgas oder Chlorwasser verwandelt es gleichfalls in Quecksilberchlorid. Wird Calomel anhaltend mit Wasser gekocht, so geht etwas Quecksilberchlorid in Lösung. Alkalische Laugen scheiden aus dem Calomel Quecksilberoxydul ab, wenn sie damit zusammengerieben werden, mit trockenem Alkalien erhitzt, liefert das Calomel metallisches Quecksilber. In Alcohol und Aether ist dasselbe so wenig wie im Wasser, löslich.

Quecksilberjodür und Quecksilberjodid.

§. 332.

Das Quecksilberjodür ist ein grünes oder gelbgrünes Pulver, das sich am Lichte dunkler färbt, bei der Sublimation in regulinisches Quecksilber und ein jodreicherer, grüngelbes Sublimat zerfällt, sich in Ammoniak unvollkommen löst, mit den Jodüren der Alkalien in Quecksilberjodid und Metall zerlegt wird, jenes geht in Lösung, dieses bleibt als Rückstand, das Quecksilberjodür ist in Wasser kaum, in Weingeist gar nicht löslich.

Das Quecksilberjodid wird zuweilen als Malerfarbe benützt, es kommt in zwei Modificationen als rothes und gelbes Jodid vor. Das erstere ist entweder ein scharlachrothes Pulver oder bildet rothe quadratische Säulen, es schmilzt leicht zu einer bernsteingelben Flüssigkeit und behält auch nach dem Erkalten die gelbe Farbe, welche aber beim völligen Erkalten ruckweise in roth übergeht; eine geringe Erschütterung genügt, um diese Farbenumwandlung vollständig zu machen. Beim stärkeren Erhitzen sublimiren gleichfalls gelbe Krystalle, die durch geringfügige Veranlassungen wieder in die rothe Modification übergeführt werden.

Das Quecksilberjodid wird durch viele Metalle, ohne oder unter Mitwirkung von Wasser ganz oder zum Theil zersetzt, und das sich bildende Jodmetall tritt bisweilen mit dem unzersetzt gebliebenen Reste in Verbindung. Auch wässrige Alkalien zersetzen das Quecksilberjodid nicht vollständig, sondern unter Abscheidung von Quecksilberoxyd bildet sich eine lösliche Verbindung von Quecksilberjodid mit dem gebildeten Jodalkalimetall.

Im Wasser löst sich das Quecksilberjodid sehr wenig auf, dagegen in vielen wässrigen Säuren, insbesondere in Salz- und in Hydrojodsäure, ferner in vielen Ammoniaksalzen, im Chlorkalium und in Quecksilberchloridlösung. In Folge dieser Auflösbarkeit wird auch das Quecksilberchlorid durch Jodkalium nur unter bestimmten Umständen gefällt und der Niederschlag ist daher auch in beiden Fällungsmitteln wieder löslich. Chlorwasser macht Jod frei, und dadurch färbt sich zugesetzter Stärkekleister blau.

Das Bromquecksilber verhält sich den Chlorverbindungen desselben Metalls ganz ähnlich.

Cyanquecksilber.

§. 333.

Diese Quecksilberverbindung bildet vierseitige säulenförmige Krystalle, die am Lichte sich dunkler färben, im kalten Wasser und im Alcohol schwerer sich lösen als in heissem Wasser, bitter metallisch schmecken, beim Erhitzen anfangs verknistern, darauf schmelzen und ein brennbares Gas entwickeln, während eine braune Masse zurückbleibt, die aus Quecksilber und Paracyan besteht. Alkalien wirken selbst in der Siedhitze nicht zerlegend auf das Cyanquecksilber, mit Eisenfeile gekocht bildet sich Eisencyanür, Salzsäure entwickelt aus demselben Blausäure, Jod bildet Jodeyan und Quecksilberjodid. Mit vielen Haloid- und Sauerstoffsalzen bildet es Doppelverbindungen.

Schwefelquecksilber.

§. 334.

Das Schwefelquecksilber hat als Zinnober seine grösste Anwendung und wird sehr häufig mit anderen rothen Substanzen, mit Mennig, Chromroth u. dgl. verfälscht. Er kommt entweder als feines Pulver oder in compacten krystallinischen Massen vor, die dem rothen Präcipitat ähnlich sind. Beim Erhitzen färbt sich derselbe grünlich, dann schwarz, aber er nimmt beim Erkalten seine rothe Farbe wieder an; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefeliger Säure und Metall. Der Zinnober löst sich nur in Königswasser vollkommen auf, Eisen, Zinn und andere Metalle entziehen ihm beim Erhitzen den Schwefel und lassen das Quecksilber abdestilliren, dasselbe bewirken die ätz- und kohlen sauren Alkalien. In Wasser ist er unlöslich.

Weisser Präcipitat.

§. 335.

Syn. *Mercurius praecipitatus albus*. Quecksilberamid — Quecksilberchlorid.

Diese Verbindung zeigt je nach ihrer Darstellungsweise eine verschiedene Zusammensetzung und wird nach ihrem Verhalten in der Hitze in den sogenannten unschmelzbaren und in den schmelzbaren weissen Präcipitat unterschieden, jener enthält Quecksilberamid und Quecksilberchlorid, ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und in heissen Lösungen von Ammoniaksalzen, bildet beim Kochen mit Wasser Quecksilberoxyd, das sich auch bei der Behandlung mit Alkalien abscheidet. Der schmelzbare Präcipitat hat nie eine gleiche Zusammensetzung, meist enthält er neben den genannten Bestandtheilen noch Ammoniak in Verbindung mit Quecksilberchlorid, öfter auch mit Quecksilberoxyd. Auch dieser löst sich in Säuren und wird beim Kochen mit Wasser gleichfalls zersetzt.

Wirkungen des Quecksilbers und seiner Verbindungen auf den menschlichen Organismus.

§. 336.

Man kennt bisher weder die chemischen Veränderungen, welche die Mercurialien bei ihrer Berührung mit den Bestandtheilen des Organismus erzeugen, noch die Umwandlungen, welche dieselben innerhalb der Sphäre des organischen Processes selbst erleiden, mit jener Genauigkeit, welche bei einem so vielfach in Anwendung kommenden Arzneimittel und Gifte wünschenswerth wäre. Die vielfach constatirte Thatsache, dass die Quecksilberverbindungen, insbesondere der Sublimat und das salpetrigsaure Quecksilberoxydul zu den Eiweisskörpern und ihren Abkömmlingen eine so grosse chemische Affinität haben, dass dieselben als die empfindlichsten Reagentien auf die Albuminsubstanzen gebraucht werden, führt uns in der Erkenntniss ihrer Wirkungen ebensowenig weiter, als die Beobachtung, dass die Mercurialien durch die Contenta des

Magens, durch die Nahrungsmittel und durch viele andere organische Stoffe, z. B. Gummi, Oele u. dgl. zersetzt werden, wobei regulinisches Quecksilber als häufiges Zersetzungsproduct auftritt. Im Allgemeinen weiss man nur, dass die Wirkungen dieses Giftes desto intensiver sind, in je leichter auflösbarer Form sie dem Organismus dargeboten werden, und man hat sogar die Behauptung aufgestellt, dass die unlöslichen Mercurialpräparate bloss durch die Umwandlung in Sublimat ihre Wirksamkeit erlangen. Vom Calomel ist es bekannt, dass es bei der Temperatur des menschlichen Körpers in Berührung mit Chlornatrium oder Chlorkalium theilweise in Quecksilberchlorid übergeht und dass diese Umwandlung durch Salmiaklösungen noch mehr befördert werde.

§. 337.

Die Wirkungen der Mercurialien lassen sich in nähere — örtliche — und in entferntere — constitutionelle — unterscheiden.

Das regulinische Quecksilber scheint anfangs rein mechanisch an den Applicationsstellen zu wirken; bleibt es aber längere Zeit mit dem Organismus in Berührung, so beobachtet man alle Zufälle einer chronischen oder acut verlaufenden Vergiftung. Vielfältige Erfahrungen haben die Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe ausser allen Zweifel gestellt. Um nur eines neuer beobachteten Falles zu erwähnen, möge bemerkt werden, dass 43 kranke Personen, welche in Betten gepflegt wurden, die man 3 Wochen vor dem Gebrauche mit Quecksilberdämpfen behufs der Vertilgung der Wanzen imprägnirt hatte, von einem sehr heftigen Speichelfluss befallen wurden; häufig stellt sich in Folge der Einathmung dieser Dämpfe eine bald ulceröse, bald diptheritische Stomatitis ein. Brustkranke unterliegen vorzüglich leicht der schädlichen Wirkung.

Die örtlichen Wirkungen der Quecksilberpräparate variiren nach ihren chemischen Charakteren, alle wirken reizend auf die Applicationsstellen und rufen eine mehr minder ausgedehnte Entzündung hervor; das Quecksilberchlorid und Jodid, das Oxyd und die meisten Salze verhalten sich in etwas grösserer Gabe als Caustica.

Sobald die Mercurialien in die Blutmasse eintreten, was bei allen, ohne Ausnahme, nur in verschiedener Zeit und Menge erfolgt, kommen die constitutionellen Wirkungen zum Vorschein, sie äussern sich zunächst als katarrhalische Affection der Schleimhaut des Nahrungscanales, auf welche Speichelfluss und Entzündung der Partien der Mundhöhle und des Schlundes folgt und die zuweilen so bösartig wird, dass sie den Patienten durch brandige Zerstörung der genannten Theile dem Tode überliefert. Häufig gesellen sich zu den genannten Leiden noch Affectionen des Nervensystems, wandernde Schmerzen, convulsivisches Zittern der Extremitäten, Lähmungen, Respirationsbeschwerden, Hypochondrie u. s. w. Erholt sich der Kranke, so bleibt doch auf lange Zeit seine Constitution zerrüttet, häufiger geht derselbe an Erschöpfung zu Grunde.

§. 338.

Die constanteren Symptome, welche bei einer acut verlaufenden Mercurialvergiftung beobachtet werden, sind: metallischer Geschmack, brennende Hitze im Halse, heftige Schmerzen im Schlunde und insbesondere im Magen, Koliken, Erbrechen und Durchfall, wobei meist mit Blut vermischte Massen entleert werden; Herzpalpitationen, Respirationsbeschwerden, Ohnmachten, Zittern der Extremitäten, Convulsionen, verminderte oder unterdrückte Harnsecretion, der Körper ist mit kaltem

schweisse überdeckt. Tritt der Tod nicht kurze Zeit nach der Vergiftung ein, so kommen, indem die Symptome der acuten Vergiftung, die das Bild der intensivsten Gastroenteritis zusammensetzen, zurüctreten, die constitutionellen Wirkungen zum Vorschein: Stomatitis und Speichelfluss, Gliederzittern, Lähmung, Zehrfieber, endlich schliesst der Tod die trostlose Scene. Bei Cyanquecksilber beobachtet man häufig weniger die örtlichen Wirkungen, da die allgemeinen Symptome sich viel rascher entwickeln. Oft sind jene fast Null, und keine oder nur unbedeutende Gewebsveränderungen sind an der Applicationsstelle zu beobachten. Der Tod tritt gewöhnlich in Folge der Paralyse des Herzens und der respiratorischen Muskeln ein.

§. 339.

Aus dem Leichenbefunde lässt sich eine Quecksilbervergiftung nicht diagnosticiren. Die Organe der Mund- und die Rachenhöhle trifft man häufig in den verschiedensten Stadien der Entzündung und Ulceration. Der Oesophagus ist meist weisslich gefärbt, und besonders in jenen Fällen brandig zerstört, wo der Sublimat durch die eintretende krampfhaftige Zusammenschnürung des Schlundes nicht bis in den Magen gelangen kann. Der Magen zeigt alle Erscheinungen der Entzündung, er ist an vielen Stellen ecchymosirt und mit Erosionen überdeckt, häufig findet man stellenweise croupöse Exsudate. Die Gefässe sind von dunkelschwarzem Blute injicirt. Die dünnen Gedärme sind wenig verändert, dagegen befindet sich der Mastdarm im Zustande der Hyperämie oder Inflammation, im Netze trifft man viele Suggillationen. Auch die Mucosa der Respirationsschleimhaut ist hyperämisch, die zartere Bronchialverästlung mit blutiger Flüssigkeit erfüllt, das Endocardium öfters ecchymosirt, die Nieren stark injicirt.

§. 340.

Dass die Quecksilberpräparate resorbirt werden, sie mögen in welcher Form, innerlich oder endermatisch in Anwendung kommen, ist durch die constitutionellen Wirkungen, welche sie entfalten, dargethan; man hat wiederholt bei Inunctionscuren und bei Einathmung von Quecksilberdämpfen nicht bloss Zittern der Gliedmassen und Paralyse, sondern auch Salivation beobachtet. Weniger entschieden ist die Frage, ob und auf welchen Wegen die Mercurialien excernirt werden, und in welcher Form sie im Organismus zurückbleiben. Der Sublimat lässt sich im Harn wieder nachweisen, auch im Speichel hat man ihn gefunden; und liegen den Beobachtungen keine Täuschungen zu Grunde, so muss er auch durch die Haut excernirt werden, denn man erzählt, dass Kranke, welche Sublimat genommen, goldene Gegenstände durch Bestreichen mit den Fingern zu amalgamiren vermochten.

Für die Ablagerung der Quecksilberpräparate in den organischen Geweben sprechen dagegen gleichfalls zahlreiche Beobachtungen. In dem pathologisch-anatomischen Institute zu Wien hat man in früherer Zeit, wo die Mercurialcuren im Schwunge waren, wiederholt bei der Präparation syphilitischer Knochen Quecksilberkügelchen gefunden. Wenn dagegen viele Aerzte kein Quecksilber im Blute u. s. w. darzustellen vermochten, so dürfte der Grund des negativen Resultates wahrscheinlicher in der schlechten analytischen Methode und in der Ungeübtheit des Chemikers gelegen sein.

§. 341.

In forensischer Beziehung kann es wichtig werden, zu entscheiden, ob das im Darmcanal gefundene Gift als solches in denselben gelangte oder ob es erst in dieser Form umgewandelt wurde. Alle Mercurialien können sich durch die Darmgase theil-

weise in Schwefelquecksilber verwandeln; ist die Menge des Schwefelwasserstoffes bedeutender, so ist es nicht unmöglich, dass diese Umwandlung eine totale wird. Eine Reduction der Mercurialien zu regulinischem Quecksilber innerhalb des Darmcanals kann theoretisch nur dann zugegeben werden, wenn ermittelt ist, dass gleichzeitig in den Magen Substanzen gelangten, die reducirende Eigenschaften besitzen. Die gewöhnlichen Contents des Magens und Darmcanals haben dieselben unter den gewöhnlichen Umständen nicht. Sie sind allerdings im Stande, zersetzend auf die Quecksilberverbindungen zu wirken, so dass es in den meisten Fällen schwer hält, aus der Analyse den Beweis zu liefern, dass die dargereicherte Verbindung mit der ausgemittelten identisch sei, aber bis zur Reduction zu Metall kommt es dabei gewöhnlich nicht; nur das Quecksilberoxydul und dessen Salze zerfallen leicht in Metall und Oxyd und werden durch viele organische Verbindungen, z. B. durch ätherische Oele zersetzt, auch Zucker bewirkt bei denselben die Reduction, aber erst in höherer Temperatur, als die des Nahrungscanals ist. Der rothe Präcipitat wird selbst in heerdigten Leichen 4 Monate nach erfolgtem Tode noch als solcher im Darmcanal gefunden, von metallischem Quecksilber aber keine Spur beobachtet.

Findet man also metallisches Quecksilber im Magen oder Darmcanal, ohne zugleich solche Stoffe anzutreffen, welche reducirend auf Quecksilberverbindungen wirken, z. B. Eisenoxydulsalze oder Metalle, so ist die Präsumption viel grösser, dass dasselbe, als solches vielleicht mit Zucker, Gummi, Fett u. dgl. verrieben in denselben gelangte, als dass es erst aus seinen Verbindungen abgeschieden wurde. Indess muss man sich auch hierbei, wie bei allen Erfahrungsgegenständen, hüten, ein apodiktisch behandelndes oder verneinendes Gutachten abzugeben.

§. 343.

Ueber die Dosis, welche hinreichend ist, den Tod durch acute Vergiftung zu verursachen, lässt sich nichts Bestimmtes festsetzen. Man vergesse nicht, dass die meisten käuflichen Mercurialpräparate unrein sind, dass z. B. die giftigere Wirkung des Calomels durch einen Gehalt an Sublimat, die des Quecksilberoxyds durch noch gebundene Salpetersäure etc. gesteigert werden könne.

Die meisten tödtlich ablaufenden Vergiftungsfälle sind vom Sublimat bekannt.

Auf eine Drachme (oder etwelche Gran mehr, weniger) Sublimat, sah man den Tod nach 4, 5 und 7 Tagen eintreten, wiewohl Gegenmittel gereicht und in dem einen Falle der grössere Theil des Giftes sogleich ausgespuckt wurde. 3 Drachmen desselben tödteten einen 17jährigen Jüngling am 6. Tage, auf 2 Drachmen Sublimat erfolgte der Tod nach 3 Tagen.

Ein Fläschchen voll einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die zum Aetzen bestimmt war, tödtete das eine Kind in wenigen Stunden, das andere, welches gleichfalls mitgetrunken hatte, wurde noch gerettet.

2 Gran Cyanquecksilber sind hinreichend kleine Hunde zu tödten; 23.5 Gran tödteten einen Menschen am 9. Tage.

Ueber die giftigen Wirkungen des Calomel liegen die sich widersprechendsten Beobachtungen vor. Es war zu einer Zeit Mode, Typhuskranken mit Scrupeldosen Calomel zu behandeln. Cholerakranken gab man 2 Drachmen dieses Mittels *pro dosi* und liess sie alle 1—2 Stunden noch eine Drachme nehmen, so dass manche Kranke 20—30 Drachmen verzehrten. Auf 3 Drachmen Calomel sah Christison bloss einen einzigen Stuhlgang und weiter keine Wirkungen erfolgen. Dagegen sah man auf ein Klystier von Calomel, dem bald darauf eines von Kochsalzlösung folgte, den Tod eintreten; an 15 Gran ging ein Knabe zu Grunde, 6 Gran veranlassten bei einem 14jährigen Knaben Ulce-

tion der Mundhöhle, die durch den Uebergang in Brand tödtlich endete. 20 Gran *mercurialien* behandelt wurde und später wieder 32 Gran Calomel innerhalb 5 Tagen *rdinirt* erhielt, starb an brandiger Zerstörung der Mundhöhle; auch ein 4jähriger an *hydrocephalus* leidender Knabe erlag derselben Zerstörung nach dem äusserlichen ebrauche von 2 Drachmen *Unguentum cinereum* und einer Drachme Calomel. 15 Gran laue Pillen, die regulinisches Quecksilber enthielten, verursachten gleichfalls einen idtlich endenden Speichelfluss.

Die ersten Symptome bei Sublimatvergiftungen können schon nach 5 Minuten intreten. Der Tod pflegt nach 20—30 Stunden oder nach mehreren Tagen zu erfolgen; häufig tödten die Nachkrankheiten, wenn der Vergiftete der ersten Wirkung des aftes entging.

§. 348.

Es ist wohl von der Erfindungsgabe der Aerzte nicht anders zu erwarten, als dass ie, so wie für alle anderen Gifte, auch für die Quecksilberpräparate eine Menge Gegenmittel in Bereitschaft haben, demungeachtet werden zuverlässig wirksame noch mmer vermisst. Buckler rühmt das Goldpulver, Bertrand die Kohle, Bouchardat und Sandras Eisenfeile, Taddei den Kleber und nach ihm preist nan gegenwärtig das Eiweiss als das wirksamste Antidot an. In den meisten tödtlich endenden oben angeführten acuten Vergiftungen wurden eiweissartige Stoffe als Gegenmittel gebraucht; der eine Vergiftete musste 24 Eier und 2 Mass Milch verbrauchen; es war umsonst. Hielte man sich bei Beurtheilung der Wirksamkeit der Gegenmittel mehr an die Mahnungen des nüchternen Verstandes als an halb erkannte chemische Reactionen, es wäre unmöglich, an offenbaren Irrthümern festzuhalten. Weil Sublimatlösungen durch die Eiweisskörper gefällt werden, müssen sie Gegenmittel sein! Es ist den Empfehlern solcher Mittel ganz entgangen, dass diese Niederschläge im Ueberschusse beider Fällungsmittel sich wieder lösen, dass es bei Vergiftungen dem Zufall überlassen bleibe, die Menge des Antidots so zu treffen, dass sie gerade hinreicht, das Gift zu neutralisiren; dass aber auch damit nichts gewonnen sei, weil in der parenchymatösen Flüssigkeit aller Organe und auch im Magen und Darminhalte so viele Eiweisssubstanzen sich finden, um den gebildeten Niederschlag rasch wieder zu lösen und resorbirbar zu machen. Wäre es bei der Menge der eiweissartigen Stoffe, die in allen Theilen des menschlichen Organismus sich finden, möglich, dass die Quecksilberpräparate und insbesondere der Sublimat giftig wirken könnten, wenn dessen Verbindung mit Eiweiss eine unschädliche wäre? Jedenfalls wirkt das von Miahle empfohlene Schwefeleisen zuverlässiger, wenn es auf nassem Wege dargestellt und im Zustande feiner Vertheilung geboten wird, indem sich zwei unwirksame Verbindungen, Schwefelquecksilber und Chloreisen bilden. Weniger eignen sich zu demselben Zwecke die Schwefelverbindungen der Alkalien, weil sie selbst gefährliche Gifte sind und in denselben das Schwefelquecksilber löslich ist, ebensowenig der für sich giftige Schwefelwasserstoff. Zuckerwasser, Decocte von Leinsamen, Reiss, Eibisch u. dgl. können höchstens verdünnend und die örtliche Irritation mässigend wirken. Nutzlos ist ein Chinaabsud. Absolut schädlich ist das von Pomet empfohlene Zinnchlorür bei Sublimatvergiftungen, denn das Antidot ist kein viel schwächeres corrosives Gift als jeues, das dadurch unschädlich gemacht werden soll. Um das Quecksilber aus den Organen zu entfernen, hat man Jodkaliu m empfohlen.

Chemische Ausmittlung bei Quecksilbervergiftungen.

§. 344.

Soll durch die chemische Analyse der Beweis einer Quecksilbervergiftung geliefert werden, so ist eben so grosse Umsicht bei der Wahl der Untersuchungsmethode als Fertigkeit in analytischen Arbeiten erforderlich. Die Fälle sind nicht selten, wo bei anerkannten Mercurialvergiftungen der Chemiker kein Gift aufzufinden vermochte; der Grund hierfür liegt nicht in der Unzulänglichkeit der chemischen Analyse, sondern in der schlechten Ausführung einer sonst guten Methode. Es muss daher schon von vorn herein jedes Verfahren als tadelnswerth und verwerflich bezeichnet werden, bei welchem die Untersuchungsobjecte in offenen Gefässen bei Zutritt der Luft einer höheren Temperatur unterworfen werden. Da Sublimat die häufigst vorkommende Verbindung ist, welche unter Umständen sogar aus den übrigen Quecksilberverbindungen entstehen kann, dieselbe aber mit den Dämpfen seines Lösungsmittels sich leicht verflüchtigt, so wird man wohl den Grund dieser Bemerkung erkennen.

Es ist ferner wichtig zu wissen, dass durch die Gegenwart mancher organischer Substanzen das Verhalten der Quecksilberlösungen gegen die früher angeführten Reagentien sehr verändert wird. So z. B. verhindern Zucker und nicht flüchtige organische Säuren die vollständige Fällung des Quecksilberoxyds durch Aetz- oder kohlensaure Alkalien; zugleich bemerkt man nach einiger Zeit, besonders wenn das Alkali bei der Siedhitze auf die Substanz einwirkte, die Abscheidung von regulinischem Quecksilber. Oefter erleidet unter den gleichen Umständen selbst der Sublimat diese Reduction, und manche organische gefärbte Flüssigkeiten zersetzen beim Kochen die in ihnen gelösten Quecksilberverbindungen, indem sich Oxydul und Metall ausscheidet. Selbst die Ausscheidung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium kann in manchen Fällen durch organische Substanzen verhindert werden.

Bei der Leichtigkeit, womit sich die Mercurialien zersetzen und bei ihrer Geneigtheit, mit den Elementarbestandtheilen des Organismus sich zu vereinigen, hält es also häufig schwer, die Quecksilberverbindung, welche zur Vergiftung gedient hat, als solche darzustellen; oft muss man sich damit begnügen, deren Bestandtheile oder den einen — das Quecksilber nachgewiesen zu haben.

§. 345.

Sind Flüssigkeiten auf Quecksilber zu prüfen, so sucht man zuerst auszumitteln, ob dieselben organische Substanzen aufgelöst enthalten. Man verdampft daher eine Probe und glüht den Rückstand, um zu sehen, ob Kohle sich abscheide; ist dieses der Fall, so oxydirt man die Flüssigkeit durch Einleiten von Chlorgas, oder durch Zersetzung von Salzsäure und chloresurem Kali, und leitet dann, wenn alles überschüssige Chlor entwichen ist, gewaschenes Schwefelwasserstoffgas einige Stunden lang in die filtrirte Lösung. Das herausgefallene Schwefelquecksilber wird gewaschen, getrocknet, mit trockener Soda inuig gemengt und in einem Glasröhrchen, das an dem einen Ende zugeschmolzen ist, geglüht; man erhält an der kälteren Stelle des Röhrchens Quecksilberkügelchen.

Häufiger als dieser eben so zuverlässigen als empfindlichen Methode bedient man sich zur Ausmittlung von Quecksilber in organischen Flüssigkeiten eines blanken Kupferbleches, das man in die Auflösung stellt; die Flüssigkeit soll für diesen Versuch

neutral, wenigstens nicht stark sauer reagiren. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, wenn auch nur kleine Spuren von Quecksilber in der Lösung vorhanden sind, mit einem grauen Ueberzug, der mit Papier gerieben eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die beim Erhitzen wieder verschwindet. Aber bei geringen Spuren von Quecksilber wird die Versilberung so undeutlich, dass man sie nicht mehr mit aller Zuverlässigkeit erkennen kann, und selbst die stellenweise Erhitzung des Kupfers macht nicht immer die versilberten Stellen auffallender sichtbar. Diese Methode steht daher der vorigen jedenfalls an Genauigkeit nach.

Anstatt durch Kupfer das Quecksilber aus seinen Lösungen zu fällen, wird sehr oft die *Smithson'sche Säule* dazu benützt. Sie besteht aus einem Streifen von einem Goldblech, um das man einen dünnen Streifen von Stanniol spiralförmig aufwickelt, dass das Gold vom Zinn nicht völlig verdeckt wird, die Flüssigkeit säuert man mit etwas Salzsäure an, darauf taucht man die Säule in dieselbe. Da im Handel zuweilen quecksilberhaltiges Stanniol vorkommt, so muss man dasselbe vorerst durch Glühen im Glasröhrchen auf seine Reinheit prüfen. Nach einigen Stunden, bei grösserer Menge von Quecksilber noch früher, bedeckt sich das Gold mit einem weissen Amalgam; um darin den Mercur nachzuweisen, bringt man das Blättchen in eine enge Epruvette und erhitzt es; die Quecksilberkügelchen werden bald an den Glaswänden sichtbar, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht hat, die Röhre am entgegengesetzten Ende in eine längere feine Spitze auszuziehen, um in diese durch allmähliges Erhitzen das abgeschiedene Metall zu treiben. Aus der weissen Färbung allein darf man durchaus nicht auf die Anwesenheit von Quecksilber schliessen, da sich mit der Zeit etwas Zinn auflöst, das sich wieder reducirt und das Gold dann weiss färbt; wird dieses erhitzt, so kann es sogar zuweilen geschehen, dass das Gold wieder seine gelbe Farbe annimmt. Es ist daher, wenn man schon diese Säule gebrauchen will, vortheilhafter, statt des Zinnes einen Eisendraht zu wählen, denn in diesem Falle kann nur das Quecksilber das Gold weiss färben. Immer suche man Quecksilberkügelchen zu erhalten.

Dieses Verfahren ist aber bei weitem nicht so empfindlich, dass es für alle Fälle genüge, es wird weder alles Quecksilber dadurch ausgefällt, noch die kleinste Spur sicher entdeckt. Selbst wenn sich das Gold vollkommen gebleicht hat, gelingt es nicht immer, in der Glasröhre Quecksilberkügelchen zu erhalten, es hört ferner die Reduction fast ganz auf, wenn das Goldblättchen bereits mit Quecksilber überzogen ist, und endlich vermag die kleine galvanische Kette, wenn sie nicht sehr lange in der Flüssigkeit blieb, auch nicht alles Quecksilber aus einer grösseren Flüssigkeitsmenge anzufällen. Daher ist es jedenfalls, wenn man schon diese Methode in Anwendung bringen will, sicherer, eine Gold- und eine Platinplatte in die Flüssigkeit zu bringen und diese mit einer galvanischen Säule zu verbinden, so dass der positive Pol zum Platin, der negative zum Golde geht, an welchem sich das Quecksilber dann leichter und vollständiger absetzt.

§. 346.

Sind die erbrochenen oder durch den Stuhl entleerten Massen, der Magen und Darmcanal mit seinem Inhalte oder die verschiedenen Organe auf die Gegenwart von bestimmten Quecksilberpräparaten zu untersuchen, so kann man die unlöslichen Verbindungen durch Schlämmen von den beigemengten Substanzen zu trennen und die löslichen durch Digestion des Untersuchungsobjectes mit den passendsten Lösungsmitteln zu isoliren versuchen. Wiewohl der Sublimat durch die Speisen oder manche Getränke, ferner auch durch die Gewebe und einzelne Bestandtheile der Magen-

oder Darmflüssigkeit eine Zersetzung erleidet, so bleibt doch meistens eine gewisse Menge Sublimat im löslichen Zustande, und kann mit Wasser, Alcohol oder Aether ausgezogen werden.

Diese Behandlung der Substanzen mit Lösungsmitteln muss immer der eigentlichen Untersuchung vorangehen, weil es in vielen Fällen wichtig werden kann, den bestimmten Beweis zu liefern, dass eine lösliche Quecksilberverbindung, und welche vorhanden sei.

Um also den Sublimat als solchen darzustellen, ist es am zweckmässigsten, die Untersuchungsobjecte mit einer solchen Menge Aether zu schütteln, dass sich, im Falle dieselben breiartig oder gar flüssig waren, zwei deutliche Schichten absetzen. Mittheilt eines Trichters, dessen Abflussrohr mit dem Finger verschlossen wird, sucht man die beiden Flüssigkeitsschichten von einander zu trennen, die ätherische Lösung lässt man in einer flachen Schale langsam verdunsten, man erhält den etwa gelösten Sublimat krystallisirt im Rückstande. Wenn gleich der Aether nicht alles Quecksilberchlorid der wässerigen Lösung entzieht, so erhält man doch so viel, dass man erkennen kann, ob wirklich Quecksilberchlorid in derselben enthalten war. Nur der Versuch mit Aether kann hierbei entscheidend betrachtet werden, die Extraction der Substanzen mit Weingeist oder Wasser (dem man zur leichteren Löslichkeit des Sublimats öfters Kochsalz zusetzt) ist weniger beweisend, weil in diese Flüssigkeiten auch Chlormetalle mit übergehen, von welchen der Sublimat weniger leicht zu trennen ist, oder in welchen er sich erst durch Umsetzung der Bestandtheile bilden kann. Es ist bereits angeführt, dass durch die Chlorverbindungen der Alkalien, und insbesondere durch Salmiak das Calomel in Sublimat verwandelt werden könne. Kocht man also calomelhaltige organische Stoffe, in welchen die genannten Chlorverbindungen selten fehlen, so kann man sehr leicht Sublimat dort finden, wo keiner gegeben wurde.

§. 247.

Mit der Bereitung und Untersuchung des wässerigen oder ätherischen Extractes kann aber die Aufgabe noch nicht als gelöst betrachtet werden, denn es fehlt die Gewissheit, dass alles Gift in Lösung übergang, im Gegentheile ist zu erwarten, dass der grössere Theil desselben von den festen Substanzen zurückgehalten werde. Um aus diesen das Quecksilber abzuscheiden, ist ein besonderes Verfahren nöthig, welches vor allem dahin zielt, das Gift durch Zersetzung der beigemengten organischen Substanzen seinen Reagentien zugänglich zu machen.

Man hat dafür verschiedene Methoden empfohlen. Flandin und Danger haben auch hier den beneidenslosen Ruhm, dem schlechtesten Verfahren das Wort geredet zu haben. Sie lassen die organischen Stoffe bei einer Temperatur von 100° mit der Hälfte ihres Gewichtes Vitriolöl ungefähr 2 Stunden lang verkohlen, darauf setzen sie in die erkaltete schwarze flüssige Masse Chlorcalcium unter immerwährendem Umrühren zu, bis sich die Masse verdichtet und weiss wird, endlich fügen sie Wasser zu, filtriren, und waschen den Rückstand mit alcoholhaltigem Wasser. Die Filtrate werden durch Eindampfen concentrirt, und darauf auf galvanischem Wege das Quecksilber abgeschieden. Bei einem solchen Verfahren wird man immer nur den kleinsten Theil des Giftes finden, das in der Substanz enthalten ist; erinnert man sich darauf, dass sich der Sublimat schon beim Abdampfen seiner Lösungsmittel verflüchtigt, das Vitriolöl aber diese Verflüchtigung nicht hindert, ferner dass bei der Verkohlung der Masse wohl auch eine Reduction zu metallischem Quecksilber erfolgen könne, welches sich weder in der Schwefelsäure bei 100°, noch in der frei werdenden Sal-

äure wieder auflöst, so wird man wohl zaudern, nach dieser Methode seine Untersuchung vorzunehmen.

Die Zerstörung der organischen Substanz mit heisser Salzsäure, und darauf durch Einleiten von Chlorgas kann gleichfalls nicht von allen Mängeln freigesprochen werden. Das Chlorgas vermag selbst nach sehr langer Einwirkung die organischen Stoffe nicht vollständig zu zersetzen; immer bleibt eine gelbliche, ölarartige Substanz, welche die Präcipitation des Quecksilbers hindert, es mag dieselbe auf chemischem oder auf galvanischem Wege versucht werden.

Nach einer andern Methode soll man sich zuerst durch einen kleinen Vorversuch überzeugen, ob eine lösliche Quecksilberverbindung zugegen sei. Man koche daher das Untersuchungsobject mit Wasser aus, und setze zu einer abfiltrirten Probe Zinnchlorür; entsteht dadurch eine graue Färbung oder ein ähnlich beschaffener Niederschlag, so versetze man die ganze Lösung mit Aether, schüttle und trenne nach einiger Zeit die ätherische Schichte von der wässerigen, man erhält beim Verdunsten der ersteren Sublimatkrystalle.

Hatte der Vorversuch durch die Farbenänderung oder durch einen grauen Niederschlag die Gegenwart von Quecksilber in der Lösung angezeigt, so wird die ganze Flüssigkeit so lange mit Zinnchlorür versetzt, als noch eine Fällung erfolgt, der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und mit Kalilauge gekocht, es scheidet sich das metallische Quecksilber dabei besser aus, man wäscht und sublimirt es.

Dieses Verfahren ist aber aus dem doppelten Grunde unzuverlässig, weil erstens nicht alle Quecksilberverbindungen in die wässerige Lösung übergehen, manche derselben sogar durch das Kochen mit organischen Stoffen unlöslich abgeschieden und zersetzt werden können; zweitens aber hat man beim Gebrauche des Zinnchlorürs nie die volle Gewissheit, ob durch dasselbe wirklich alles in der Lösung vorhandene Quecksilber gefällt werde, da die Verbindungen des Quecksilbers mit den Eiweisskörpern und den organischen Geweben überhaupt zu wenig nach ihren Eigenschaften und Verhältnissen gekannt sind, als dass man mit aller Gewissheit sich von der Fällbarkeit derselben durch Zinnchlorür überzeugt halten dürfte.

Orfila trennt die flüssigen von den festen Theilen des Untersuchungsobjectes, und unterwirft beide derselben Behandlung. Die flüssigen Stoffe werden 2 Minuten lang in einer Porzellanschale gekocht, die etwa abgeschiedenen Coagula zu den festen Substanzen gegeben, die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und filtrirt; aus der Lösung sucht er durch Kupferstäbchen das Quecksilber zu fällen, haben sich dieselben nach einer oder mehreren Stunden mit Quecksilber beschlagen, so legt er sie einige Minuten lang in Ammoniak, um das etwa gebildete Kupferoxyd und Chlorid zu entfernen, trocknet sie mit Löschpapier und trennt durch Destillation in einer langen Glasröhre das Quecksilber vom Kupfer. Hätte dieser Versuch kein positives Resultat geliefert, so dampft er die Flüssigkeit in einer Schale im Sandbade zur Trockene ab, versetzt sie darauf mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure, und unterwirft sie in einem Destillirapparate, wozu der pag. 77, Fig. 10 abgebildete dienen kann, der Destillation so lange, bis die Substanz in eine trockene Kohle verwandelt ist, und sich schweflige Säure entwickelt. Das Quecksilber wird darauf im Destillat und in der Kohle aufgesucht. Jenes wird durch Einleiten von Chlorgas, nachdem es einige Minuten mit Königswasser gekocht hat, von den mit verflüchtigten organischen Stoffen vollkommen gereinigt, darauf eingedampft und beobachtet, ob nicht Krystalle anschiessen, findet dieses nicht statt, so dampft man nahe zur Trockene ab, und theilt den Rest in zwei un-

gleiche Theile, der kleinere wird in Wasser gelöst und mit Kupferstäben in Berührung gebracht, der grössere wird mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung durch Verdunsten zum Krystallisiren gebracht.

Die rückständige Kohle wird gleichfalls mit Königswasser ausgezogen, die verdunstete Lösung auf dieselbe Weise wie das Destillat behandelt.

Die festen Substanzen werden im Destillirapparate mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt, die Zersetzungsproducte wie oben behandelt. Diese Operation nimmt Orfila nur dann vor, wenn die Untersuchung der flüssigen Theile kein Ergebniss lieferte.

Dieses Verfahren zeichnet sich vor allen anderen vortheilhaft aus. Tadelnswürdig wäre bloss das Abdampfen der salzsauren Lösungen in offenen Schalen auf dem Sandbade, wo die Temperatur so leicht höher steigen kann, ferner die Fällung des Quecksilbers durch Kupferstäbe statt durch das viel empfindlichere Schwefelwasserstoffgas.

§. 348.

Nach allem bisher Angegebenen lässt sich das beste Verfahren für die Analyse fester Substanzen (von den flüssigen war bereits oben die Rede) von selbst finden.

Man gebe das Untersuchungsobject in die tubulirte Retorte des Destillirapparates Fig. 10, pag. 77, setze darauf den dritten oder vierten Theil des Gewichtes kohlen-saures Natron und dann so viel Wasser hinzu, dass das Ganze einen dicken Brei bilde. Man erhitzt anfangs gelinde, dann zum Kochen, und sammle das Destillat sorgfältig auf. Ist die Masse trocken geworden, so prüfe man die bisher erhaltene abdestillirte Flüssigkeit, ob sie Quecksilber enthalte, mittelst Schwefelwasserstoff; ist diess der Fall, so stelle man dieselbe zur weiteren Untersuchung bei Seite, wenn nicht, wird sie weggegossen, und darauf die Zersetzung der Substanz durch stärkeres Feuer bis zum Rothglühen des Retortenbodens fortgeführt; man sehe sich dabei vor, dass die Masse nicht überschäume, und dass durch die ungleiche Hitze nicht etwa der kältere Theil des Retortenhalbes abgesprengt werde, es ist darum gut, den obern Theil der Retorte, besonders gegen den Hals zu, mit einem Schutzblech zu bedecken. Ist die Masse verkohlt, so lasse man erkalten und sprengte darauf den Retortenhalbs dicht an der Wölbung mit einer Sprengkohle ab, um das zähe empyreumatische Oel und die demselben anhängenden Quecksilberkügelchen besser trennen zu können. Man stellt zu dem Behufe die abgesprengten Theile des Retortenhalbes in ein passendes Gefäss, digerirt sie mit Salzsäure unter Zusatz von chloresurem Kali, um aus der so bereiteten Lösung darauf das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Auch das empyreumatische Oel der Vorlage muss durch Salpetersäure oder durch chloresures Kali oxydirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um das etwa verflüchtigte Quecksilber zu gewinnen. War die Hitze hinreichend stark, so ist der Rückstand vollkommen frei von Quecksilber. Verlust und Täuschung kann bei diesem Verfahren nicht Statt finden, wenn der Schwefelniederschlag durch Glühen mit Soda reducirt, und dadurch metallisches Quecksilber dargestellt wird. Das Erhitzen kann bei kleineren Quantitäten auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, bei grösseren Mengen im Sandbade durch Kohlenfeuer geschehen.

§. 349.

Es ist bekannt, dass die Mercurialien, insbesondere der Sublimat, die Verwesung und Fäulnisa organischer Stoffe verzögern oder aufheben, wenn

ie anders in entsprechender Menge vorhanden sind. In exhumirten Leichen lässt sich das Quecksilber auf dieselbe Weise auffinden, wie früher angegeben, und unter gewöhnlichen Umständen wird man das Gift selbst noch nach Jahren in der Leiche nachzuweisen vermögen. Gewagt aber dürfte der Schluss sein, aus den verschiedenen Graden der Fäulniss, in welchen man den Cadaver getroffen hat, eine Präsumption für die Wahrscheinlichkeit einer Vergiftung zu stellen, wenn die Analyse kein Gift nachzuweisen vermochte. Unsere Detailkenntniss über die Fäulnissproceß ist bisher zu beschränkt, als dass sie bei forensischen Untersuchungen zur Entscheidung zweifelhafter Fragen benützt werden könnten.

Ohne weiterer Erklärung wird es sich wohl begreifen lassen, dass die Form, in welcher das Quecksilber im faulen Cadaver gefunden wird, nicht immer diejenige ist, in welcher es als Gift während dem Leben gereicht wurde.

§. 350.

Sehr ungenügend kann der Beweis für eine Quecksilbervergiftung aus der chemischen Analyse werden, wenn durch Erhebungen constatirt ist, dass das vergiftete Individuum einer Mercurialcur unterworfen wurde. Ueber die Ausscheidung des Quecksilbers aus der Sphäre des Organismus sind noch zu wenig zuverlässige Beobachtungen und Untersuchungen angestellt, ja nach den bisherigen Erfahrungen ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Quecksilberpräparate lange Zeit im Organismus zurückgehalten werden. Wo findet unter solchen Umständen der Chemiker einen Halt, um aus den Resultaten seiner Analyse wahrheitstreue Schlüsse zu ziehen? Während bei den meisten übrigen Vergiftungen in zweifelhaften Fällen die Untersuchung der sogenannten zweiten Wege und der einzelnen Organe des Körpers von der grössten Wichtigkeit ist, wird diese bei Quecksilbervergiftungen in solchen Fällen werthlos. Auch die Untersuchung des Harns und der anderen Secrete kann keine besondere Auskunft geben. So lange Mercurialien im Körper sind, können sie auch excernirt werden, es fehlt also an einem Criterium, ob das in demselben gefundene Gift von der gegenwärtig etwa vorgefallenen Vergiftung, oder von einer früheren Quecksilbercur abstamme.

Es kann daher nur die Untersuchung des Magens und Darminhalts, und höchstens noch die seiner Wände ein brauchbares Ergebniss liefern, aber in diesem Falle wird es nöthig werden, eine quantitative Bestimmung des aufgefundenen Quecksilbers vorzunehmen, damit aus den gewonnenen Zahlenverhältnissen die Wahrscheinlichkeitsgründe für oder gegen eine Vergiftung besser erwogen werden können.

§. 351.

Um eine quantitative Bestimmung des Quecksilbers auszuführen, hat man das Untersuchungsobject auf die oben angegebene Weise mit kohlen-saurem Natron der Destillation zu unterwerfen, das empyreumatische Oel, welches sich im Retortenhalse ansetzt, sammt der Flüssigkeit in der Vorlage mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu oxydiren, und nachdem bei sehr gelinder Wärme alles freie Chlor entwichen ist, die Flüssigkeit mit einer vollkommen klaren concentrirten Auflösung von Zinnchlorür zu versetzen; man koche das Gemenge wenige Minuten, bedecke das Gefäss und lasse erkalten, das reducirte Quecksilber scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab, der bei längerem Kochen sich zu grösseren Kügelchen vereinigt. Nach dem vollständigen Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit von dem Quecksilber vorsichtig ab, wäscht dasselbe anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, bis es von allen

Beimengungen frei ist, und trocknet es endlich anfangs mit weissem reinem Löschpapier, dann unter einer Glasglocke, unter welcher sich eine wasserbegierige Substanz — Schwefelsäure oder Chlorcalcium — befindet.

Will sich der schwarze Niederschlag wegen beigemengtem Fett nicht zu Kügelchen sammeln, so kann er, wenn er mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen wurde, mit etwas Kalilauge digerirt, und dann neuerdings mit Wasser gewaschen werden. Das Kali nimmt das Fett auf, welches die kleinen Kügelchen einhüllte, und dadurch ihr Zusammenfließen verhinderte. Die Menge des erhaltenen Metalls wird durch Wägung bestimmt.

Statt die Fällung des Quecksilbers mit Zinnchlorür zu bewirken, kann man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff fällen, das Einleiten des Gases muss längere Zeit andauern, um der vollständigen Fällung gewiss zu sein. Der Niederschlag von Schwefelquecksilber könnte etwas gefällten Schwefel und wenig fettartige Substanz enthalten, es ist daher vortheilhaft, denselben auf einem gewogenen Filter zu sammeln, und anfangs mit Ammoniak, dann mit reinem Schwefelammonium zu digeriren, endlich mit Wasser zu waschen, ersteres löst die Beimengungen ohne Schwefelquecksilber aufzunehmen. Das Resultat ist für den eigentlichen Zweck der Untersuchung hinreichend genau. Aus der Menge des Schwefelquecksilbers berechnet man die Quantität des Metalls, nach der Proportion: Das Atomgewicht des Schwefelquecksilbers (116) verhält sich zum Atomgewicht des Quecksilbers (100) wie die gefundene Menge Schwefelquecksilber zu x.

§. 352.

Wäre die Frage zu entscheiden, ob das Gift erst in böser Absicht nach dem Tode in die Leiche gekommen sei, so sind weit mehr die beobachteten Symptome während des Lebens und die pathologischen Veränderungen an der Leiche, endlich der Fundort des Giftes geeignet hierüber Aufschlüsse zu geben, als die chemische Untersuchung.

Kommt das Gift sehr kurze Zeit nach dem Tode mit den Organen in Berührung, so können noch Veränderungen beobachtet werden, welche denen gleichen, die am Lebenden nach Vergiftungen sich entwickeln, nur sind die alterirten Stellen mehr begrenzt und durch eine schärfere Scheidelinie von den nicht verletzten Theilen geschieden, man trifft immer nur die Anfänge oder Vorläufer der Entzündung, insbesondere stärker injicirte Gefässe, nie die vorgerückteren Stadien derselben. Die afficirten Schleimhautpartien erscheinen verdickt, hart, runzlig, öfter mit einer grauen Substanz bedeckt, die aus einer Verbindung des Sublimats mit organischem Stoffe besteht. Die unterliegende Muskelhaut und die seröse Membran erscheint weiss wie Schnee. Wurde das Gift in den Mastdarm eingeführt, so trifft man es gewöhnlich ganz nahe an den Sphincteren.

§. 353.

Bei forensischen Untersuchungen kann endlich noch der Nachweis gefordert werden, ob das im Magen oder Darminhalt im löslichen Zustande gefundene Quecksilber nicht vom Calomel herkommen könnte, welches als Arzneimittel genommen wurde. Dass durch Einwirkung der Chloride der Alkalien das Quecksilberchlorür in Chlorid verwandelt werde, ist bereits angegeben, und dass diese Umwandlung desto schneller Statt finde, je mehr der Kranke oder Vergiftete Kochsalz oder Salmiak genossen hatte, bedarf keiner Erklärung, nie aber ist diese Umwandlung vollkommen, und bei genauer Besichtigung des Darmcanals wird man immer entweder an den Fal-

und Zotten ein weisses Pulver ankleben finden, oder beim Schlämmen der festen heile mit Wasser einen schweren Bodensatz (Calomel) erhalten, der bei der Behandlung mit Ammoniak oder Kalkwasser eine schwarze Farbe annimmt, und dann die übrigen Eigenschaften des Quecksilberoxyduls zeigt. Dieses weisse, durch Alkalien schwarz werdende, Pulver trifft man bei reinen Sublimatvergiftungen nicht. Da das Quecksilberchlorid sich mit den thierischen und vegetabilischen Substanzen verbindet, so findet man immer einzelne Stellen oder grössere Partien des Darmcanals pathologisch-anatomisch verändert, ecchymosirt im Zustande der Hyperämie und Entzündung oder der Verschwärung, was beim Gebrauche von Calomel weniger beobachtet wird. Kalkwasser oder Ammoniak erzeugen ferner in sublimathaltenden Darmpartien keine schwarze Fällung, gewöhnlich bewirken sie keine Farbenveränderung.

Demungeachtet lässt sich mit diesen Bemerkungen allein die Frage nicht abfertigen. Es ist die bedächtigste Zusammenstellung aller Nebenumstände nöthig, um zu einem Wahrscheinlichkeitsschlusse zu gelangen. Das im Darm gefundene Calomel kann von Sublimat herkommen, denn ameisensaures Kali, destillirte thierische Wässer, Zucker, Gummi, weinsaures Kali und Pflanzenextracte scheiden aus den Lösungen des Quecksilberchlorids entweder Galomel als solches, oder wenigstens einen Bodensatz ab, der durch Ammoniak sich schwärzt, und darum für Calomel genommen werden könnte. Man kann also sehr leicht nach der einen oder nach der andern Seite dem Irrthume verfallen.

K u p f e r.

§. 354.

Die Anwendung des Kupfers in dem Haushalte, in den Künsten und Gewerben zu fast unzähligen Bedürfnissen, ist allgemein bekannt, einige seiner Verbindungen sind Arzneimittel, viele seiner gefärbten Salze dienen zur Darstellung von Farben.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnete rothe Farbe und einen starken Glanz, den es in trockener Luft nicht verliert, es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, und verbrennt in dieser bei Zutritt der Luft zu Kupferoxyd; eine stark leuchtende Flamme färbt sich durch hineingehaltenes Kupfer grün. In der gewöhnlichen Temperatur oxydirt sich das Kupfer selbst in feuchter Luft nur unbedeutend, dagegen bildet sich nach kohlensaures Kupferoxyd an jenen Stellen, wo das Kupfer zugleich von Wasser und Luft berührt wird. Bei völligem Abschluss der Luft ist das Kupfer in den meisten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, Salzsäure löst es unter diesen Umständen selbst beim Erhitzen nicht auf. Findet dagegen der Zutritt der Luft ungehindert Statt, so sind selbst die schwächeren organischen Säuren, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure u. s. w. im Stande, an den Stellen, wo sich Metall, Luft und Säure berühren, eine Oxydation und Auflösung des Kupfers zu bewirken, ja selbst fette Oele, Butter und Schmalzarten veranlassen bei Zutritt der Luft die Oxydation des Kupfers; Ammoniak oder kochsalzhaltiges Wasser wirken gleichfalls lösend, wenn sie in kupfernen Gefässen einige Zeit der Luft ausgesetzt sind. Auch verdünnte Kalilösung wirkt oxydirend. Diese Auflösbarkeit verliert das Kupfer selbst dann nicht, wenn es mit anderen Metallen legirt ist. Taucht man einen Silberlöffel oder irgend ein anderes Silbergeräthe in noch so verdünnte organische Säuren oder in fette Oele ein, so bildet

sich bald an demselben, dort wo Metall, Flüssigkeit und Luft sich berühren, ein grünes oder bläulich-grünes Kränzchen von gebildetem Kupfersalz. Von Packfong werden unter diesen Umständen schon nach wenigen Stunden wägbare Mengen der Metalle aufgelöst. Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe und die meisten übrigen Nahrungsstoffe, sogar Zucker, wirken eben so lösend auf Kupfer, wie sehr verdünnte organische Säuren, wenn der Zutritt der Luft nicht abgehalten wird. Aus diesem Verhalten lässt es sich erklären, wie es komme, dass in kupfernen Geschirren allerdings Speisen gekocht werden können, ohne kupferhaltig zu werden, sich dagegen in solchen Gefässen ohne Gefahr einer Vergiftung nicht aufbewahren lassen. So lange durch die entweichenden heissen Wasserdämpfe der Zutritt der Luft abgehalten wird, erfolgt keine Oxydation, sie tritt aber von dem Momente an ein, wo diese fehlen und also die Luft ungehinderten Zutritt findet.

Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist Salpetersäure oder Königswasser, verdünntere Schwefelsäure greift das Kupfer kaum an, concentrirte löst dasselbe unter Entwicklung von schwefliger Säure erst in der Siedhitze. Chlorgas verwandelt das Kupfer unter Mitwirkung der höheren Temperatur in ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid. Von den Oxydationsstufen des Kupfers ist bloss das Oxyd von Wichtigkeit, das Kupferoxydul ist zu unbeständig, als dass es Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden könnte.

Kupferoxyd.

§. 355.

Das Kupferoxyd ist im wasserfreien Zustande schwarz, als Hydrat blau gefärbt. Es wird in der Glühhitze durch Kohle und organische Substanzen leicht zu Metall reducirt, ist in Säuren leicht löslich, die Auflösungen sind blau oder grün gefärbt, auch die Kupferoxydsalze zeigen diese Farben, nur im wasserfreien Zustande sind sie weiss.

Die wichtigsten Reagentien auf Kupferoxydlösungen sind:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben in neutralen, sauren und in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer.

Aetzkali oder Natron bewirkt in Kupferoxydlösungen einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der beim Kochen mit Kalilauge schwarz wird, indem sich wasserfreies Kupferoxyd abscheidet. Sehr kleine Mengen von Kupferoxyd werden von grossen Mengen einer concentrirten Kalilösung zu einer bläulichen Flüssigkeit gelöst, und selbst beim Kochen nicht daraus abgeschieden.

Ammoniak erzeugt in geringerer Menge zugesetzt einen grünlichen Niederschlag von basischem Salz, der im Ueberschusse von Ammoniak sich zu einer tief lasurblauen Flüssigkeit auflöst, diese blaue Färbung wird selbst bei sehr grosser Verdünnung noch erkennbar; aus der ammoniakalischen Lösung kann durch Kochen mit Kalilösung Kupferoxyd gefällt werden. Kohlensaures Ammoniak bewirkt dieselbe Reaction wie Ammoniak.

Cyankalium schlägt aus Kupferlösungen gelbgrünes Kupfercyanid nieder, das sich im überschüssigen Cyankalium löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung weisses Kupfercyanür, das aber im überschüssigen Fällungsmittel wieder verschwindet.

Ferrocyanalkalium fällt aus den verdünntesten, neutralen oder schwach sauren Lösungen rothbraunes Ferrocyankupfer, das durch Ammoniak zersetzt, aber nicht gelöst wird.

Galläpfelaufguss erzeugt keine Fällung.

Zink schlägt das Kupfer aus seinen Lösungen als schwarzen Ueberzug nieder, welches Eisen dagegen fällt das Kupfer mit seiner eigenthümlichen rothen Farbe ab aus sehr verdünnten Lösungen, die Reduction tritt sehr rasch auf, und auch in Gegenwart organischer Stoffe hindert dieselbe nicht. Die Gränze der Reaction geht jedenfalls über der 100,000fachen Verdünnung.

Schwefligsaure Alkalien reduciren Kupferoxydlösungen beim Kochen zu Kupferoxydul, besonders wenn man von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salzsäure hinzusetzt. Dieselbe Reduction wird auch durch verschiedene organische Stoffe vermittelt.

Kupfersalze.

§. 256.

Die Kupfersalze charakterisiren sich durch bestimmte Krystallformen und eine blaue oder grüne Farbe so deutlich, dass sie fast von Jedermann als solche erkannt, und nicht leicht mit den grün gefärbten, selten vorkommenden Nickelsalzen oder Chromverbindungen verwechselt werden können. Fast alle grünen und viele blaue Farben enthalten Kupferverbindungen. Die häufigsten in der industriellen Technik in Anwendung kommenden Kupfersalze sind:

Der Grünspan, mit welchem Namen man im gewöhnlichen Leben sowohl jeden grünen Anflug auf Metallgegenständen, der vorzüglich aus basisch-kohlenstoffsaurem Kupferoxyd besteht, als auch die künstlich dargestellten Verbindungen des Kupferoxyds mit Essigsäure bezeichnet. Die Darstellungsweisen dieser Verbindungen sind sehr verschiedene, und ihnen entsprechend wechselt das Verhältniss von Säure und Base, die sie enthalten. Gewöhnlich unterscheidet man den gemeinen und den krystallisirten, sogenannten destillirten Grünspan. Jener bildet compacte Massen von einer grünen oder bläulich grünen Farbe und styptischem Geschmack, löst sich theilweise in Wasser, indem ein überbasisches Salz zurückbleibt, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure übergossen den charakteristischen essigigen Geruch, häufig enthält derselbe zugleich auch kohlenstoffsaures Kupferoxyd. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt er und lässt Kupferoxyd zurück.

Der krystallisirte Grünspan bildet dunkelgrüne rhomboidale Prismen, die in Wasser vollkommen, auch in Weingeist löslich sind, in einer Glasröhre erhitzt rennbare Dämpfe entwickeln und Kohle und Kupfer zurücklassen. Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure.

Das schwefelsaure Kupferoxyd, auch blauer oder cyprischer Virriol genannt, bildet grosse lasurblaue Krystalle, die an trockener Luft langsam verwittern, beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und darauf in ein weisses Pulver zerfallen. Sie lösen sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist, schmecken schrumpfend scharf, die Lösung ist blau gefärbt. Bei sehr starker Glühhitze verlieren sie ihre Schwefelsäure und lassen Kupferoxyd zurück.

Das salpetersaure Kupferoxyd bildet grüne prismatische Krystalle, die in der Luft sehr leicht zerfließen, scharf ätzend schmecken, auf glühenden Kohlen zerpuffen, beim Erhitzen rothe Dämpfe entwickeln.

Das Kupferchlorid ist in Wasser, Alcohol und Aether löslich, krystallinisch, an der Luft gleichfalls zerfliesslich, gibt beim Erhitzen Chlor ab, entbindet mit Schwefelsäure versetzt salzsaure Dämpfe.

Das kohlen-saure Kupferoxyd, der natürliche Grünspan, setzt sich an allen metallenen Gegenständen an, welche Kupfer enthalten, ist in Wasser unlöslich, in kohlen-säurehaltigem Wasser aber löst es sich etwas in Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak vollkommen auf, verliert beim Kochen mit Wasser und beim Erhitzen die Kohlensäure; in Säuren löst es sich unter Aufbrausen, desgleichen in Fett oder säurehaltenden Nahrungsmitteln.

Wirkungen des Kupfers auf den Organismus.

§. 257.

So lange das Kupfer im metallischen Zustande bleibt, äussert es auf den thierischen Organismus keine giftigen Wirkungen, diese treten aber sogleich hervor, sobald dasselbe oxydirt wird. Da nun selbst in dem Magen die Bedingungen der Oxydation nicht ganz fehlen, so ist es wohl möglich, dass auch das regulinische Kupfer, wenn es längere Zeit im Magen oder Darmcanal zurückgehalten wird, giftige Wirkungen entfaltet. Wenn auch viele Fälle bekannt sind, dass verschluckte kupferne Gegenstände keine üblen Folgen nach sich zogen, so fehlt es doch auch nicht an Beispielen, dass namentlich Kinder durch verschluckte Kupfermünzen den Tod fanden. Bekannt ist es ferner, und durch neuere Beobachtungen ausser Zweifel gestellt, dass Kupferarbeiter Affectionen ausgesetzt sind, die man mit dem Namen Kupferkolik bezeichnet, und von denen erwiesen ist, dass sie nicht durch einen Bleigehalt des Kupfers verursacht werden.

Die löslichen Verbindungen dieses Metalls wirken alle ohne Ausnahme giftig. Die Kupfersalze werden eben so wie die Quecksilberverbindungen von den eiweissartigen Substanzen in im Wasser allerdings unlösliche, aber im Ueberschusse von Eiweiss lösliche Verbindungen verwandelt. Es ist erfahrungsmässig festgestellt, dass die Kupferverbindungen resorbirt werden, dass sie alle Organe durchdringen, man hat sogar die Haare kupferhaltig gefunden, und dass sie wieder, wenn gleich in sehr geringer Menge durch den Harn ausgeschieden werden. Die grösseren Mengen dieses Metalls verlassen mit den Fäces den Organismus.

Kleinere Gaben von Kupfersalzen veranlassen bei anhaltendem Gebrauche nach und nach die Symptome der chronischen Kupfervergiftung, die sich in einem mehr oder minder starken Intestinalkatarrh, durch verschiedene Affectionen des Nervensystems und durch Alteration der normalen Blutcrase und in Folge dessen des gesammten Ernährungsprocesses kundgeben.

Grössere Dosen erzeugen die acute Kupfervergiftung, deren Symptome sich wenig von jenen der Quecksilbervergiftung unterscheiden, und bei jeder acuten Magen- und Darmentzündung gleichfalls beobachtet werden können, nur ist der Geschmack scharf metallisch, kupferartig, der Kranke entleert eine grosse Menge Speichel, in welchem man den Kupfergehalt oft schon an der Farbe, jedenfalls durch Reagentien erkennen kann. Erbrechen, Kolik, Durchfall sind die constantesten Symptome, zuweilen fehlen alle übrigen; manches Mal aber gehen die Cerebrospinalsymptome, Kopfschmerz, Schwindel, Betäubung, Gliederzittern, Spasmen etc. denen der Gastritis voraus, ja in selteneren Fällen kann der rasch erfolgende Tod der Entwicklung der letzteren zuvorkommen.

§. 358.

Der Leichenbefund weist meistens die Erscheinungen der Gastroenteritis in verschiedensten Graden der Ausdehnung und Stärke nach, oft ist die Schleimhaut des Magens von daran haftendem Kupfersalz gefärbt, häufig erscheint sie angeätzt. Man hat sowohl den Mastdarm als die dünnen Gedärme brandig zerstört, ulcerirt und an einzelnen Stellen durchbohrt angetroffen.

§. 359.

Von tödtlich endenden Vergiftungsfällen sind mehrere bekannt, so z. B. starben Mutter und Tochter 12 Stunden nach dem Genusse von mit Kupferoxyd verunreinigtem Sauerkraut. Auf 2 Unzen Grünspan erfolgte der Tod nach 3 Tagen. Durch das Erschlucken einer kupferchloridhaltigen Farbe fand ein Knabe den Tod. Die Section wies weiter nichts als Hyperämie des Gehirns nach, die wahrscheinlich eine Folge des übermässigen Erbrechens war. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ Gran Kupferfeile, die mehrere Tage nach einander eingenommen wurden, veranlassten schwere Vergiftungszufälle.

§. 360.

Als wirksame Gegenmittel werden empfohlen: Schwefellebern, sie erzeugen aber selbst nicht viel geringere Störungen als das Gift, gegen welches sie gebraucht werden, das sie nicht einmal ganz unschädlich zu machen vermögen. Kohensaure Alkalien können höchstens das Gift in eine andere, gleichfalls giftige Verbindung überführen, in etwas stärkerer Dosis aber selbst giftig wirken. Gerbstoffhaltige Decocte erwiesen sich nutzlos. Zucker wird in neuerer Zeit vielfach angerühmt, und wenigstens lässt sich theoretisch für dessen Wirksamkeit anführen, dass er das Kupferoxyd reducirt und dadurch in eine unschädlichere Verbindung überführt. Eiweiss wird am dringendsten empfohlen, es gilt für dasselbe nahe alles, was beim Quecksilber darüber gesagt wurde, jedenfalls kann man sich nur dann eine Wirkung versprechen, wenn durch gleichzeitig angebrachte Reizmittel das Erbrechen und damit die Entleerung des gebildeten Albuminats befördert wird. Eisensulfür kann helfen, wenn es auf nassem Wege bereitet, in leicht zersetzbarer Form gereicht wird. Blutlaugensalz hat theoretisch nichts gegen sich. Pectin ist zu schwer zu haben, als dass es für Fälle, wo schleunige Hilfe nöthig ist, empfohlen werden könnte; dessen Wirkung kommt der des Zuckers nahe.

Nachweisung des Kupfers in organischen Gemengen.

§. 361.

Die Auffindung des Kupfers in Gemengen ist für einen nur etwas umsichtigen Chemiker keine schwere Arbeit. Die Nichtflüchtigkeit des Metalls und aller seiner Verbindungen, die leichte und zugleich charakteristische Fällbarkeit derselben durch Eisen, die charakteristische Färbung seiner Lösung durch Ammoniak, endlich die Empfindlichkeit der Reaction mit Ferrocyankalium, erleichtern insgesamt die Entdeckung der kleinsten Kupferspuren, und schliessen dabei jeden Zweifel über die Richtigkeit der erhaltenen Resultate aus, wenn man anders richtig

gearbeitet und reine Reagentien angewendet hat. Wichtig ist es, durch einen Versuch sich zu überzeugen, dass das Filtrirpapier frei von Kupfer sei. Um sowohl über den Gang der Analyse als auch über alle dabei etwa auftretenden Erscheinungen begründeten Aufschluss zu erhalten, ist es nöthig, früher das Verhalten der Kupferlösungen zu ihren Reagentien bei Gegenwart organischer Stoffe anzuführen.

Die verschiedenen Zuckerarten, pectinhaltende Pflanzen und andere organische Stoffe sind insbesondere bei Gegenwart von Alkalien im Stande, in der Siedhitze das Kupferoxyd zu Kupferoxydul zu reduciren, das sich aus diesen Lösungen mit gelber oder rother Farbe abscheidet. Dieselben organischen Substanzen, so wie manche nicht flüchtige Säuren, Weinsäure u. dgl. hindern die Fällung des Kupfers durch Alkalien, die Lösungen nehmen bloss eine tiefere blaue Farbe an, welche der ähnlich ist, die durch Ammoniak in Kupferlösungen hervorgebracht wird; beim Kochen solcher Lösungen scheidet sich dann gewöhnlich, wenigstens nach längerer Zeit, das Kupfer ganz oder wenigstens zum Theil als Oxydul ab, nur die organischen Säuren machen dann eine Ausnahme, durch sie wird selbst beim Kochen die blaue Flüssigkeit nicht verändert. Bei sehr geringen Mengen von Kupfer in organischen, insbesondere gefärbten Lösungen tritt nach Zusatz von Alkali keine blaue, sondern eine grüne Färbung auf, und zuweilen wird gar keine Farbenänderung wahrgenommen.

Auch die tief blaue Färbung, welche überschüssiges Ammoniak in rein wässrigen Kupferoxydlösungen hervorbringt, erleidet manche Modificationen durch organische Stoffe; ist die Flüssigkeit durch diese Substanzen dunkel gefärbt, so erzeugt Ammoniak, selbst wenn grosse Mengen Kupferoxyd in der Lösung sind, nur die schmutzig-braune Farbe, welche durch dieses Reagens in solchen Flüssigkeiten auch bei Abwesenheit von Kupferverbindungen hervorgebracht werden. Aber auch in helleren Flüssigkeiten bildet sich durch Ammoniak, wenn die Menge des Kupfers nicht sehr gross ist, nicht die schön blaue, sondern nur eine schmutzig-grüne oder braune Farbe.

Unzuverlässlich wird ebenfalls die so empfindliche Reaction mit Blutlaugensalz in Lösungen, welche organische Stoffe enthalten, dunkel gefärbt sind, oder alkalisch reagiren. Dagegen lassen sich auf vollkommen zuverlässige Art in gewöhnlichen Fällen die kleinsten Spuren von Kupfer in Flüssigkeiten, selbst wenn sie feste Stoffe eingemengt enthalten, dadurch entdecken, dass man mehrere blanke Eisenstäbe in dieselbe taucht, nachdem man sie, wenn sie nicht ohnehin saure Reaction zeigen, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert hat, nur darf die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthalten, weil sonst die Oxydation des Eisens nicht auf Kosten des vorhandenen Kupferoxydes erfolgt. Die letzten Spuren von Kupfer setzen sich auf dem Eisen als rothe Flecken ab, grössere Mengen bilden lamellenartige Ueberzüge, die sich von dem Eisenstabe mittelst einer Messerklinge leicht ablösen lassen; man kann sie durch Digestion mit Schwefelsäure reinigen, und dann eine Probe davon in Salpetersäure lösen, um mit derselben die übrigen Kupferreactionen vorzunehmen. Die Kupferflecken kann man dadurch näher prüfen, dass man sie mit Ammoniak benetzt, an der Luft einige Zeit liegen lässt, der Tropfen färbt sich dadurch blau, indem sich Kupferoxydammoniak bildete.

Diese Reaction ist empfindlicher als die Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, der aus organischen Flüssigkeiten das Kupfer schwer fällt, und überhaupt die letzten Spuren nicht mehr deutlich anzeigt; sie ist zugleich so charakteristisch, dass sie allein hinreicht, die Anwesenheit des Kupfers zweifellos dar-

athun, während an dem schwarzen Niederschlag, der bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, erst nachzuweisen ist, dass er wirklich Kupfer enthält, was bei sehr kleinen Mengen schwer angeht.

Um in Flüssigkeiten die geringsten Mengen Kupfer zu entdecken, senkt man eine Nadel in die Mitte der Flüssigkeit, die durch einen angeknüpften Faden daselbst gehalten wird. Nach 12—24 Stunden haben sich an derselben die kleinsten Mengen Kupfer abgesetzt. Zweckmässig ist es, die zu prüfende Flüssigkeit früher durch Eindampfen zu concentriren.

§. 367.

Das Verfahren also, welches am zweckmässigsten bei Kupfervergiftungen angewendet wird, um das Gift nachzuweisen, besteht im Folgenden:

Sind Nahrungsstoffe oder Speisen, oder der Magen- und Darminhalt auf Kupfer zu prüfen, so bereite man sich einen wässerigen oder sehr schwach salzsäuren Auszug, die filtrirte Flüssigkeit dampfe man ein und prüfe den Rückstand mit blanken Eisenstäben. Dieselbe Probe kann an einem Theile des Untersuchungsobjectes directe vorgenommen werden. Hätte man durch diesen Versuch kein Gift aufgefunden, so muss die Substanz zur Trockene gebracht und verkohlt werden, wie solch näher angegeben wird.

Den zur Untersuchung übergebenen Magen oder Darmcanal unterwerfe man vor der weiteren Behandlung mit chemischen Agentien der genauesten Besichtigung, um etwa auf der Schleimbaut abgelagerte Kupfersalze aufzufinden, die man für sich der Analyse unterwerfen kann.

Die Organe, selbst die Leber, die Milz, so wie überhaupt feste organische Stoffe bringt man in vollkommen reinen Porzellanschalen zuerst zur Trockene, und verkohlt sie darauf bei stärkerer Hitze, die kohlige Masse kann man durch Befeuchten mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen weiter zerstören. Diese Zerstörung erfolgt rascher, wenn man der noch feuchten Substanz Salpetersäure und geringe Mengen chlorsaures Kali zusetzt, und sie dann erst durch allmählig gesteigerte Hitze zersetzt. Hat man eine flache Platinschale zur Verfügung, so ist sie einem Porzellengefässe vorzuziehen. Der verkohlte Rückstand wird in einer gläsernen Reibschale gepulvert, und darauf in mässig concentrirter Salpetersäure ausgekocht, die Lösung zur Trockene gebracht, darauf der geglühte Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Eisen reducirt. Fiele auch dieser Versuch negativ aus, so müsste die Asche durch Glühen an der Luft eingäschert und dann die Asche auf Kupfer gerührt werden. Zu diesem Zwecke befeuchtet man die Asche mit Salpetersäure, dass sie einen dünnen Brei bildet, erwärmt sie, bis die überschüssige Säure gröstentheils verdunstet ist, löst in Wasser und filtrirt. Eine Probe des Filtrats prüfe man mit Ferrocyankalium, durch welches an der braunrothen Färbung oder an dem braunen Niederschlage die kleinste, durch kein anderes Reagens entdeckbare Spur Kupfer noch nachgewiesen werden kann. Wäre der Niederschlag beträchtlicher, so kann man das Kupfer in der übrigen Lösung metallisch nachzuweisen versuchen.

Statt diesem Verfahren wird nach folgendes empfohlen:

Man rührt die verkleinerte Substanz mit Wasser zu einem weichen Brei an, mischt das Doppelte des Gewichtes Soda zu, und bringt das Gemelte in einen hessischen Kiesel, den man nach und nach erhitzt und dann gut bedeckt eine Viertelstunde lang roth glüht. Die verkohlte Masse wird nach dem Erkalten in einem reinen Glasmörser gepulvert, mit Wasser gut abgerührt und geschlämmt; auf dem Boden des Mörsers bleiben kupferrothe, metallisch glänzende Schuppen. Bei diesem Verfahren verzichtet

man von vorne herein auf die Entdeckung der kleinsten Spuren, die offenbar in der Kohlenmasse nicht sichtbar werden, und nur durch Digestion der Kohle mit Salpetersäure in die Lösung übergehen.

Ueber die Auffindung der mit dem Kupferoxyd verbundenen Säuren gilt das bei den einzelnen derselben Angeführte, am häufigsten veranlasst das essigsäure Kupferoxyd oder der Kupfervitriol Intoxicationen. Häufig wird man in Verlegenheit sein, den sauren Bestandtheil des Kupfersalzes mit Bestimmtheit anzugeben.

§. 363.

Aus einem positiven Resultate, welches die chemische Analyse geliefert hat, lässt sich nicht immer der Beweis einer Vergiftung herstellen. Gerade beim Kupfer ist eine Menge von besonderen Verhältnissen zu berücksichtigen.

Es ist durch wiederholte chemische Untersuchungen nachgewiesen, dass der normale Organismus Kupfer enthalte, und sehr wahrscheinlich, dass die Menge dieses Metalls bei den verschiedenen Individuen eine variable sei. Bei Greisen hat man die grösste, bei Neugeborenen nur höchst geringe Mengen und zuweilen gar kein Kupfer gefunden. Es ist in dem Magen und in den Gedärmen, in der Leber und Milz von Männern und Frauen enthalten. In Krankheiten, bei welchen die Ernährung sehr darnieder liegt, scheint der Kupfergehalt der Organe von der Norm abzuweichen. Die normale Menge ist übrigens noch keineswegs ausgemittelt. Nach Legrip enthalten 1000 Theile Leber und Milz: 0,0054 Blei,

0,0090 Kupfer,
0,0030 Mangan,

und im Allgemeinen nimmt man an, dass sämtliche Eingeweide eines Menschen 36 bis 45 Milligramme Kupfer liefern.

Dagegen hat Chevallier in 4 Fällen allerdings Spuren von Kupfer gefunden, aber in 5 anderen Fällen keines entdeckt; es ist daher immer noch eine Frage, ob Kupfer ein constanter physiologischer Bestandtheil des menschlichen Körpers sei. Jedenfalls kann diese Frage noch nicht als geschlossen erklärt werden. Gewiss ist, dass durch manche Nahrungsstoffe nach und nach, wenn auch geringe Mengen von Kupfer in den Organismus gelangen. So z. B. pflegen die Kaufleute dem Kaffee dadurch eine schönere grüne Farbe zu geben, dass sie denselben mit Kupfermünzen durch Schütteln in Säcken abreiben, im Korn und Weizen hat man gleichfalls Kupfer entdeckt, ja in einigen Ländern setzen die Bäcker dem Brotteige absichtlich Kupfervitriol zu. Der Wein, Essig, die Kapern und viele andere Nahrungsmittel sind sehr oft kupferhältig. An Quellen also fehlt es nicht, welche dem Organismus Kupfer zuführen können. Es ist deshalb bei forensischen Untersuchungen von grosser Wichtigkeit, auf diese Umstände Rücksicht zu nehmen, damit man nicht etwa eine Kupfervergiftung dort annehme, wo keine vorhanden war, und das aufgefundene Gift zu den normalen Bestandtheilen des Organismus gehörte. In folgenden Erfahrungssätzen findet man Anhaltspuncte, um in verwickelteren Fällen die Wahrheit auszumitteln.

Der normale Kupfergehalt der Organe ist verschwindend klein; es müssen ansehnliche Mengen derselben der Untersuchung unterworfen werden, um nur Spuren nachzuweisen. Nie lässt sich das normale Kupfer durch einfaches Auskochen mit Wasser oder schwache Säuren ausziehen, und durch die einfache Reaction mit Schwefelwasserstoff nachweisen; die Organe müssen verkohlt und die Kohle muss eingeäschert werden, um das Kupfer in denselben zu entdecken. Bei Vergiftungen dagegen ist die Menge des Kupfers namhafter, meist findet man dasselbe

chon im wässerigen Auszuge, jedenfalls im kohligen Rückstande; eine Inäscherung der Substanzen wird nie nöthig sein, um das Kupfer nachweisen zu können, denn sind nur so geringe Spuren vorhanden, dass sie erst in der Asche aufgefunden werden, so ist auch das analytische Ergebniss nicht mehr geeignet Materialien zur Feststellung eines Beweises für eine stattgehabte Vergiftung zu bieten.

§. 364.

Dass durch die chemische Analyse sich eine absichtliche Kupfervergiftung nicht von einer zufälligen unterscheiden lasse, bedarf wohl keines Beweises. Urweilen dürfte aber aus diesen oder aus anderen wichtigen Gründen eine quantitative Kupferbestimmung nothwendig werden. Man führt sie auf folgende Weise aus:

Das Untersuchungsobject wird, wenn es nicht eine klare, farblose Flüssigkeit ist, in der Porzellan- oder Platinschale mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali langsam eingedampft, und die trocken gewordene Masse nach und nach bis zum Schwarzwerden erhitzt; bemerkt man, dass die Verkohlung von der Entwicklung eines dichten Rauches begleitet wird, so entfernt man für einen Augenblick das Feuer, um eine zu lebhaftte Verpuffung, bei der sehr leicht Theilchen der Substanz aus der Schale geschleudert werden, zu vermeiden. Die Kohle wird in einer gläsernen Reibschale fein gepulvert, darauf mit Salpetersäure von mässiger Concentration in der Wärme digerirt, endlich mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgezogen, und der Rückstand mit reinem Wasser gut ausgewaschen. Die filtrirte saure Flüssigkeit verdampft man zur Trockene, um die freie Säure zu entfernen, die trockene Masse löst man in Wasser filtrirt die Lösung in eine Porzellanschale, und bringt sie, nachdem man reine Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugesetzt hat, zum Kochen, hierbei fällt das Kupfer als Oxyd braunschwarz nieder, man sammelt es auf einem Filter, wäscht dasselbe mit heissem Wasser gut aus, trocknet es, gibt es in einen Platin-, oder in dessen Ermanglung in einen Porzellantiegel (in welchem man auch das Filter verbrennen muss, da es sich nicht vom anhaftenden Kupferoxyd vollkommen reinigen lässt), und glüht. Nach dem Glühen lässt man den Tiegel wohl bedeckt erkalten und wiegt ihn unmittelbar darauf, weil sonst das Kupferoxyd die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

Hat man Ursache eine Fällung von anderen Verbindungen, z. B. von alkalischen Erden, bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Kali zu besorgen, so muss das Kupfer zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Schwefelkupfer verwandelt, dieses in Königswasser gelöst, und dann erst durch Kochen mit Kali in Kupferoxyd übergeführt werden.

§. 365.

Bei faulen Cadavern wird die Untersuchung ganz auf die gleiche Weise, wie sie für organische Stoffe überhaupt angegeben ist, geführt. Nur wird man gewöhnlich im wässerigen Auszuge weniger Kupfer finden, als in den festen Theilen, weil die Salze während der Fäulniss zersetzt werden, wobei das Kupferoxyd sich entweder mit dem Leichenfette zu einer in Wasser unlöslichen Seife vereinigt, oder in andere unlösliche Verbindungen übergeht. Wichtig ist Orfila's Beobachtung, dass essigsäures Kupferoxyd durch Imbibition vom Magen aus bis zur Oberfläche der Leber, der Milz und der Nieren in der Zeit von 24 Stunden gelangen könne. Er empfiehlt, um in solchen

Fällen das imbibirte Gift von dem während des Lebens resorbirten unterscheiden zu können, die Organe in Wasser wiederholt zu waschen, und dann das Innere derselben zur chemischen Untersuchung zu verwenden, zeigt sich auch dieses kupferhältig, so ist die Annahme für eine noch während des Lebens erfolgte Resorption des Giftes begründet.

Bleiverbindungen.

§. 366.

Das Blei gehört zu denjenigen Metallen, welche zu den verschiedenartigsten Zwecken für die industrielle Technik verbraucht werden. Die Formen, in welchen dieses Metall mit dem menschlichen Organismus am häufigsten in Berührung kommt, sind: 1. Das regulinische Blei, 2. dessen Oxyde, 3. dessen Salze, 4. Bleilegierungen. Die in medicolegaler Hinsicht wichtigste Verwendung findet das Blei zur Erzeugung verschiedener Gefässe und Geräthe, insbesondere zur Darstellung der Glasur bei Thongeschirren.

Das Blei ist bläulich-grau, stark metallisch glänzend, sehr weich und biegsam, zwischen den Fingern und auf Papier abfärbend, schmilzt bei 325° , verdampft bei Zutritt der Luft schon in der Rothglühhitze, läuft an der Luft bald an und überzieht sich mit einem schillernden matten Häutchen von Suboxyd. Erhitzt man das Blei beim Zutritt der Luft nicht bis zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut, steigt die Temperatur bis zum Schmelzen, so wird die Haut gelbbraun.

Das Blei verwandelt sich bei Zutritt der Luft, aber beim Abschluss von Kohlensäure im destillirten Wasser in Bleioxydhydrat, das theils gelöst bleibt, theils in Gestalt weisser, schuppiger Krystalle niederfällt. Durch den geringsten Gehalt von fremden Substanzen wird die Erzeugung dieses Hydrats verzögert, nur von salpetersauren Salzen muss eine grössere Menge vorhanden sein, um die Oxydation zu verhindern. Bei Berührung des Bleies mit wasser- und kohlenensäurehaltiger Luft entsteht anfangs ebenfalls Bleioxydhydrat, aber dann beginnt eine Verbindung von kohlen-saurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat sich zu bilden, die sich in fettglänzenden Schüppchen absetzt. Lufthaltendes Wasser beladet sich schon in 2 Stunden mit $\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{12000}$ Bleioxyd. Destillirtes Wasser mit blei- und kohlen-säurefreier Luft zusammengestellt nimmt $\frac{1}{70000}$ Blei auf. Reineres Quellwasser, welches in 2 Pfund nur $1\frac{3}{4}$ Gran Salze und keine Kohlensäure enthielt, nahm durch eine 1.50 Fuss lange Bleiröhre geleitet, nachweisbare Mengen von Blei auf. Blankes Eisen hindert die Oxydation des Bleies unter lufthältigem Wasser nicht. Meist reagiren bleihaltige Wässer alkalisch. Die noch so häufig vorkommende Behauptung, dass Salze, so wie kleine Mengen von Schwefel- oder Kohlensäure die Lösung des Bleioxyds in Wasser hindern, kann bei jeder Untersuchung von Quellwasser, das durch Bleiröhren geleitet wird, Lügen gestraft werden.

Die Oxydation des Bleies wird ferner durch die meisten organischen Säuren auf Kosten des Sauerstoffes der Luft veranlasst. Die verdünntesten Lösungen der Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure u. dgl. nehmen, aus bleiernem Gefässen und auch aus allen bleihaltigen Metalllegierungen, Bleioxyd auf, das sich an der Stelle, wo Metall, Feuchtigkeit und Luft sich berühren, am reichlichsten bildet. Zinngeschirre, die nur ein Procent Blei enthalten, treten an

die verdünnteste Essigsäure, so wie an saure Nahrungsstoffe Bleioxyd ab. Die Gegenwart präcipitirender Säuren, namentlich der Schwefelsäure und ihrer Salze, hindert diese Auflösung durchaus nicht, immer findet man die Speisen gleichmäßig, wenn sie in Gefässen aufbewahrt oder bereitet werden, die Blei als Bestandtheil enthalten. Nur sehr wenige Thongeschirre, welche mit Bleiglasuren versehen sind, halten selbst die leichtesten Proben aus. Milch, die in glasirten Thongefässen sauer wird, gedörrte Zwetschken, welche man in selbst ganz neuen Töpfen aufkocht, Sauerkraut etc. nehmen nach 4—6 Stunden sehr leicht nachweisbare Mengen Bleioxyd aus der Glasur auf. Man mag diese Substanzen in ihren eigenen Flüssigkeiten oder mit destillirtem oder mit reinem Quellwasser in Thongefässen stehen lassen oder kochen und dann aufbewahren, der Erfolg bleibt sich gleich, und wird auch durch die Gegenwart von schwefelsauren Salzen nur unwesentlich abgeändert. Nach diesen durch wiederholte Untersuchungen constatirten Thatsachen kann nur Ignoranz oder Leichtsinns die Beantwortung der in medicolegaler Hinsicht so wichtigen Fragen mit der Citation eines in seiner Allgemeinheit ganz unwahren theoretischen Lehrsatzes erledigen und behaupten, dass bei Gegenwart von präcipitirenden Säuren die Oxyde oder Salze von ihren Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

Das beste Lösungsmittel für Blei ist mässig verdünnte warme Salpetersäure, die concentrirtere Säure löst anfangs allerdings das Metall auf, aber bald bedecken die Krystalle des salpetersauren Salzes das noch nicht gelöste Metall und entziehen dadurch die tieferen Schichten der Oxydation. Setzt man zur Salpetersäure Salzsäure oder Schwefelsäure, so nimmt aus ähnlichen Gründen dessen Auflösungsvermögen ab. Salzsäure greift in der Kälte das Blei fast gar nicht, in der Wärme nur unbedeutend an. Concentrirte heisse Schwefelsäure wirkt auf das Blei nur wenig ein, durch Wasser wird das gebildete schwefelsaure Salz aus der schwefelsauren Lösung gefällt. Chlorgas verwandelt das Blei beim Erhitzen in Chlorblei.

Der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Blei nach mehreren Verhältnissen, die wichtigsten Sauerstoffverbindungen sind das Bleioxyd und der Mennig.

B l e i o x y d.

§. 367.

Das Bleioxyd kommt im geschmolzenen und ungeschmolzenen Zustande im Handel vor. Jenes ist röthlichgelb, schuppig und heisst gewöhnlich Bleiglätte (Silberglätte, Goldglätte), enthält meist Kieselerde, das ungeschmolzene ist ein gelbes Pulver, das den trivialen Namen Massicot führt. Im Hydratzustande ist es weiss. Das Bleioxyd zieht aus der Luft Kohlensäure an und braust desshalb mit Säuren übergossen auf; beim Glühen wird es dunkelroth, erhält aber beim Erkalten seine gelbe Farbe wieder. Im reinen Wasser ist es etwas, sehr leicht dagegen in Essigsäure und verdünnter Salpetersäure löslich, die Lösung schmeckt süsslich herbe. Auch fette und flüchtige Oele, die Butter- und Schmalzarten nehmen Bleioxyd auf. Durch Glühen mit Kohlenpulver oder mit organischen Substanzen wird es reducirt.

Die zuverlässigsten Reactionen, durch welche das Blei in seinen Lösungen nachgewiesen werden kann, sind folgende:

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauern Lösungen schwarzes Schwefelblei, sind bloss Spuren dieses Metalls aufgelöst. so erhält man bloss eine

braune Färbung. Aus salzsäurehaltigen Flüssigkeiten fällt Schwefelwasserstoffwasser anfangs einen rothen Niederschlag, der indessen nach einiger Zeit von selbst schwarz wird und auch durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser sogleich die dunkle Färbung annimmt. In stark sauren Flüssigkeiten zeigt Schwefelwasserstoff geringe Mengen von Blei erst dann an, wenn die vorhandene Säure durch Alkali neutralisirt wird. Schwefelsaures Bleioxyd verwandelt sich erst dann durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblei, wenn es in einer neutralen Flüssigkeit suspendirt ist, ist es in einer sauern enthalten, so muss die Säure früher abgestumpft werden. — Schwefelammonium erzeugt gleichfalls in Bleilösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Verdünnte Schwefelsäure und schwefelsaure Salze geben in Bleilösungen einen weissen Niederschlag, der in Kalihydratlösungen löslich ist und sich dadurch, so wie durch die Fällbarkeit mit Schwefelammonium von den schwefelsauren alkalischen Erden unterscheidet. Kein anderes Metalloxyd wird durch Schwefelsäure gefällt. Das schwefelsaure Bleioxyd wird beim Kochen mit Salzsäure theilweise in Chlorblei verwandelt, von heisser Salpetersäure von den Auflösungen einiger Salze, insbesondere vom essigsäuren Ammoniak, etwas gelöst, dagegen ist es in verdünnter Schwefelsäure, so wie auch in Essigsäure fast unlöslich. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fallen aus Bleilösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, weisses Chlorblei, das durch Ammoniak in seinem äusseren Ansehen nicht geändert wird, in viel kochend heissem Wasser, so wie in Kalihydrat sich auflöst, aus der wässerigen Lösung aber scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure das Chlorblei wieder aus, weil dasselbe in reinem Wasser löslicher ist, als in säurehaltigem.

Jodkalium gibt in Bleilösungen einen gelben Niederschlag von Jodblei, der in einem grossen Uebermass des Fällungsmittels, so wie in Kali sich auflöst.

Chromsaures Kali erzeugt in Bleilösungen einen schön gelben Niederschlag, der gleichfalls in Kali mit gelber Farbe sich löst, in verdünnter Salpetersäure aber unlöslich ist.

Alkalien fällen Bleioxydhydrat, das in einem grossen Uebermass des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen sich vollständig löst.

Ammoniak erzeugt einen bleibenden weissen Niederschlag, der gewöhnlich ein basisches Bleisalz ist; nur in Auflösungen von essigsäurem Bleioxyd tritt nach Zusatz von Ammoniak erst nach längerer Zeit ein geringer Niederschlag auf.

Galläpfelaufguss gibt einen schmutzig-gelben Niederschlag.

Zink fällt das Blei aus seinen neutralen Lösungen metallisch als graue glänzende Blättchen.

Mennige (rothes Bleisuperoxyd).

§. 333.

Der Mennig ist ein zinnberrothes Pulver, das beim starken Erhitzen Sauerstoff entwickelt und Bleioxyd zurücklässt, durch Essigsäure und verdünnte Salpetersäure unter Zurücklassung eines braunen Pulvers (Bleisuperoxyd) gelöst wird, mit Salzsäure erhitzt Chlorgas entwickelt, mit organischen Substanzen, Zucker z. B. und Salpetersäure gekocht, vollständig in Lösung übergeht, so wie das Blei-

oxyd mit Fetten und Oelen pflasterartige Verbindungen bildet, häufig mit fremden Metallen, Kupfer-, Eisen-, Silberoxyd verunreinigt ist.

Bleisalze,

§. 269.

Die wichtigeren Bleisalze sind:

1. Das essigsäure Bleioxyd, Bleizucker, kommt gewöhnlich in krystallinischen Conglomeraten im Handel vor, die an der Oberfläche schwach verwittert sind, einen zuckerigen styptischen Geschmack haben, sich in Wasser und auch in Alcohol lösen, beim Kochen der wässerigen Lösung etwas Essigsäure verlieren und aus der Luft Kohlensäure anziehen, daher die wässerige Lösung nach einiger Zeit trübe wird. Beim Erhitzen für sich wird der Bleizucker zersetzt, er gibt Essigsäure, theils unzerst, theils in Aceton und Kohlensäure zersetzt, ab und hinterlässt theils Bleioxyd, theils regulinisches Blei; mit Schwefelsäure zersetzt entwickelt er gleichfalls Essigsäure.

Ausser dem neutralen essigsäuren Bleioxyd gibt es noch mehrere basische Salze, von denen der Bleiessig das bekanntere ist; er ist eine meistens weisslich trübe Flüssigkeit, die mit Brunnenwasser und Alcohol versetzt milchig wird, Aqua Goulardi; kann auch krystallisirt erhalten werden.

Das salpetersaure Bleioxyd wird in der Färberei und Pyrotechnik sehr häufig gebraucht, kommt in schweren fettglänzenden Krystallen vor, ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich, entwickelt, in einer Eprouvette erhitzt, rothe Dämpfe und hinterlässt gelbes Bleioxyd. Auf glühenden Kohlen verpufft es mit glänzenden Funken.

Das kohlen-säure Bleioxyd, Bleiweiss, Kremser-, Holländer-Schieferweiss etc. enthält fast immer alkalische Erden beigemengt, die entweder — wenn sie schwefelsaure Salze sind — in Salpetersäure als unlöslicher Rückstand bleiben oder mit in Lösung übergehen und dann bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff leicht getrennt erhalten werden können. Es kommt in den verschiedenartigsten Formen in den Handel. Löst sich in Wasser nicht auf, vermengt sich leicht mit fetten und flüchtigen Oelen. Hinterlässt beim Glühen für sich Bleioxyd, nach dem Erhitzen mit Kohle regulinisches Blei.

Das chromsaure Bleioxyd wird gleichfalls mit verschiedenartigen Beimengungen als Malerfarbe in den Handel gesetzt. Im reinen Zustande schmelzbar, wird durch Schwefelsäure beim Erhitzen zersetzt, schwefelsaures Bleioxyd scheidet sich ab, die überstehende Lösung nimmt eine gelbe Farbe an, die mit Weingeist versetzt und erwärmt bald grün wird. Salzsäure entwickelt Chlorgas und gibt eine grüne Lösung von salzsaurem Chromoxyd.

Die meisten in Wasser unlöslichen Bleisalze lösen sich in Salpetersäure oder auch in anderen, insbesondere organischen Säuren auf. Durch ihre Fällbarkeit mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff können sie leicht von den Auflösungen aller anderen Oxyde unterschieden werden.

Wirkungen des Bleies auf den menschlichen Organismus.

§. 370.

Die Leichtigkeit, mit welcher das regulinische Blei oxydirt und dann von den verschiedenartigsten Substanzen auflösbar gemacht wird, berechtigt zu der Behauptung, dass das Blei in fast allen seinen Formen und Verbindungen eine giftige Substanz sei. Die localen Wirkungen der Bleipräparate sind nach der Applicationstelle, nach ihren Löslichkeitsverhältnissen, nach ihren chemischen Eigenschaften, nach der Dauer der Einwirkung und der Grösse der Dosen und auch der Individualität des vergifteten Organismus meist nur graduell verschieden, die entfernteren Wirkungen scheinen bei allen Präparaten dieselben zu sein.

Fast alle Bestandtheile und Erzeugnisse des thierischen Organismus werden durch das eine oder andere lösliche Bleisalz in unlöslichere Formen übergeführt, und insbesondere sind es wieder die Albuminsubstanzen, welche mit den löslichen Bleisalzen Verbindungen eingehen, die in Wasser unlöslich sind, in sauern und alkalischen Flüssigkeiten aber und auch in den Magen- und Darmsecreten sich auflösen und dadurch resorbirbar werden. Man findet das Blei im Parenchym der Leber, der Milz, der Nieren, in den Lungen, im Gehirn, im Blute, und hat es im Urin und Speichel wiederholt nachgewiesen. Gelangen sie in grösserer Menge in den Nahrungs canal, so dass dessen Contenta nicht ausreichen, dieselben zu binden, so imbibiren sie die Gewebe und vereinigen sich mit den Bestandtheilen derselben.

Wirken Bleistaub und dessen Dämpfe auf den menschlichen Organismus längere Zeit ein, so entwickelt sich ebenso, wie beim inneren Gebrauche von Bleipräparaten nach und nach ein Symptomencomplex, der das Bild der chronischen Bleivergiftung repräsentirt und von den Aerzten als Bleikolik, Epilepsia, Arthralgia und Cachexia saturnina beschrieben wird.

Grosse Dosen eines insbesondere leichter löslichen Bleipräparates veranlassen die acute Bleivergiftung, die durch heftiges Brennen im Magen, Erbrechen von gewöhnlich weissen, öfters aber auch anders gefärbten Massen, Kolikschmerzen, Stahlverstopfung oder blutige Stühle, Zittern und später Convulsionen der Extremitäten, Schwindel u. s. w. sich kund gibt. Der Tod tritt nach wenigen Stunden, öfter auch erst nach einigen Tagen ein, wenn nicht zweckmässige ärztliche Hilfe geleistet wird.

§. 371.

Die Leichenobduction liefert bei Bleivergiftungen häufig kein Resultat. Bei der chronischen Bleivergiftung findet man sehr oft, doch nicht immer, einen bläulichen Streifen am Zahnfleische, die Magenschleimhaut, so wie die des Darmcanals stellenweise hyperämisch, gelb, braun, schwarz gefärbt, erweicht. Die Follikel des Dünndarms, so wie die Peyer'schen Drüsen geschwellt, das Darmrohr verengert oder contrahirt, verdickt, zuweilen expandirt. Ueberhaupt sind diese Veränderungen durchaus nicht constant, sie fehlen eben so häufig, als man sie beobachtet. Noch weniger lassen sich aus den pathologischen Veränderungen der übrigen Organe Anhaltspunkte für die Diagnose einer Blei-Intoxication gewinnen.

Bei acuten Vergiftungen findet man die Schleimhaut des Magens, zuweilen auch die des Darmcanals von weisslichen Schichten bedeckt, die aus organischer Substanz und Bleioxyd bestehen und mit Schwefelwasserstoff befeuchtet, sich schwärzen; unter

hiesigen Stellen befinden sich zuweilen kleine Blutextravasate, zuweilen sehen die Membranen wie gegerbt aus. Die Symptome der Gastroenteritis sind nicht immer zugegen.

§. 372.

Wiewohl die Bleisalze, sowohl bei innerlichem Gebrauche als in Folge äusserer Anwendung, sehr üble Zufälle verursachen, so sind doch meistens grössere Gaben erforderlich, um rasch tödtliche Wirkungen zu entfalten. So wurde zuweilen Bleizucker mehrere Tage hindurch bis zu einer Drachme und darüber arzneilich verabreicht, 3 Drachmen auf einmal genommen wirkten nicht tödtlich, wiewohl erst nach 3 Tagen ärztliche Hilfe geleistet wurde. 3 Esslöffel voll Aqua Goulardi verursachten bloss leichte Magenschmerzen, auch 1 Unze Bleiessig wurde vertragen. Dagegen starb ein 5jähriges Kind, nachdem es Bleiweiss mit Oel abgerieben genossen hatte, nach 90 Stunden.

Von den Gegenmitteln, welche bei Bleivergiftungen in Anwendung kommen, mögen als die wirksamsten genannt werden: 1. die schwefelsauren Alkalien, sie sind wahre Antidote, denn sie entziehen das Blei durch die Ueberführung in eine unlösliche Verbindung den weiteren, sowohl chemischen als physiologischen Processen, und schaffen durch vermehrten Stuhlgang das Gift zugleich rasch aus dem Körper; schon minder zuverlässig ist das phosphorsaure Natron, unpassend der Alaun, zweifelhaft das Chloroform. Die Wirksamkeit des Jodkalium bei chronischen Bleivergiftungen hat sich bisher noch nicht vollkommen bewährt. Schwefellebern sind aus den beim Kupfer angeführten Gründen verwerflich.

Auffindung des Bleies in organischen Gemengen.

§. 373.

Soll durch eine forensisch-chemische Untersuchung die Anwesenheit des Bleies in Substanzen nachgewiesen werden, so hat man alle bereits beim Kupfer hervorgehobenen Umstände zu berücksichtigen, namentlich muss man sich die Ueberzeugung verschaffen, dass alle bei der Untersuchung gebrauchten Geräthe, die Gefässe, das Filtrirpapier, die Reagentien bleifrei seien. Man hüte sich, die Untersuchungsobjecte in Geschirre zu bringen, die eine Bleiglasur enthalten, und haben sie sich in solchen befunden, so ist es unerlässlich, das Geschirr durch Behandlung mit schwachem Weinessig zu prüfen, ob es das Blei leicht an die Flüssigkeiten abgeben konnte, welche in denselben enthalten waren. Da auch die Glasgefässe sehr häufig bleihaltig sind, so muss man sich gleichfalls bleifreie zu diesen Untersuchungen wählen. Das Filtrirpapier enthält häufig Metalle, Blei, Kupfer, Kobalt etc., man wasche daher vor dem Gebrauche jedes Fiktur mit salpetersäurehaltigem Wasser so lange, bis durch Schwefelwasserstoff sich keine Färbung im Waschwasser zeigt. Ueberhaupt soll man zu allen gerichtlichen Untersuchungen, wenn man kein Berzeliuspapier (das mit destillirtem Wasser bereitet wird) haben kann, nur gewaschenes Filtrirpapier gebrauchen.

So wie das Kupfer, so wurde auch das Blei in den Organen gesunder Menschen aufgefunden. Dieses normale Blei kann nach Orfila nur dann nachgewiesen werden, wenn man die Organe veräschert und die Asche prüft, aus den verkohlten Organen nehmen die Lösungsmittel bloss das accidentelle Blei auf, das normale nicht.

Jede Analyse ende man mit der Darstellung des Bleies in regulinischem Zu-

stande, wenn anders die aufgefundenen Menge hinreichend ist, diese Reduction vorzunehmen. Durch Anwendung des Löthrohrs kann man die kleinsten Mengen Blei regulinisch nachweisen. Man mengt die Bleiverbindung mit trockener Soda, und bringt das Gemenge in das Grübchen, welches man in der Kohle, die als Unterlage beim Löthrohrversuche dient, angebracht hat. Wirkt die innere Löthrohrflamme auf das Gemenge, so erhält man schnell und leicht ein glänzendes Metallkorn, das sich mit dem Hammer ausplatteln lässt und leicht als Blei erkannt werden kann, die Kohle beschlägt sich zugleich mit gelbem Bleioxyd.

Grössere Mengen reducirt man in einem sehr kleinen Thon- oder Porzellantiigel, indem man sie innig mit trockener Soda und Kohle mengt und gut bedeckt der Glühhitze unterwirft; man hüte sich dabei, nicht durch zu starke Hitze das reducirt Blei zu verflüchtigen, oder durch Einschmelzen in die Tigelmasse zu verlieren, man vermeidet letzteres am besten durch eine Kohlenschichte, womit der Boden des Tiegels bedeckt wird.

§. 374.

Die chemische Untersuchung selbst wird ähnlich der ausgeführt, durch welche man das Kupfer aus seinen Beimengungen isolirt.

Flüssigkeiten, wenn sie nicht ohnehin klar sind, oxydire man mit etwas Salpetersäure und chloresurem Kali und prüfe sie darauf mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, ein schwarzer Niederschlag bei jenem und ein weisser Niederschlag durch dieses Reagens gibt für die Gegenwart des Bleies Gewissheit. Zur weiteren Bestätigung kann man eine neutrale Probe derselben noch mit Jodkalium und mit chromsaurem Kali prüfen. Aus dem schwefelsauren Bleioxyd stelle man sich das Blei regulinisch auf die eben angegebene Art dar.

Enthalten die Flüssigkeiten Gummi, Zucker und ähnliche Stoffe, so setzt sich das schwefelsaure Bleioxyd schwer ab, sind nur geringe Mengen von Blei zugegen, so zeigt Schwefelsäure diese nicht mehr zuverlässig an. In diesem Falle säuert man die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach an und fällt dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff, das Schwefelblei reducirt man mit Soda und Kohle.

Hat man breiartige Stoffe zu untersuchen, so bereite man sich eine wässrige Abkochung, nachdem man die Masse mit Essigsäure schwach angesäuert hat. Das Filtrat werde, wie eben angegeben, geprüft. Den ungelösten Rückstand gebe man in eine reine Porzellanschale und verkohle ihn mit Salpetersäure und chloresurem Kali, die Kohle wird gepulvert, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, die erhaltene Lösung weiter geprüft. Hat man auch durch dieses Verfahren kein Blei gefunden, so kann man den kohligen Rückstand veräschern und die Asche prüfen.

Flüssigkeiten, welche durch viele organische Substanz zähflüssig oder schleimig sind, müssen zur Trockene gebracht, mit Salpetersäure und chloresurem Kali verkohlt, die Kohle muss mit Salpetersäure ausgezogen werden, um zuverlässige Reactionen vornehmen zu können.

Ist der Magen oder Darmcanal einer Analyse zu unterziehen, so suche man vor allem andern nach den Streifen und weissen Flecken, die sich bei Bleivergiftungen häufig an der Magenschleimhaut absetzen und mit dem Scalpell leicht abnehmen lassen. Man löse sie in Salpetersäure und prüfe auf bekannte Art die Lösung; bei acuten Vergiftungen sind diese Flecken fast immer zu finden, selbst wenn erst nach mehreren (17) Tagen der Tod erfolgte, bei chronischen Bleivergiftungen dagegen, wo das Gift längere Zeit vor dem Tode in den Körper gelangt

war, sind sie nie mehr vorhanden, wiewohl die Magen- oder Darmhäute noch Blei enthalten.

Die Organe selbst, Magen, Leber, Milz etc. werden verkleinert mit Essigsäure köchligem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit wird auf oben angegebene Art verkohlt und dann weiter untersucht. Der Rückstand kann ebenfalls mit Salpetersäure verkohlt, und wenn nöthig darauf eingeäschert werden, um in demselben das Blei aufzusuchen.

Minder umständlich, aber darum auch weniger für alle Fälle beweisend, ist das Verfahren, die breiartigen oder festen Substanzen mit Soda zu mengen und im bedeckten Tiegel zu glühen. Durch die hierbei stattfindende Verkohlung erhält man regulinisches Blei, das aus der gepulverten Kohle leicht abzuscheiden ist.

Danger und Flandin verkohlen die Substanzen mit Schwefelsäure, bringen die Kohle zum Rothglühen, behandeln sie dann mit Salzsäure und Wasser und entdecken auf diese Weise noch den $\frac{1}{100.000}$ Theil des Bleies in organischen Stoffen! Kein anderer Chemiker dürfte so glücklich sein, bei diesem Verfahren so genaue Resultate zu erhalten. Das schwefelsaure Bleioxyd wird von heisser concentrirter Salzsäure nur sehr unvollständig gelöst, bei der Rothglühhitze erleidet es durch die Kohle selbst eine theilweise Zersetzung in Schwefelblei, dem metallisches Blei beigemischt ist; beidelösen sich in der Salzsäure kaum auf, war die Glühhitze etwas stärker, so kann sogar das regulinische Blei verflüchtigt werden. Angesichts solcher Uebelstände wird man sich kaum entschliessen können, Danger's und Flandin's Empfehlungen Glauben zu schenken.

Ueberhaupt hüte man sich, selbst bei der Einäscherung von Substanzen eine zu hohe Temperatur anzuwenden. Stoffe, welche Chlorblei erhalten, verlieren dieses ebenfalls beim Glühen an der Luft. Dem Verfasser sind mehrere Analysen bleihaltiger Stoffe bekannt, in denen ein renommirter Chemiker kein Blei entdeckte, weil er auf die theilweise Flüchtigkeit des Chlorbleis und des metallischen Bleies nicht gehörige Rücksicht genommen hat. Ebenso wird nur auf Kosten der Genauigkeit die Salzsäure der Salpetersäure als Lösungsmittel vorgezogen.

Wäre ein schwefelsaures Salz als Gegenmittel in Anwendung genommen, so findet man das gebildete schwefelsaure Bleioxyd entweder in den durch Erbrechen oder den Stuhlgang entleerten Massen oder im Darminhalte. Werden diese Stoffe mit Soda im hessischen Tiegel verkohlt, so erhält man, wie bei jeder anderen Bleiverbindung, regulinisches Blei. Hat man aber statt dessen die Verkohlung der Masse mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali eingeleitet, so ist es am einfachsten, die gepulverte Kohle statt mit Salpetersäure mit Kalilösung auszukochen und aus dieser alkalischen Lösung das Blei entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelblei oder durch Einleiten von Kohlensäure als kohlen-saures Bleioxyd zu fällen, der auf welchem immer für eine Art erhaltene Niederschlag wird dann weiter geprüft.

Bei Exhumationen hat es keine Schwierigkeiten das Blei nachzuweisen, die Säure dagegen, an welche es gebunden war, durch die chemische Analyse zu bestimmen, wird in den meisten Fällen unmöglich sein.

§. 375.

Soll das Blei seiner Menge nach bestimmt werden, so kann dasselbe ohne viele Schwierigkeiten auf verschiedene Art geschehen. Bedingung für die Genauigkeit der Bestimmung ist es, dass durch das gewählte Fällungsmittel keine anderen Oxyde niederschlagen werden. Bei Abwesenheit von alkalischen Erden kann man das Blei

entweder als schwefelsaures, oder als kohlen-saures, oder als oxalsaures Bleioxyd fällen.

Man verkohlt das Untersuchungsobject, dessen Bleigehalt bestimmt werden soll, zieht die Kohle vollständig mit Salpetersäure aus, versetzt die erhaltene filtrirte Lösung mit Schwefelsäure und dampft bis zur Trockene ein, damit die überschüssige Säure entfernt werde, den Rückstand digerirt und wäscht man mit Wasser, das schwefelsaure Bleioxyd sammelt man auf einem Filter, trocknet und wiegt es.

Anstatt die Lösung mit Schwefelsäure zu versetzen, kann man dieselbe mit Ammoniak neutralisiren und dann entweder mit oxalsaurem oder mit kohlen-saurem Ammoniak fällen; damit die Fällung durch das kohlen-saure Ammoniak vollkommen geschehe, muss man die Flüssigkeit mit etwas Aetzammoniak versetzen. Die Niederschläge glüht man nach dem Aussüssen und Trocknen im offenen Porzellantiegel, dessen Gewichtszunahme die Menge des Bleioxyds anzeigt, die in der Verbindung enthalten war. Das Filter muss besonders verbrannt und dann die Asche dem geglühten Niederschlage beigelegt werden.

Enthielte die Substanz Oxyde, die durch die angeführten Fällungsmittel niedergeschlagen werden, so trennt man das Blei zuerst durch Schwefelwasserstoff von denselben. Das Schwefelblei wird durch Kochen mit heisser Salpetersäure aufgelöst, der Schwefel entfernt, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockene verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen.

W i s m u t h.

§. 376.

Das Wismuth wird vorzüglich zu verschiedenen Metallegierungen in der Technik verarbeitet, es dient auch als cosmetisches Mittel, dessen Verbindung mit Salpetersäure ist ein Arzneipräparat.

Das regulinische Wismuth ist röthlich, silberweiss, von starkem Glanz, blättrigem Gefüge, wegen seiner Sprödigkeit leicht pulverisirbar, leichter schmelzbar als Blei, in hoher Temperatur flüchtig, an trockener und feuchter Luft unveränderlich, mit Wasser in Berührung verwandelt es sich langsam in basisch-kohlen-saures Wismuthoxyd und läuft blauroth oder veilchenblau an. Salpetersäure löst das Wismuth rasch auf. Salzsäure greift es wenig an, concentrirte heisse Schwefelsäure verwandelt es in schwefelsaures Salz. Mit Chlorgas vereinigt es sich zu flüchtigem Chlorwismuth. Dessen wichtigste Oxydationsstufe ist das Wismuthoxyd.

Dieses hat im wasserfreien Zustande eine gelbe Farbe, die beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird, als Hydrat ist es weiss, in hoher Temperatur schmilzt es zu einem gelben Glase, durch Kohlenpulver und organische Stoffe wird es beim Glühen leicht reducirt.

Das Wismuthoxyd löst sich leicht in Säuren, bindet aber diese so lose, dass schon grössere Wassermengen hinreichen, den Salzen die Säure zu entziehen und das säureärmere Oxyd zu fällen; dadurch lassen sich Wismuthlösungen leicht erkennen; bringt man sie in eine grössere Menge Wasser, so entsteht eine Trübung oder ein weisser Niederschlag, der auf Zusatz von einer hinreichenden Menge Säure wieder verschwindet. Indessen ist diese Fällbarkeit der Wismuthsalze durch

Vasser keine unbedingte. Das Chlorwismuth wird durch jede Wassermenge gefällt, dagegen löst sich das basische Salz, welches aus dem salpetersauren Wismuth durch die 20—30fache Menge Wasser gefällt wurde, in sehr vielem Wasser vollständig auf, wenig Salzsäure aber oder Chlormetalle fällen einen Theil des Wismuthoxyds aus diesen Auflösungen wieder. Weinsäure hindert die Fällbarkeit es salpetersauren Wismuthoxyds durch Wasser nicht, aber der Niederschlag löst sich nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kali, Ammoniak oder kohlen-saurem Kali.

Die wichtigeren Reagentien auf Wismuthsalze sind:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus neutralen und sauren Wismuthlösungen schwarzes Schwefelwismuth, der Niederschlag erscheint lunkelbraun, wenn geringere Mengen Metall in der Lösung enthalten sind.

Kali und Ammoniak fällen Wismuthoxydhydrat, das sich weder in dem einen noch in dem andern Fällungsmittel löst.

Die kohlen-sauren Alkalien fällen kohlen-saures Wismuthoxyd bleibend.

Oxalsäure fällt erst nach längerer Zeit oxalsaures Wismuthoxyd, das in Salpetersäure wenig löslich ist.

Galläpfelaufguss gibt einen gelben Niederschlag.

Chromsaures Kali gibt ebenfalls einen gelben, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Zink fällt Wismuthlösungen regulinisch als schwammig schwarze Masse.

Die charakteristischsten Eigenschaften, an welchen das Wismuth in Auflösungen erkannt werden kann, sind dessen Fällbarkeit durch Wasser, besonders wenn es etwas Salzsäure oder Chlormetalle enthält, dann sein Verhalten zu Schwefelammonium, mit dem es einen schwarzen, in Schwefelalkalien unlöslichen Niederschlag gibt. Von Blei unterscheiden es sich durch seine Nichtlöslichkeit in Kali, durch die Nichtfällbarkeit mit Schwefelsäure und durch die Sprödigkeit des Wismuthmetalls.

§. 377.

Die Wirkungen des Wismuths auf den thierischen Organismus sind bloss an dem basisch-salpetersauren Salze näher gekannt. Dieses wirkt in grösserer Gabe giftig; man kennt einen Fall, in welchem zwei Drachmen Magisterium Bismuthi mit Cremor tartari in Wasser gelöst auf einmal innerlich genommen den Tod zur Folge hatten. Uebrigens werden Dosen bis zu einer halben Drachme innerlich verabreicht. Ja Monerat rühmt sich, seinen Patienten im Tage 10—70 Grammen (2 Unzen) Magisterium Bismuthi in Fleischbrühe oder Milch mit den besten Heilerfolgen zu geben; als constante Erscheinung beobachtete er schwarze Stühle, meist folgt denselben Verstopfung.

Die Symptome, unter welchen die Wismuthvergiftung sich kund gibt, sind die der Gastroenteritis; auch der Leichenbefund weist keine charakteristischen Veränderungen nach. Als Gegenmittel empfiehlt man gerbstoffhaltende Decocte, schleimige Getränke.

§. 378.

Die chemische Analyse wird ganz auf dieselbe Weise, wie bei den schwerer flüchtigen Metallen überhaupt ausgeführt. Wegen der Fällbarkeit der Wismuthsalze durch Wasser muss bei Untersuchung des Inhaltes des Magens und Darmcanals vorzüglich der in Wasser ungelöste Rückstand genauer geprüft werden.

Man prüfe vorläufig eine abfiltrirte Probe des flüssigen Inhaltes mit Schwefelwasserstoff, um zu erfahren, ob überhaupt noch ein schweres, durch dieses Reagens fällbares Metalloxyd zugegen sei, schlämme darauf die festen Bestandtheile mit Wasser und suche möglichst eine mechanische Trennung der heterogenen Substanzen zu erreichen; den schweren Bodensatz löse man in Salpetersäure und prüfe darauf die Lösung mit Schwefelwasserstoff, hätte dieser Versuch kein Resultat gegeben, so mische man das Untersuchungsobject mit Soda und glühe das Gemenge im bedeckten Tiegel. Aus dem geglühten Rückstande lässt sich das Metall durch Schlämmen leicht gewinnen. Das Schwefelwismuth, welches aus den Lösungen erhalten wird, reducirt man gleichfalls mit Soda und Cyankalium auf bereits bekannte Weise.

S i l b e r.

§. 379.

Von den chemischen Verbindungen dieses Metalls ist bloss das salpetersaure Silberoxyd (Höllenstein) in forensisch chemischer Beziehung von einiger Wichtigkeit.

Das Silber, dessen physikalische Eigenschaften aus dem gewöhnlichen Leben bekannt sind, löst sich leicht in Salpetersäure und in kochend heisser concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure greift dasselbe kaum an. Beim Schmelzen mit Alkalien oder Salpeter ändert sich das Silber nicht. Die Reactionen der Silberoxydsalze lassen sich am besten an dem salpetersauren Salze studiren.

§. 380.

Das salpetersaure Silberoxyd (*Lapis infernalis*) bildet entweder wasserhelle rhombische Tafeln oder im geschmolzenen Zustande Stängelchen von strahlig krystallinischen Bruchflächen, schmeckt bitter, scharf, wirkt ätzend, giftig, zerfrisst die organischen Stoffe und schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes. Die schwarzen Flecken, welche das salpetersaure Silberoxyd an organischen Stoffen erzeugt, verschwinden bei ihrer Behandlung mit Cyankalium, kommen aber, wenn man die Stoffe nach der Behandlung mit Cyankalium nicht sehr gut gewaschen hat, wieder zum Vorschein. Das salpetersaure Silberoxyd bleibt, wenn es ausser jeder Berührung mit organischen Stoffen ist, am Lichte weiss, in höherer Temperatur schmilzt es und bei fortdauernder Einwirkung entlässt es die Säure und hinterlässt regulinisches Silber. Auf glühenden Kohlen verpufft es. Es löst sich in 1 Theil kalten, $\frac{1}{2}$ Theil heissen Wasser und in 4 Theilen kochenden Weingeist. Organische Stoffe, z. B. Zucker, Gummi, Stärke etc. reduciren das Silber aus seiner Lösung. Die Lösung färbt, wie die Krystalle, die Haut und andere organische Stoffe violett, bei intensiverer Einwirkung des Sonnenlichtes schwarz. Die wichtigeren Reactionen auf Silberlösungen sind:

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle geben einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der in verdünnten Säuren unlöslich ist, von kochend heisser concentrirter Salzsäure wenig, in alkalischen Chlormetallen etwas leichter sich löst.

Ammoniak löst das Chlorsilber, so wie fast alle Silbersalze, schnell auf; das Chlorsilber nimmt am Lichte schnell eine violette oder schwarze Farbe an. Eisen

und Zink reduciren das Chlorsilber ziemlich rasch, heisse Kalilauge fällt daraus schwarzes Silberoxyd.

Aetzalkalien erzeugen einen hellbraunen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird und in Ammoniak sich auflöst.

Kleine Mengen von Ammoniak erzeugen in neutralen, aber nicht in sauren Silberoxydauflösungen einen braunen Niederschlag, der in mehr Ammoniak sogleich wieder verschwindet.

Galläpfelaufguss wirkt bei längerer Einwirkung reducierend auf Silbersalze. Die Reactionen mit Jodkalium, phosphorsaurem Natron und Cyankalium sind bereits bei den betreffenden Säuren besprochen.

Die Silbersalze charakterisiren sich am deutlichsten durch ihre Fällbarkeit mit Salzsäure, ihre Löslichkeit in Ammoniak und durch die Leichtigkeit, mit der sie in den regulinischen Zustand verwandelt werden können.

§. 331.

Das salpetersaure Silberoxyd erleidet durch fast alle organischen Stoffe, welche als Nahrungsmittel u. dgl. dienen, eine Zersetzung oder Fällung, es geht auch mit den Albuminsubstanzen Verbindungen ein; für die Absorption des Silbers und dessen Ablagerung in den Geweben spricht die zuweilen bei Silbereuren beobachtete dunkel olivenartige Färbung der Haut, und man hat dasselbe auch in der That in einzelnen Organen, selbst im Harne, nachgewiesen. In grösseren Dosen wirkt der Höllestein, besonders wenn er in wässriger Lösung gereicht wird, als ätzendes Gift, neben den Symptomen der Magenentzündung treten aber gewöhnlich auch Symptome einer intensen Störung der Nervencentra auf.

In der Leiche findet man keine constanten Veränderungen, meistens ist die Schleimhaut des Magens injicirt, stellenweise angeätzt, grauweiss oder auch schwarz; die Anätzung geht bisweilen so tief, dass die Muskelhaut blossliegt; in selteneren Fällen findet man die Magenwand perforirt. Im Munde und Oesophagus sind ähnliche Laesionen, hie und da trifft man weisse Coagulatmassen. Die charakteristische Färbung der Gewebe durch Silbersalze ist das verlässlichste Anzeichen für die Qualität des genommenen Giftes.

Ueber die tödtliche Dosis dieses Giftes lässt sich nichts Bestimmtes angeben, es kommt bei demselben mehr als bei vielen anderen auf die Form und auf das Vehikel an, in welcher das Gift in den Magen gelangt. In Pillenform kann man eine 3mal stärkere arzneiliche Dosis geben, als in wässriger Lösung. Enthält der Magen gerade eine grössere Menge Kochsalz oder Chlormetalle überhaupt, so kann bei einer ansehnlichen Gabe die Wirkung fast Null sein. Ein Apothekerlehrling verschluckte 32 Grammen (nahezu eine Unze) Höllestein und dennoch wurde er durch den rechtzeitigen Gebrauch von Kochsalz gerettet.

§. 332.

Die Untersuchung, durch welche das salpetersaure Silberoxyd in Gemengen nachgewiesen werden soll, unterliegt keinen Schwierigkeiten. Meistens wird man dasselbe nicht in Lösung auffinden und daraus durch Salzsäurè fällen können, da, wie bereits erwähnt, die meisten organischen Stoffe es in unlösliche Verbindungen überführen. Hat man daher in einer vorläufigen Probe kein Silber im aufgelösten Zustande gefunden, so ist es das kürzeste, die Substanzen, wenn es ihre Natur zulässt, zu schlämmen, den gesammelten Bodensatz mit Salpetersäure auszukochen, der Lösung etwas Salzsäure zuzusetzen, um die Silbersalze, welche etwa in Salpetersäure

sich gelöst hätten, zu fällen und den ungelöst gebliebenen Rückstand in Ammoniak zu lösen und daraus wieder durch Salpetersäure abzuschneiden. Das so gereinigte Chlor Silber reducirt man durch hineingelegte blanke Eisenstückchen. Es bleibt ein graues Pulver, das beim Drücken und Reiben Metallglanz annimmt und in Salpetersäure gelöst alle Reactionen auf Silberverbindungen vorzunehmen gestattet. Wichtig ist es hierbei, dass das reducirt Silber vom Eisen gereinigt werde, was durch Waschen mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser leicht zu erreichen ist.

Sind feste Stoffe, Organtheile u. dgl. zu untersuchen, so ist es wohl das kürzeste, sie mit Soda gemengt zu verkohlen und aus der Kohle durch Salpetersäure das Silber auszuziehen.

Wie das Silber quantitativ bestimmt werden könne, ist bereits bei der Bestimmung des Chlorwasserstoffes §. 124 pag. 92 angegeben.

G o l d.

§. 383.

Wiewohl die Goldpräparate als Gifte wirken, so dürfte doch nur höchst selten die Ausmittlung derselben Gegenstand forensischer Untersuchung werden. Es möge für diese Fälle genügen, die wichtigsten Eigenschaften und Reagentien auf Goldlösungen anzuführen.

Das Gold ist in fein vertheiltem Zustande ein braunes Pulver, das durch Drücken Metallglanz und seine bekannte gelbe Farbe annimmt; es ist in der stärksten Hitze feuerbeständig und wird auch durch oxydirende Substanzen nicht angegriffen. Nur das Königswasser oder chlorhaltige Salzsäure löst das Gold leicht auf. Salpetriche Salpetersäure nimmt beim Erhitzen nur Spuren dieses Metalls auf. Selensäure und Gemenge von Salzsäure und Chromsäure sind gleichfalls im Stande, das Gold zu lösen. Die Goldlösungen färben die Haut purpurfarben. Man kennt ein Goldoxydul und ein Goldoxyd. Jenes hat eine intensiv violette, fast schwarze Farbe, die beim Kochen in blaviolett übergeht, es bleibt im Wasser lange suspendirt und erst beim Kochen setzt es sich schneller ab; in etwas höherer Temperatur gibt es seinen Sauerstoff ab.

§. 384.

Das Goldoxyd sieht dem Eisenoxydhydrate ähnlich, löst sich etwas in heisser Kalilauge und wird von den meisten Sauerstoffsäuren entweder gar nicht oder nur sehr wenig angegriffen, am meisten noch löst die Essigsäure auf, aber nach längerem Stehen scheidet sich aus derselben Gold aus. Das beste Lösungsmittel ist Salzsäure, in der das Oxyd sich schnell auflöst und auch beim Kochen nicht mehr abgeschieden wird. Die Goldchloridlösung gibt mit folgenden Reagentien charakteristische Niederschläge.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelgold, das sich in Schwefelalkalien, insbesondere in überschüssigem Schwefelammonium vollkommen löst.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in sehr verdünnten Goldlösungen eine blaue Färbung, dann fällt braunes Gold regulinisch nieder, in concentrirteren Lösungen entsteht sogleich ein Niederschlag.

Zinnchlorür gibt eine purpurbraunrothe Färbung oder einen purpurrothen Niederschlag, der aus zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxidul besteht.

Oxalsäure bewirkt ein σ grünlichschwarze Färbung, nach längerer Zeit setzen sich Goldblättchen ab. Alcoholische Lösung = von Kleesäure und Goldchlorid wirken nicht reducirend auf einander.

Galläpfelaufguss gibt einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Gold, der beim Erhitzen braungelb wird.

Vollkommen reines Kali erzeugt keine Veränderung, eine Kalilösung, die organische Stoffe als Verunreinigung enthält, färbt die Goldlösung grün und nach einiger Zeit setzt sich ein unbedeutender schwarzer Niederschlag ab.

Ammoniak fällt gelbes Knallgold.

Alle organischen Substanzen bewirken bei Gegenwart von Kali eine Fällung von Goldoxydul meistens schon in der Kälte, bei nur wenigen ist zur Fällung die Mitwirkung der Wärme nothwendig, dabei aber erfolgt auch Reduction zu regulischem Golde.

Ammoniak erzeugt in den Goldlösungen bei Gegenwart von manchen organischen Stoffen keinen Niederschlag, z. B. wenn die Lösung Gummi oder Stärke enthält, andere Substanzen, z. B. Traubenzucker, wirken nach längerer Berührung auf den Niederschlag reducirend ein.

§. 355.

Bei einer allfälligen chemischen Ausmittlung ziehe man die verkohlten Massen zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser aus, um die übrigen Salze zu entfernen, und dann erst digerire man dieselbe in erwärmtem Königswasser, oder äschere sie ein. Lösungen werden directe mit den eben angeführten Reagentien auf Gold geprüft.

Zinkpräparate.

§. 356.

Unter den Metallen der Eisengruppe ist in forensischer Beziehung das Zink von besonderer Wichtigkeit, dasselbe hat in neuerer Zeit eine grössere technische Verwendung gefunden und wird auch in der Arzueikunde als Heilmittel gebraucht.

Das Zink hat eine bläulich-weisse Farbe, ein blättriges Gefüge, einen hakigen Bruch, ist wenig biegsam und dehnbar, bei hoher und bei niederer Temperatur ist es spröde, es schmilzt bei 360° , ist auch bei Zutritt der Luft in der Weissglühhitze flüchtig und brennt mit blendender, bläulich-grüner Flamme und Entwicklung eines starken Rauches von gebildetem Zinkoxyd, an feuchter Luft verliert es seinen Metallglanz, läuft an und bedeckt sich mit einer grauen oder schmutzig-weissen Schichte von Suboxyd oder kohlen-saurem Zinkoxyd.

Das Zink oxydirt und löst sich in den meisten Säuren entweder auf Kosten des Sauerstoffs der Säure selbst, oder des Hydratwassers, das sie enthalten; Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, auch viele organische Säuren, endlich selbst Kali und Ammoniak lösen das Zink auf und vereinigen sich mit demselben. Je reiner das Zink ist, desto mehr widersteht es der auflösenden Wirkung der Säuren. Das Zink fällt fast alle übrigen Metalle aus ihren Lösungen.

§. 357.

Das Zinkoxyd ist weiss, wenn es sehr stark geglüht wurde blassgelb, nimmt beim Erhitzen vorübergehend eine citronengelbe Farbe an, ist feuerbeständig, löst sich

in Säuren leicht auf, ebenso auch in Alkalien und in Ammoniak. Daher werden die Zinksalze von Kali und Ammoniak wohl gefällt, wenn man geringe Mengen des Fällungsmittels zusetzt, in grösseren Mengen desselben aber verschwindet der Niederschlag. Die verdünnte alkalische Lösung lässt beim anhaltenden Kochen das Zinkoxyd wieder fallen.

Weitere Reactionen, wodurch das Zink in seinen Lösungen erkannt werden kann, sind:

Schwefelwasserstoff fällt nur aus neutralen Lösungen einen kleinen Theil des Zinkoxyds als Schwefelzink und nur aus dem essigsäuren Zinkoxyd wird durch dieses Fällungsmittel die Base vollständig niedergeschlagen; das letztere erfolgt bei allen alkalischen Zinkoxydauflösungen. Daher fällt Schwefelammonium aus neutralen Zinklösungen alles Metall als weisses Schwefelzink, das aber selbst in verdünnten Säuren sich leicht auflöst.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd, wenn die Lösung nicht gleichzeitig zu viel Salmiak enthält, denn in diesem Falle gibt kohlensaures Alkali erst nach längerem Kochen einen Niederschlag. Das gefällte basisch kohlensaure Zinkoxyd löst sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels, aber in Kali und Ammoniak auf.

Kohlensaures Ammoniak erzeugt einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Die Zinkoxydsalze charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit im überschüssigen Kali und durch die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, selbst die Thonerde wird unter diesen Umständen nicht gefällt, und auch organische Stoffe hindern diese Reaction nicht.

Zinkoxydsalze.

§. 399.

Syn. Schwefelsaures Zinkoxyd. Weisser Vitriol, Gallitzenstein, Zinkvitriol.

Ist im wasserfreien Zustande ein weisses Pulver, mit Krystallwasser in Verbindung bildet es grosse wasserhelle, vierseitige Säulen, die an trockener Luft schwach verwitern, in Wasser sich sehr leicht lösen, in Weingeist unlöslich sind, säuerlich styptisch schmecken, beim Erhitzen Wasser, in hoher Temperatur die Säure verlieren, mit Kohle schwach geglüht ebenfalls zersetzt werden und Zinkoxyd mit Zink und Schwefelzink gemengt, bei heftigerem Glühen Zink zurücklassen.

Chlorzink (Zinkbutter) bildet im wasserfreien Zustande weisse Nadeln, die an feuchter Luft rasch zerfliessen, häufiger trifft man daher diese Verbindung als syrupdicke oder auch als verdünntere wässrige Lösung. Aus der syrupdicken Flüssigkeit scheidet zuweilen Wasser einen voluminösen weissen Niederschlag ab, beim Erhitzen verliert es Salzsäure, schmeckt ekeleregend brennend. Die trockene Masse ist in höherer Temperatur flüchtig.

Jodzink krystallisirt in Nadeln oder Octaëdern, zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Jod und Zinkoxyd, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst; die Lösung verhält sich ähnlich dem Chlorzink.

Cyanzink ist pulverförmig, weiss, in Wasser unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen und hinterlässt schwarzes Kohlenzink als Rückstand. In Cyankalium aufgelöst,

lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen. Ist von Aerzten mit dem Ferrocyanzink verwechselt worden, das durch Fällung von Zinklösungen mit Blutlaugensalz dargestellt wird.

Wirkungen des Zinks auf den Organismus.

§. 289.

Das metallische Zink äussert keine giftigen Wirkungen. Da es aber sehr leicht oxydirt und theilweise gelöst wird, letzteres sogar durch Fette, Kochsalz, Salmiak u. s. w., so kann allerdings auch das metallische Zink in den Magen gebracht, Vergiftungszufälle bewirken.

Das Zinkoxyd vereinigt sich allerdings mit den Albuminsubstanzen und den übrigen Bestandtheilen des Organismus, aber diese Verbindungen sind nicht so innig, wie die, welche das Kupfer, Blei oder Quecksilber bildet. Daher lässt sich auch das Zink leichter durch Säuren und selbst durch Ammoniak aus den organischen Stoffen ausziehen. Arbeiter, die dem Staube des Zinks und insbesondere seines Oxydes ausgesetzt sind, werden von entzündlichen Affectionen des Mundes und Darmcanals befallen, die an Intensität jenen bei Bleivergiftungen wenig nachstehen.

Das Zink wird gleichfalls resorbirt, die Nieren und die Leber sind es vorzüglich, welche das Zink aus dem Organismus entfernen.

Die Zinkverbindungen wirken in mittleren Dosen brechenenerregend, in grösseren Gaben zugleich (insbesondere das Chlorzink) als Caustica. Die Symptome einer Zinkvergiftung bieten nichts Charakteristisches. Würgen, Erbrechen, Kolikschmerzen, Durchfall, allgemeiner Collapsus, Respirationsbeschwerden, Schwindel und überhaupt Störungen des centralen Nervensystems, sind die gewöhnlichsten Erscheinungen.

Der Leichenbefund zeigt Entzündung und Anätzung des Gewebes, blutige Exsudate, zuweilen bloss Hyperämie oder auch gar keine auffallenden Laesionen.

Tödlich endende Vergiftungen mit diesem Metalle sind im allgemeinen selten, indess sind doch einige derselben bekannt geworden, die Grösse der dargereichten Gabe war aber nicht ausgemittelt. 1 Unze Chlorzinklösung, die bei 200 Gran Zinkchlorid enthalten durfte, erzeugte sehr schwere Zufälle, die bald angewandte zweckmässige Hilfe aber stellte nach 4tägiger Krankheit den Vergifteten wieder her. Ein 15 Monate altes Kind starb 10 Stunden nachher, als es von einer concentrirten Zinkchloridlösung gekostet hatte.

Als wirksame Gegenmittel sind: phosphorsaures Natron, kohlen-saure Bittererde, Soda und gerbstoffhaltige Decocte zu nennen.

Ausmittlung des Zinks in organischen Gemengen.

§. 290.

Die Entdeckung des Zinks unterliegt keinen grossen Schwierigkeiten, nur sind einige Vorsichteu zu beachten, damit man nicht Verlust erleide. Hohe Glühhitze bei der Zerstörung organischer Substanzen anzuwenden wäre fehlerhaft, weil dabei das reducirte Metall in Dampfform entweichen könnte; als ein schlechtes Verfahren wäre auch jenes zu bezeichnen, das die organischen Untersuchungsobjecte mit alka-

lischen Lösungen auszukochen empfiehlt, denn dabei scheidet sich, wie erwähnt, Zink unlöslich ab.⁴

Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, können demungeachtet mit Schwefelammonium gefällt werden, das erhaltene Schwefelzink muss man aber weiter prüfen, um sich zu überzeugen, dass keine Verwechslung mit Thonerde oder mit anderen durch Schwefelammonium fällbaren Verbindungen Statt fand. Man löse deshalb dasselbe in verdünnter Schwefelsäure, erwärme, um den Schwefelwasserstoff vollkommen zu verjagen, und prüfe die Lösung mit den charakteristischen Reagentien, insbesondere auf ihr Verhalten zu überschüssigem Ammoniak, indem das Zinkoxyd löslich, die Thonerde aber, die gleichfalls durch Schwefelammonium aus neutralen Lösungen gefällt wird, unlöslich ist.

Breiartige oder feste Stoffe kann man durch Kochen mit Salz- oder Salpetersäure und chlorsaurem Kali in eine Lösung überführen, diese mit Kali übersättigen, endlich durch Schwefelammonium fällen, den Niederschlag weiter prüfen.

Statt die Zerstörung auf nassem Wege zu bewirken, kann man die organischen Substanzen auf die bereits bekannte Art verkohlen, (die Hitze der kohligen Masse darf aber nie bis zum Rothglühen steigen) und aus der Kohle mit Salpetersäure das Zink ausziehen.

Die Darstellung des Zinks in metallischer Form ist nur bei grösseren Mengen durch Glühen des Oxydes, oder kohlen-sauren Salzes mit Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel oder in einem kleinen Destillirapparate ausführbar.

§. 391.

Quantitativ wird das Zink immer als Zinkoxyd bestimmt. Zu dem Ende muss das Schwefelzink in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtrirt, zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, und dann in eine kochend heisse Lösung von kohlen-saurem Natron gegossen werden; gut ist es, die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag rasch zur Trockene zu verdampfen und zu glühen, den Rückstand mit heissem Wasser zu waschen, und das erhaltene basisch kohlen-saure Zinkoxyd auf einem Filter zu sammeln; nachdem es gut gewaschen ist, wird es getrocknet, darauf im Platintiegel geglüht und gewogen. Das Filter verbrennt man auf dem Schälchen des Tiegels, die Asche wird zum Niederschlag gegeben.

E i s e n.

§. 392.

Die Eisensalze können, insbesondere nach Beschaffenheit ihrer Säure, den Nahrungscanal so reizen, dass sie wie die anderen schwächeren Metallgifte Entzündung mit allen ihren Folgen veranlassen. Vom schwefelsauren Eisenoxydul sind bereits mehrere Vergiftungsfälle bekannt geworden, aber da alle Nebenumstände zu wenig beachtet wurden, so lässt sich aus denselben noch nichts Positives über die Wirkungen dieses Salzes angeben. Wenn auch die Ausmittlung einer Vergiftung mit irgend einem Eisenpräparate kaum vorkommen dürfte, so ist doch die Kenntniss der chemischen Reactionen des Eisens nothwendig, weil dieselben sehr häufig bei den verschiedenen Untersuchungen des Gerichtschemikers auftreten.

Das Eisen ist ein constanter Bestandtheil des Organismus, insbesondere des Blutes; bei allen Analysen, welche die Ausmittlung eines anderen durch Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen fällbaren Metalls zum Gegenstande haben, wird man also gleichzeitig auch auf Eisen stossen. Aus diesem Grunde wird nie bei Zinkuntersuchungen z. B. rein-weisses Schwefelzink aus den Lösungen ler verkohlten organischen Massen erhalten, immer hat es mehr eine dunkle, graue oder selbst schwarze Farbe; erst bei der weiteren Analyse, wenn das Zink in Salpetersäure gelöst, mit überschüssigem Kali versetzt und dann neuerdings mit Schwefelammonium gefällt wird, erhält man reines Schwefelzink, mit dem alle anderen Reactionen nett und rein erhalten werden.

Aehnliches gilt für die übrigen Metalle der Eisengruppe, ihre Unterscheidung und quantitative Trennung vom Eisen ist nur dem möglich, der das eigenthümliche Verhalten des Eisenoxyduls und Eisenoxyds zu den Reagentien gut für seine Zwecke zu benützen versteht.

Das Eisen oxydirt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr leicht an der Luft und bedeckt sich mit einem rostfarbenen Ueberzug von Eisenoxydhydrat. Es löst sich in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Concentrirte heisse Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Eisenoxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen gleichfalls rasch auf, concentrirte dagegen hört unter gewissen Umständen auf, für das Eisen ein Oxydations- und Lösungsmittel zu sein. Chlorgas verwandelt das Eisen in Chlorid. Das gewöhnliche Eisen lässt bei allen Lösungsmitteln eine kohlenartige, oft braune, weiche Substanz als Rückstand. Entsprechend den zwei Oxydationsstufen des Eisens sind zwei Reihen von Salzen: Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, zu unterscheiden.

§. 393.

Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, krystallisirt dagegen von grünlicher oder bläulich-grüner Farbe, sie ziehen schnell Sauerstoff aus der Luft an, und gehen dadurch theilweise in Oxydsalze über, aus den Lösungen scheidet sich daher ein gelbes Pulver ab, das gewöhnlich ein basisches Oxydsalz ist.

Eisenoxydullösungen geben mit

Kali einen weissen, im Ueberschusse des Lösungsmittels unlöslichen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, das sich durch Aufnahme von Sauerstoff schnell grau, dann grün, endlich rothbraun färbt, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ist die Fällung durch Kali nicht vollständig. Enthält die Lösung Eisenoxyd, so erhält man keinen weissen, sondern sogleich einen licht-grünen oder braunen Niederschlag.

Ammoniak fällt Eisenoxydsalze nur aus Lösungen, die keinen Salmiak enthalten, der Niederschlag wird ebenfalls in einer Auflösung von Salmiak, doch nicht vollständig aufgelöst; aus der Lösung scheidet sich nach längerem Stehen an der Luft Eisenoxydhydrat als rostbraune Flocken ab.

Kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammoniak fällen weisses basisch-kohlensaures Eisenoxydul, das sich eben so rasch grün und an der Oberfläche braun färbt wie das Eisenoxydulhydrat. Salmiak löst auch diesen Niederschlag, die Lösung lässt aber ebenfalls nach einigem Stehen an der Luft Eisenoxydhydrat niederfallen.

Ferrocyankalium erzeugt einen hellblauen, bald sich dunkler färbenden Niederschlag, der in Salzsäure sich nicht löst.

Ferridcyankalium gibt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Bei Gegenwart von viel Eisenoxydul und wenig Fällungsmittel erscheint der Niederschlag grün und bleibt auch lange suspendirt.

Galläpfelaufguss erzeugt in Eisenoxydullösungen nur dann eine tintenblaue Färbung, wenn sie Eisenoxyd enthalten.

Schwefelwasserstoff gibt in Eisenoxydullösungen, wenn sie nicht alkalisch reagiren, keinen Niederschlag; Schwefelammonium dagegen fällt sogleich schwarzes Schwefeleisen, das sich an der Luft bald oxydirt, und dann rostbraun färbt. Es löst sich auch in sehr verdünnter Salzsäure und unterscheidet sich dadurch von Schwefelkobalt und Schwefelnickel. Enthält eine Lösung nur Spuren von Eisen, so färbt sie sich nach dem Zusatze von Schwefelammonium grün.

Salpetersäure in geringer Menge zu Eisenoxydullösungen gesetzt, erzeugt eine braune Färbung. (Vergl. pag. 83, §. 109.)

§. 304.

Die Eisenoxydsalze sind gelb oder braun gefärbt, die Lösungen nehmen beim Kochen eine rothe Farbe an, die desto dunkler erscheint, je basischer die Verbindung ist, doch scheidet sich dabei der grösste Theil als sehr basisches Salz unlöslich aus.

Die Reactionen der Eisenoxydsalze sind folgende:

Aetzkali und Aetzammoniak fällen rostbraunes Eisenoxydhydrat, das beim Kochen seine voluminöse Beschaffenheit verliert und von Salmiaklösungen nicht aufgelöst wird.

Kohlensaures Kali fällt, wenn die Lösungen nicht sehr sauer sind, Eisenoxydhydrat, das wenig Kohlensäure enthält. Die Fällung ist nicht vollständig, aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich nach längerem Stehen ein lichtbrauner Niederschlag ab.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich ähnlich, nur ist die Fällung noch unvollständiger; wenn das kohlensaure Ammoniak aber überschüssiges Ammoniak enthält, so fällt das Eisenoxyd aus seinen Lösungen vollständig nieder.

Kaliumeisencyanür bewirkt in Eisenoxydlösungen einen dunkelblauen Niederschlag.

Ferridcyankalium aber erzeugt bloss eine dunklere Färbung.

Galläpfelaufguss gibt in möglichst neutralen Lösungen eine tintenblaue Färbung, selbst wenn nur sehr geringe Spuren von Eisenoxyd vorhanden sind.

Schwefelwasserstoff scheidet in Eisenoxydlösungen Schwefel ab, indem er das Oxyd zu Oxydul unter Wasserbildung reducirt. Schwefelammonium fällt sogleich schwarzes Schwefeleisen; die letzten Spuren von Eisen, die in einer Flüssigkeit enthalten sind, zeigt Schwefelammonium durch eine grüne Färbung an.

Die Eisenoxydulsalze unterscheiden sich von den Eisenoxydsalzen durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff, zu Ferridcyankalium, zum Galläpfelaufguss und zur Salpetersäure. In den meisten Fällen hat man weder mit reinem Eisenoxydul noch mit reinen Oxydlösungen, sondern mit einem Gemisch von beiden zu thun, wesshalb man beiderlei Reactionen erhält.

Nicht flüchtige organische Substanzen hindern die Fällung des Eisens durch Alkalien, Eiweiss insbesondere hindert die Abscheidung des Schwefeleisens und verursacht eine grüne Färbung der Lösung bei Zusatz von Schwefelammonium.

M a n g a n.

§. 395.

Ist ein treuer Begleiter des Eisens, und ein wiewohl sehr unbedeutender Bestandtheil des Organismus. Unter seinen Oxydationsstufen ist bloss das Manganoxydul eine stärkere Basis, das häufigste Manganerz ist der Braunstein, der als Materiale zur Chlorentwicklung eine sehr häufige Anwendung findet.

Die Manganoxydulsalze sind weiss oder blass-rosenroth gefärbt, sie oxydiren sich an der Luft nicht zu Oxyd, wodurch sie sich von den Eisenoxydulsalzen unterscheiden. Die wichtigeren Erkennungsmittel sind:

Schwefelwasserstoff erzeugt nur in alkalischen Lösungen einen fleischrothen Niederschlag, Schwefelammonium bringt denselben in alkalischen und in neutralen Lösungen hervor; enthielt das Fällungsmittel viel Schwefel aufgelöst, so ist die Farbe des Niederschlages gelblich-weiss, wird aber nach langem Stehen, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit roth, an der Luft oxydirt er sich und wird braunschwarz. Geringe Mengen von beigemengtem Eisen verursachen eine schmutzgraue Färbung des Niederschlages.

Kali fällt weisses Manganoxydulhydrat, das sich beim Zutritt der Luft bald höher oxydirt und braun färbt. Salmiak hindert die Fällung nicht vollständig und löst auch den Niederschlag nicht völlig auf.

Ammoniak erzeugt bei Abwesenheit von grösseren Mengen Salmiak ebenfalls einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, das in zugesetzter Salmiaklösung verschwindet, aber nach längerem Stehen an der Luft dunkelbraunes Oxydhydrat absetzt.

Kohlensaures Kali fällt weisses, kohlensaures Manganoxydul, das in Salmiaklösungen etwas löslich ist. Beim Kochen der Flüssigkeit bildet sich braunes Manganoxydhydrat. Wird braunes Bleisuperoxyd mit verdünnter reiner Salpetersäure erhitzt, und setzt man dann etwas von einer Manganoxydulauflösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv purpurrothe Farbe an. Selbst die kleinsten Mengen Mangan kann man auf solche Art noch in Flüssigkeiten auffinden.

Mengt man ein trockenes Mangansalz mit Soda und etwas Salpeter und schmilzt das Gemenge im offenen Tiegel, so nimmt besonders nach dem Erkalten die Masse eine grüne oder wenigstens bläulich-grüne Farbe an.

Nicht flüchtige organische Stoffe verhindern die Fällung des Manganoxyduls durch Alkalien.

Nickel — Kobalt.

§. 396.

Von den giftigen Eigenschaften dieser Metalle weiss man bisher nur, dass sie Erbrechen erzeugen und Magenentzündungen veranlassen, wenn sie entweder innerlich genommen oder in das Unterhautzellgewebe eingebracht werden. Das Nickel ist silberweiss, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert, oxydirt

sich in der Glühhitze langsam und unvollkommen, löst sich in mässig verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure leicht, schwierig in verdünnter Schwefelsäure auf. In Chlorgas erhitzt verbrennt es zu Nickelchlorid. Das Nickeloxyd ist dunkelgrau, im Hydratzustande grün, die wasserfreien Salze sind gelblich, die wasserhaltigen grün, auch die Nickeloxydösungen haben eine grüne Farbe.

Die wichtigeren Reactionen sind:

Kali fällt apfelgrünes Nickeloxhydrat.

Ammoniak, in geringer Menge zugesetzt, verursacht eine grüne Trübung, die in mehr Ammoniak verschwindet, die Lösung ist pflaumenblau gefärbt, besonders wenn sie schon einige Zeit an der Luft gestanden hat. Kali fällt aus der ammoniakalischen Lösung apfelgrünes Hydrat. War in der Flüssigkeit gleichzeitig Kobalt zugegen, so ändert sich die pflaumenblaue Farbe nach der Ausfällung des Nickels durch Kali in rosenroth, da das Kobalt durch Kali aus der ammoniakalischen Lösung nicht gefällt wird.

Kohlensaures Kali fällt grünes, basisch-kohlensaures Nickeloxyd. Kohlensaures Ammoniak erzeugt denselben Niederschlag, der sich aber im überschüssigen Fällungsmittel zu einer blaugrünen Flüssigkeit löst.

Oxalsäure erzeugt in Nickellösungen erst nach einigem Stehen einen weissgrünen Niederschlag, dabei wird die überstehende Flüssigkeit farblos; in Ammoniak löst sich das oxalsäure Nickeloxyd auf, die ammoniakalische Lösung färbt sich besonders bei Zusatz von Salmiak blau, aber nach einiger Zeit setzt sich das oxalsäure Nickeloxyd aus der Lösung wieder ab. Enthielt das Nickel auch nur die kleinsten Mengen Kobalt beigemengt, so ist die ammoniakalische Lösung, nachdem sich das Nickel abgesetzt hat, rosenroth gefärbt, denn das oxalsäure Kobalt setzt sich viel langsamer ab als das Nickelsalz.

Schwefelwasserstoff fällt weder Nickel- noch Kobaltsalze aus neutralen oder sauren Lösungen. Schwefelammonium dagegen fällt sogleich schwarzes Schwefelnickel oder Schwefelkobalt, das sich nur in Königswasser und Salpetersäure vollständig löst, von verdünnter Salzsäure aber nicht aufgenommen wird. Das Schwefelnickel ist in Schwefelammonium, so wie in Alkalien nicht ganz unlöslich, daher die abfiltrirte Flüssigkeit braun gefärbt erscheint.

§. 397.

Die Eigenschaften des regulinischen Kobalts sind denen des Nickels ähnlich, das reine Kobaltoxyd ist olivengrün, dessen Hydrat blassroth, die Salze sind wasserfrei blau, wasserhaltig roth, auch die Lösungen sind meist roth, im concentrirten Zustande aber, so wie bei Gegenwart von viel freier Säure, blau oder grün.

Kali fällt Kobaltlösungen blau, der Niederschlag wird bei Zutritt der Luft grün oder blaugrau, indem er sich höher oxydirt, beim Erhitzen, insbesondere bei Abschluss der Luft, färbt sich der Niederschlag rosenroth; auf dem Filtrum aber gesammelt wird der Niederschlag grün.

Ammoniak gibt ebenfalls einen blauen Niederschlag von basischem Salz, der bei Abschluss der Luft rosenroth, bei Zutritt der Luft grün wird; im überschüssigen Ammoniak löst er sich zu einer braunrothen Flüssigkeit auf, beim Kochen scheidet sich ein braunes Pulver ab, bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Kali kein Niederschlag erzeugt.

Kohlensaures Kali fällt rosenrothes, basisch-kohlensaures Kobaltoxyd, das beim Kochen violett oder blau wird. Kohlensaures Ammoniak fällt ebenfalls rothes, kohlensaures Kobaltoxyd, das im überschüssigen Fällungsmittel und in Sal-

iak auflöslich ist, die Auflösung ist roth und färbt sich erst nach langer Zeit blau.

Oxalsäure fällt sehr langsam röthlich-weisses, oxalsaures Kobaltoxyd, das in Ammoniak und in kohlen-saurem Ammoniak mit rosenrother Farbe löst.

Nicht flüchtige organische Substanzen hindern die Fällung der Nickel- und Kobaltlösungen durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelammonium.

C h r o m.

§. 398.

Die Chromverbindungen finden als Farbstoffe eine verbreitete Anwendung, sie können also mit denselben leicht Vergiftungen vorkommen. Von den verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms sind das Chromoxyd und die Chromsäure die wichtigsten; mit ihnen allein kann der Gerichtschemiker zu thun haben.

Das Chromoxyd ist als Hydrat grünlich-grau, stärker getrocknet grün, in Säuren leicht löslich, nur concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in röthlich-weisses, unlösliches, schwefelsaures Chromoxyd. Das geglühte Chromoxyd ist dunkelgrün, in Säuren unlöslich, die Lösungen der Chromoxydsalze sind entweder violett, oder wenn sie unter Mitwirkung der Wärme bereitet wurden, grün gefärbt und schmecken süß, nur aus den violetten Auflösungen kann man krystallisirte Salze erhalten, die grünen Lösungen geben beim Abdampfen einen Syrup von derselben, nur dunkleren Färbung, und werden, nachdem sie mit Salpetersäure erwärmt und dann erkaltet sind, blau.

§. 399.

Die violetten Chromoxydlösungen verhalten sich zu manchen Reagentien anders als die grünen, welche durch Kochen aus jenen entstanden sind.

Kali erzeugt, in geringer Menge zugesetzt, in beiden Arten der Lösung einen hellgrünen Niederschlag, der sich in der Kälte leicht im überschüssigen Fällungsmittel unter grüner Färbung der Flüssigkeit löst, beim Kochen aber wieder zum Vorschein kommt. Salmiak fällt ebenfalls aus der alkalischen Lösung das Chromoxydhydrat.

Ammoniak fällt graublau-weißes Chromoxydhydrat, die Flüssigkeit ist röthlich gefärbt und enthält um so mehr Chromoxyd aufgelöst, als man Ammoniak zugesetzt hat; durch längeres Kochen wird alles Chromoxyd gefällt.

Einfach kohlen-saures Kali erzeugt einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner, später bläulich werdender Farbe löst, und durchs Kochen nicht wieder gefällt wird; ähnlich wirkt kohlen-saures Ammoniak.

Schwefelwasserstoff fällt Chromoxydlösungen nicht, Schwefelammonium bringt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen grünlichen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor.

Blaue Chromoxydlösungen geben mit phosphorsaurem Natron einen blau-violetten Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit ist schwach röthlich gefärbt, in grünen Lösungen entsteht erst nach längerer Zeit ein voluminöser grüner Niederschlag.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali färbt eine saure Chromoxydlösung dunkelbraungelb, und beim Zusatz von Ammoniak fällt braungelbes Chromsuperoxydhydrat heraus, die überstehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt, in neutralen Auflösungen dagegen erhält man durch chromsaures Kali sogleich einen gelben Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, auch diese Lösung nimmt dabei eine braungelbe Färbung an.

Durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali wird das Chromoxyd in allen seinen Verbindungen in Chromsäure verwandelt, die sich mit dem Alkali des salpetersauren Salzes vereinigt.

Chromsäure.

§. 400.

Die Chromsäure bildet entweder scharlachrothe Krystalle oder ein braunrothes Pulver, sie ist sehr häufig nach ihrer Bereitungsart mit Schwefelsäure verunreinigt; beim Erwärmen wird sie schwarz, beim Erhitzen entwickelt sie Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd; an der Luft zerfließt sie, in Wasser ist sie leicht löslich, die Lösung schmeckt sauer, zerfrisst die organischen Stoffe und färbt die Haut des Menschen gelb. In Alcohol löst sie sich leicht, aber sie wird auch dann rasch zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer braungelben Flüssigkeit auf. Mit den Alkalien bildet sie Salze, die im neutralen Zustande gelb, im sauren roth gefärbt sind, die gelben Salze verwandeln sich auf Zusatz von irgend welchen Säuren in die rothen.

Mit den übrigen Basen bildet die Chromsäure Salze, welche meist in Wasser, mehrere auch in Säuren unlöslich sind, eine gelbe, oder wenn sie überschüssige Base enthalten, eine rothe Farbe haben. In so ferne können die meisten Lösungen der schweren Metalle als Reagentien auf Chromsäure benützt werden. Am besten eignen sich dazu Blei und Quecksilberoxydulsalze, jene erzeugen einen gelben Niederschlag, der durch einen Zusatz von Ammoniak roth wird, die Quecksilberoxydulsalze geben sogleich einen rothen Niederschlag.

Rothe rauchende Salpetersäure erzeugt in den Auflösungen chromsaurer Salze eine dunkelbraune, dann grün-blaue Färbung der Flüssigkeit, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blau durch reducirtes Chromoxyd.

Salzsäure entwickelt in den Lösungen chromsaurer Salze, besonders beim Kochen Chlorgas, die Flüssigkeit enthält Chromoxyd und ist nach vollendeter Reduction smaragdgrün gefärbt. Enthielt das chromsaure Salz Schwefelsäure, so kann dieselbe erst nach der Reduction der Chromsäure durch Barytsalze entdeckt werden.

Schwefelwasserstoff reducirt die Chromsäure zu grünem Chromoxyd, Schwefelammonium fällt besonders beim Erwärmen ebenfalls Chromoxydhydrat aus den Lösungen der chromsauren Salze.

Die Chromsäure wird noch durch sehr viele andere Mineral- und organische Verbindungen reducirt, so durch Zinnchlorür, durch schweflige Säure, durch

Oxalsäure und viele andere organische Säuren, langsamer durch Zucker, nicht durch Essigsäure; starker Alcohol bei Zutritt der Luft auf krystallisirte Chromsäure geträpelt entflammt sich.

§. 401.

Ueber die giftigen Wirkungen des Chroms und seiner Verbindungen liegen noch wenig gereifte Erfahrungen vor. Das Chromoxyd scheint wenig giftige Eigenschaften zu haben, die Chloride wirken den Chlorverbindungen der meisten Metalle analog ätzend, jedoch in geringerem Grade als die Chromsäure. Von dieser kennt man ihre scharf ätzende Wirkung, wenn sie in concentrirter Lösung oder in fester Form applicirt wird. In neuerer Zeit hat sie deshalb besonders zur Zerstörung syphilitischer Affectionen eine grössere arzneiliche Anwendung gefunden. Es scheint aber, dass man bei Beurtheilung des Effectes dem Umstande keine Beachtung geschenkt hat, dass die Chromsäure meist mit Schwefelsäure bedeutend verunreinigt ist, und sich in vollkommen reinem Zustande schwer darstellen lässt. Auf die trockene unverletzte Haut wirkt die reine Chromsäure jedenfalls nur sehr langsam ein, man kann längere Zeit trockene Krystalle der Chromsäure zwischen den Fingern halten, ohne dass eine andere Wirkung als eine gelbe Färbung der Haut wahrzunehmen ist; das blossgelegte Corium dagegen wird von der Chromsäure rasch angeätzt, und durch tief fressende, ausserordentlich schmerzhaftige Geschwüre zerstört. In den Magen gebracht scheint sie gleich den anderen sehr reizenden Mineralsäuren zu wirken. Offenbar verdankt die Chromsäure diese zerstörenden Wirkungen der Eigenschaft: eines der kräftigsten Oxydationsmittel für organische Stoffe zu sein.

Das chromsaure Kali, und insbesondere das saure Salz, wirkt ebenfalls in den Magen gebracht, heftig reizend, erzeugt Gastroenteritis mit allen ihren Symptomen, nach dem Tode findet man die Mucosa des Darmcanals corrodirt. Ein zum Färben bestimmtes Pulver aus saurem chromsauren Kali, Weinstein und Sand bestehend, tödtete einen 64jährigen Mann, der dasselbe vor dem Schlafengehen einnahm, während der Nacht. In der Umgebung des Todten war keine Spur von Erbrechen oder Durchfall zu bemerken. Die Section wies nichts Pathologisches in den Organen nach, das auf die Wirkung des Giftes bezogen werden konnte.

§. 402.

Sollte in Organtheilen Chrom auf chemischem Wege nachgewiesen werden müssen, so ist es wohl das kürzeste, wenn eine mechanische Trennung des Metallgiftes nicht ausführbar ist, die Substanzen mit salzsäurehaltigem Wasser auszuziehen, und wenn die erhaltene Lösung weder durch ihre Farbe, noch durch die Reagentien die Gegenwart von Chrom zu erkennen gibt, den ungelöst gebliebenen Rückstand zu verkohlen und die verkohlte Masse mit Soda und Salpeter gemengt in einem Porzellantiegel zusammenzuschmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, und dann die Lösung, welche selbst bei kleinen Mengen von Chrom eine gelbe Färbung zeigt, nach dem Eindampfen, um eine concentrirtere Flüssigkeit zu erhalten, mit den angegebenen Reagentien auf Chromsäure geprüft.

U r a n.

§. 403.

Unter allen übrigen Metallen, die bisher noch bekannt sind, möge nur noch das Uran wegen seiner technischen Verwendung eine kurze Besprechung finden.

Dieses Metall ist schon in verdünnten Säuren löslich und bildet zwei Oxyde, das Uranoxydul und das Uranoxyd. Jenes bildet Salze, welche durch weitere Aufnahme von Sauerstoff sich zu Oxydsalzen oxydiren, und gewöhnlich grün gefärbt sind. Das Oxydul des Urans ist ein braunes Pulver, nach dem Glühen in Säuren, die concentrirte Schwefelsäure ausgenommen, unlöslich, Salpetersäure verwandelt es in Oxyd.

Das Uranoxyd hat als Hydrat eine gelbe, wasserfrei eine ziegelrothe Farbe, wird durch Glühen zu schwarzgrünem Uranoxyduloxyd reducirt. Es löst sich leicht in Säuren und gibt mit Kali einen gelben Niederschlag von Uranoxydkali. Ammoniak verhält sich eben so. Kohlensaure Alkalien, insbesondere die sauren kohlensauren Alkalien, geben in Auflösungen des Uranoxyds einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxydalkali, der sich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel löst, aus dieser Lösung schlägt Kali selbst die letzten Spuren des Uranoxyds nieder. Schwefelwasserstoff erzeugt in Uranoxydlösungen keine Fällung, aber Schwefelammonium gibt einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich erst nach längerem Stehen vollständig absetzt.

Alcohol reducirt im Sonnenlichte das Uranoxyd in den Auflösungen vieler Salze zu Oxydul.

Uranoxyduloxydlösungen werden durch Aetzkalkalien braun, und durch die kohlensauren Alkalien schmutzig-grün gefärbt.

Metalllegierungen oder gemengte Salze.

§. 404.

Es kann der Fall eintreten, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht bloss ein bestimmtes Metall oder irgend eine Verbindung desselben, sondern dass zwei und auch mehrere Metallsalze zugleich auszumitteln sind. Vergiftungen mit gemengten Substanzen, z. B. von arseniger Säure und Quecksilber- oder Kupferverbindungen, ereignen sich nicht gar so selten. — Es wäre unmöglich, für alle denkbaren Combinationen der verschiedenen Gifte besondere Verfahrensweisen anzugeben, wie sie entdeckt werden könnten. Einem aufmerksamen Chemiker, der den flüssigen und festen Theilen seines Untersuchungsobjectes eine gleich umsichtige Beachtung schenkt, kann nicht leicht irgend ein Bestandtheil des Giftes entgehen. Die Mittel zur qualitativen Trennung sind im Allgemeinen sowohl in der Einleitung pag. 19, §. 26 sqq. und pag. 24 sqq., als auch bei jedem einzelnen Metallgifte gegeben; ins Detail einzugehen, würde zu keinem Ziele führen, der Chemiker, der die allgemeineren Untersuchungsmethoden seinen individuellen Fällen nicht anzupassen oder sie

rnach zu modificiren versteht, soll im Interesse der Rechtspflege mit keiner foren-
chen Untersuchung beauftragt werden.

Noch nöge die Bemerkung ihre Stelle finden, dass es bei der Bestimmung der
standtheile eines gemengten Giftes von der grössten Wichtigkeit sei, den Affini-
sgesetzen gebührende Rechnung zu tragen.

Nicht immer bleiben in den Mischungen die Bestandtheile so gebunden, wie sie
r Mischung genommen wurden, sondern es findet nach den Gesetzen der einfa-
en und doppelten Wahlverwandschaft ein Austausch derselben Statt, so dass die
emische Analyse ganz andere Verbindungen ausmittelt, als zur Bereitung der ge-
ngten Giftsubstanz dienen.

Organische Gifte und Verbindungen von bestimmbarern chemischen Charakteren.

Opiumbasen.

§. 405.

Das Opium ist, wie bekannt, der eingedickte Milchsaft, welcher aus den unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* entweder durch Aufritzen (*Opium a lacrymis*) oder durch Zerquetschen und Auspressen derselben gewonnen wird. Gegenwärtig kommen im Handel sehr verschiedene Opiumsorten vor, die sich von einander schon durch ihr äusseres Ansehen und noch mehr durch einen sehr ungleichen Gehalt an wirksamen Bestandtheilen unterscheiden. Als die vorzüglichste Opiumsorte gilt allgemein die türkische oder levantische, die theils in Smyrna theils in Constantinopel zu Markte kommt, und deren bessere Exemplare schwierig zu erhalten sind. Diese enthalten 15—16, die gewöhnlicheren Brote 8—12 Procent Morphin. Das über Triest aus Smyrna versendete Opium enthält gewöhnlich zwischen 6—9, das bessere bis über 13, das schlechtere nur 3—4 Procent an Morphin. Das egyptische Opium kommt in Kuchen, deren Form, Grösse und Farbe sehr veränderlich ist, in den Handel, das aus Theben kommende hält man für das beste. Sein Morphingehalt schwankt zwischen 3—8 Procent. Das ostindische Opium, auch das bengalische genannt, steht dem egyptischen in seinem Morphingehalt ziemlich nahe. Das hie und da in Europa producirt Opium kommt allerdings bei gehöriger Sorgfalt dem türkischen Opium an Güte nahe, aber die Erzeugungskosten übersteigen dann weit den gewöhnlichen Einkaufspreis der besten Sorten des letzteren.

§. 406.

Mit Uebergang der Physiographie des Opiums möge hier bloss dessen eigenthümlich unangenehme, betäubende Geruch, sein widrig bitterer Geschmack und seine theilweise Löslichkeit in Wasser zu einer klaren, braun gefärbten, nicht schleimigen Flüssigkeit hervorgehoben werden.

Das Opium zergeht leicht im Munde und macht den Speichel grünlich-schamig. Die wichtigeren Bestandtheile des Opiums sind mehrere krystallisirbare Alkaloide, namentlich das Morphin, Narcotin, Codëin, Thebain, Papaverin, von welchen jedoch nur die zwei erstgenannten constant in jeder Opiumsorte sich finden, ferner die Meconsäure, endlich die nach ihren chemischen Beziehungen wenig bekannten Extractivstoffe, fette und ätherische (?) Oele, Gummi, Eiweiss u. dgl.

Die wirksamsten Bestandtheile des Opiums können aus denselben durch kochendes Wasser, durch Essig, noch leichter durch Alcohol ausgezogen wer-

en. Verdünnte Säuren, zum Theile auch alkalische Lösungen, Kalkmilch dgl., selbst fette und ätherische Oele nehmen dieselben auf.

Unter den giftig wirkenden Basen, welche das Opium enthält, nimmt unstreig das Morphin den ersten Platz schon desshalb ein, weil es in reichlichster Menge in demselben enthalten ist. Das Narcotin scheint nur sehr schwache giftige Wirkungen zu äussern, beträgt in den verschiedenen Opiumsorten oft nur $\frac{1}{2}$ — 1 und erhebt sich selten bis auf 8 Procente. Von den übrigen Basen kennt man die Wirkungen auf den menschlichen Organismus nur sehr unvollständig, sie kommen nimmer nur in sehr geringer Menge in einzelnen Opiumarten vor, in anderen fehlen sie gänzlich. Der Meconsäure hat man giftige Eigenschaften ganz mit Unrecht zugeschrieben, und eben so irrtümlich glaubt man häufig noch gegenwärtig, dass sich der Beweis einer Opiumvergiftung vorzüglich mit den Reactionen auf Meconsäure erstellen lasse.

M o r p h i n.

§. 407.

Das Morphin stellt entweder kleine, farblose, glänzende, vierseitige Säulen dar, die in weissem, aus krystallinischen Flocken bestehendes Pulver dar. Die Krystalle verlieren in mässiger Wärme Wasser und werden dadurch weiss und durchsichtig, bei etwas höherer Temperatur entweichen gleichfalls Wasserdämpfe aus den geschmolzenen Krystallen; nach dem Erkalten nimmt das Morphin wieder krystallinische Textur an; geschmolzen sieht es dem schmelzenden Schwefel ähnlich, an der Luft erhitzt riecht es harzartig, raucht, entzündet sich und verbrennt mit stark rauchender Flamme unter Zurücklassung von Kohle.

Das Morphin ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem sehr schwer löslich. Es braucht 90 Theile kalten und zwischen 20 — 30 Theile kochenden Alcohol zur Lösung, in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, schmecken bitter. Fette und flüchtige Oele nehmen wenig Morphin auf, mit Campher lässt es sich zusammenschmelzen. Alkalien, Ammoniak und selbst Kalkwasser lösen beträchtliche Mengen Morphin. Aus der alkalischen Lösung krystallisirt das Morphin in dem Masse, als das Alkali mit der Kohlensäure der Luft gesättigt wird.

Das Morphin erleidet mehrere Zersetzungen, von welchen einige so charakteristisch sind, dass sie als Erkennungsmittel für Morphinverbindungen benützt werden.

Chlorgas und auch Jod zerlegen schon in der Kälte, verdünnte Schwefelsäure dagegen erst beim Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes bis 160° das Morphin derart, dass aus den Zersetzungsproducten dasselbe nicht mehr dargestellt werden kann.

Concentrirte Salpetersäure färbt das Morphin zuerst schön orangeroth, darauf geht diese Farbe in gelb über, endlich bildet sich Oxalsäure. Man will diese Reaction zur Entdeckung der Morphinsalze anempfehlen, aber Brucin, Strychnin und ihre Salze geben dieselbe Färbung, es fehlt also das Charakteristische.

Jodsäure wird durch Morphin selbst bei sehr grosser Verdünnung unter Abscheidung von Jod zersetzt, es entsteht in verdünnten Lösungen eine gelbe Farbe, in concentrirten ein kermesbrauner Niederschlag; gab man zur Flüssigkeit Stärkekleister, so wird die Empfindlichkeit dieser Reaction sehr gesteigert. Entscheidend

aber ist sie nicht, denn das Blutserum, die albuminösen Flüssigkeiten, die Harnsäure und viele andere organische Verbindungen wirken ebenfalls zeretzend auf die Jodsäure ein, machen Jod frei und färben den Stärkekleister blau.

Neutrales Eisenchlorid, so wie jedes andere (nur nicht das essigsäure) neutrale Eisenoxydsalz ertheilt dem Morphin eine schön blaue Farbe, die durch überschüssig zugesetzte Säure verschwindet, beim Neutralisiren mit Alkali aber wieder erscheint. Durch Erhitzen, durch Alcohol, durch Essigäther wird diese Farbe zerstört. Thierische oder vegetabilische Extractivstoffe, so wie essigsäure Salze machen die Farbe unrein oder minder deutlich. Dampf man die blaue Lösung ab, so erhält man eine braune zerfliessliche Masse, aus der Alcohol einen Theil auflöst, dampft man die alcoholische Lösung ab und zieht den Rückstand mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten grüne Kryställchen, welche grosse Quantitäten Wasser blau färben. Der vom Alcohol ungelöste Rückstand fällt seine wässrige Auflösung violett. Bei Gegenwart von Meconsäure erzeugt das Eisenchlorid keine blaue, sondern eine rothe Färbung.

§. 408.

Das Morphin neutralisirt die Säuren vollständig. Da aber sein Atomgewicht bedeutend höher ist, als das der Säure, so bedarf es zur Neutralisation nur einer sehr geringen Menge derselben. Die Salze sind meist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, sie schmecken den Krähenaugen ähnlich sehr widrig bitter und wirken insgesamt giftig.

Das salzsaure Morphin bildet büschelförmig vereinigte, seidenglänzende Prismen, die 16—20 Theile kaltes und gleiche Gewichtstheile kochendes Wasser zur Lösung bedürfen, sich leichter noch in Weingeist, aber gar nicht in concentrirter Salzsäure lösen. Weniger concentrirte Salzsäure bildet mit Morphin ein dickes Coagulum aus weissen Flocken, welche meist in viel Wasser verschwinden.

Das essigsäure Morphin bildet gleichfalls feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, meist aber wird es als eine firnissartige Masse, die ein amorphes, weißliches Pulver gibt, erhalten, löst sich in Weingeist weniger leicht als in Wasser, die Lösung verliert beim Erwärmen leicht einen Theil der Essigsäure, und setzt dadurch Morphin ab.

Häufig ist das essigsäure Morphin mit Narcotin stark verunreiniget, oder besteht ganz daraus, es bleibt dann in verdünnter Essigsäure ein ungelöster Rückstand, der die Reactionen des Morphins nicht zeigt.

Das meconsäure Morphin krystallisirt nicht, ist in Wasser und Alcohol leicht löslich, färbt Eisenoxydsalze nicht blau, sondern roth. An diese Säure ist das Morphin grösstentheils im Opium gebunden.

Ausser den bisher angeführten Erkennungsmitteln des Morphins werden die Morphinsalze noch gefällt:

Durch Kali und Ammoniak, wenn sie nicht im Ueberschusse zugesetzt werden. Das gefällte Morphinumoxydhydrat ist ein weisses, krystallinisches, in Kali leicht, in Ammoniak, Salmiak und in kohlen-saurem Ammoniak schwerer lösliches Pulver. Aus der Lösung in Kali schlägt doppelt kohlen-saures Kali oder Natron, besonders beim Kochen, das Morphin wieder nieder, denn einfach kohlen-säure Alkalien fällen ebenfalls Morphin im Hydratzustande, und das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel löst den Niederschlag nicht auf.

Doppelt kohlen-saures Kali oder Natron fällt nur aus neutralen, nicht aus angesäuerten Lösungen des Morphins, letzteres als krystallinisches Pulver.

Narcotin.

§. 409.

Das Narcotin bildet entweder gerade rhombische Säulen oder seltener perlterglänzende Schuppen, in fester Form geschmacklos, bis 170° erhitzt schmilzt, verliert Wasser, erstarrt aber nach dem Erkalten wieder krystallinisch. In Wasser es kaum löslich, in Alcohol und Aether löst es sich erst in der Wärme in trächtlicheren Mengen auf, die Lösungen verändern die Pflanzenfarben nicht, und hmecken sehr bitter. Von ätherischen und fetten Oelen wird das Narcotin aufgelöst.

Das Narcotin erleidet gleichfalls durch Chlor, durch Salpetersäure, durch Schwefelsäure, mit Superoxyden u. dgl. Zersetzungen, mit Schwefelure und Braunstein erhitzt, zerfällt es unter Entwicklung von Kohlensäure in Piansäure und Cotarnin, eine organische Base, die durch Kali, aber nicht von Ammoniak gefällt wird, und sich im heissen Wasser, in Alcohol und Aether leicht auflöst. Mit Kali vereinigt sich das Narcotin zu Narcotinkali, das einen an Farbe und Consistenz dem Terpentin ähnlichen Körper darstellt, aus welchen durch Kochen oder durch Säuren das Narcotin unverändert abgeschieden werden kann.

Mit den Säuren vereinigt sich das Narcotin zu Salzen, welche insgesamt sauer agiren, noch stärker bitter als die Morphinsalze schmecken, wenn sie an schwächere Iuren gebunden sind, ähnlich den Wismuthsalzen in saure und basische Salze zerlegt werden, beim Erhitzen ihrer Lösungen ihre Säure, wenn sie flüchtig ist, verlieren, eist unkrystallisirbar, in Wasser, Alcohol und Aether löslich sind.

Reine, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien fällen das Narcotin aus den Auflösungen seiner Salze im Hydratzustande als weisses krystallinisches Pulver, das sich im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löst.

Schwefelsäure löst das Narcotin zu einer gelben, beim Erwärmen braun werdenden Flüssigkeit, enthält aber die Schwefelsäure auch nur eine Spur Salpetersäure, so wird die gelbe Farbe der Lösung intensiv blutroth, mehr Salpetersäure macht diese Farbe verschwinden.

Löst man eine Narcotinverbindung in verdünnter Schwefelsäure und kocht die Lösung nach Zusatz von fein gepulvertem Braunstein einige Minuten, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der durch Ammoniak kein Narcotin mehr gefällt wird; mit Kali dagegen einen Niederschlag von Cotarnin gibt.

Die unterscheidenden Merkmale des Narcotins vom Morphin sind: 1. Die Unlöslichkeit des Narcotins in Aether. 2. Dessen Unlöslichkeit in Alkalien, Ammoniak und Kalkwasser. 3. Die rothe Farbe, welche die schwefelsaure Lösung erst auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure annimmt. 4. Der Mangel der blauen Färbung, welche Eisenoxydsalze bei Morphinverbindungen erzeugen.

Codëin.

§. 410.

Diese Base ist den Morphinpräparaten häufig beigemischt, indem es in der salzsauren Lösung enthalten ist, aus der man bei der Morphinbereitung letztere Base

durch Ammoniak fällt. Es krystallisirt das Codëin in vierseitigen Prismen oder in rhombischen Octaëdern, schmilzt wie das Morphin bei 150°, reagirt stark alkalisch, löst sich aber viel leichter im Wasser als das Morphin. Kocht man Codëin in weniger Wasser als es zur Lösung bedarf, so schmilzt der ungelöst gebliebene Rückstand zu einer schweren öartigen Masse. Dasselbe löst sich auch in Alcohol und in Aether leicht auf. Das Codëin schmeckt für sich (Unterschied vom Narcotin, das für sich geschmacklos ist) und in seinen Auflösungen bitter, röthet nicht die Salpetersäure und färbt auch Eisenoxydsalze nicht blau, in wässerigen Alkalien ist es nicht ganz unlöslich, von Ammoniak erfordert es 68 Theile zur Lösung, Galläpfeltinctur fällt die Codëinsalze, die Morphinsalze dagegen nur dann, wenn sie ganz frisch bereitet ist. Sublimat, der mit Morphin ein weisses in kaltem Wasser, Weingeist und Aether schwer lösliches Doppelsalz bildet, erzeugt in Codëinlösungen keinen Niederschlag. Schwefelblausäure erzeugt in einer weingeistigen, nicht zu verdünnten Codëinlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Das Codëin scheint dem Morphin ähnliche giftige Eigenschaften zu besitzen.

§. 411.

Die übrigen Opiumbasen sind nach ihren chemischen Reactionen noch so ungenügend bekannt, dass sich darüber nur sehr wenig angeben lässt, wie man zu ihrer Entdeckung bei forensisch chemischen Untersuchungen gelangen könnte. Auch ihre Wirkungen auf den menschlichen Organismus sind nicht ermittelt.

Das Thebain ist dem Narcotin ähnlich, schmeckt aber scharf, styptisch, reagirt alkalisch, löst sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether. Concentrirte Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, färbt es sogleich blutroth und nicht wie das Narcotin zuerst gelb; von Eisenoxydsalzen wird es nicht blau. Salzsäures Gas zerstört es augenblicklich. In Alkalien ist es nicht löslich.

Das Narcëin schmeckt schwach bitter, hintennach metallisch; löst sich bloss in Alcohol leicht, in Wasser schwer, in alcoholfreiem Aether gar nicht, schmilzt bei 92°. Es erleidet manche charakteristische Farbenänderungen bei der Behandlung mit Säuren. Mit salzsäurem Gase färbt es sich gelb, wird darauf die Masse mit Wasser befeuchtet, so erscheint sie blau, und löst sich in mehr Wasser ohne Farbe auf. Gibt man aber wasserbegierige Stoffe, z. B. geschmolzenes Chlorcalcium, in die Lösung, so kehrt die blaue Farbe wieder. Beim Abdunsten einer farblosen Lösung wird dieselbe zuerst roth, dann violett, endlich dunkelblau. Mässig verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen dieselbe Färbung, nicht aber Eisenoxydsalze.

Das Pseudomorphin ist in kaltem Wasser schwer, wenig in verdünntem Weingeist, gar nicht in absolutem Alcohol und Aether löslich, Alkalien lösen es leicht, Ammoniak schwer auf. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt es eine blaue Farbe, die beim Kochen grün wird. Salpetersäure bewirkt damit dieselbe Reaction, wie mit Morphin. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es wenig, in grösserer Menge von Salzsäure und noch mehr von Essigsäure gelöst.

Das Porphyroxin (Opin) scheint Bestandtheil eines jeden Opiums zu sein. Es löst sich in Alcohol, Aether und verdünnten Säuren leicht auf, aus den letztern wird es durch Alkali als eine voluminöse harzige Masse gefällt, die Auflösungen in Mineralsäuren färben sich beim Kochen roth, Alkalien fallen aus den rothen Lösungen aber wieder farbloses Phorphyroxin.

Noch möge der Meconsäure, an welche im Opium der grössere Theil der Basen

gebunden ist, in kurzen Worten Erwähnung geschehen. Sie wird aus dem wässerigen Auszuge des Opiums durch Zersetzen der bis zur Syrupdicke verdampften Flüssigkeit mit Chlorcalcium an Kalkerde gebunden, abgeschieden. Die isolirte Säure bildet rhombische Prismen, ist geruchlos, schmeckt schwach, aber deutlich sauer, löst sich leicht in Wasser. Beim Kochen der wässerigen Lösung, so wie beim Erhitzen derselben über 120° verwandelt sich die Meconsäure unter Freiwerden von Kohlensäure in eine neue Säure, die Komensäure, die bei noch höherer Temperatur unter heftigem Verlust von Kohlensäure in Brenzmeconsäure übergeht. Alle diese drei Säuren färben Eisenoxydsalze blutroth. Die meisten Salze der Meconsäure sind in Wasser schwer löslich und leicht krystallisirbar, in Weingeist lösen sie sich nicht auf. Das meconsaure Silberoxyd löst sich in Salpetersäure und die Lösung gibt beim Kochen Cyansilber, ohne dass salpetrige Dämpfe entweichen.

Wirkungen des Opiums und seiner giftigen Basen auf den menschlichen Organismus.

§. 419.

Es lässt sich nicht läugnen, dass je nach der Individualität und auch je nach den Präparaten die therapeutischen Wirkungen des Opiums sehr verschiedene, oft sogar ganz entgegengesetzte sein können. Nicht das Gleiche lässt sich von den toxischen Wirkungen dieser Stoffe behaupten. Der Symptomencomplex, welcher bei Morphinvergiftungen auftritt, ist wenig von jenem verschieden, durch welchen sich eine Opiumvergiftung kundgibt. Ungeachtet die Symptome der Narcose manches Eigenenthümliche an sich haben, so lässt sich doch nicht aus ihnen allein mit voller Bestimmtheit eine Vergiftung diagnosticiren, denn die Symptome, welche bei der Hyperämie und Reizung des Gehirns in Folge anderweitiger Ursachen, z. B. bei der Gehirnentzündung, bei Apoplexien, so wie bei der Gehirnerweichung auftreten, unterscheiden sich wenig von jenen der Narcose.

Die ersten Symptome, die man bei den mit Opium oder Morphin vergifteten Personen wahrnimmt, sind in ihrer Gesamtheit jenen nicht unähnlich, durch welche sich die Trunkenheit höheren Grades kundgibt. War die vergiftende Dosis eine mässige, so folgt auf eine kurze Erregung der geistigen Thätigkeit eine baldige Depression, Schwindel und Eingenommenheit des Kopfes, verminderte Perception durch die Sinnesorgane, Schlafsucht, gewöhnlich Contraction der Pupille, erhöhter Durst, Trockenheit des Mundes, Ekel und Erbrechen, fast immer stellt sich ein sehr lästiges Hautzucken ein, auf welches nicht selten ein Exanthem erfolgt; auch der Schweiss ist eine fast constante Erscheinung. Stuhlverstopfung kommt nicht immer vor. Die Harnabsonderung ist häufiger vermindert als vermehrt, die Entleerung desselben meist erschwert.

Bei den höchsten Graden der Opiumwirkung, welche durch grössere Gaben hervorgerufen wird, fehlt meist das Erbrechen, ja im Gegentheile oft ist es unmöglich, durch Brech- und Reizmittel dasselbe hervorzubringen. Es stellt sich rasch Schwindel und Betäubung ein und bald verfällt der Vergiftete in den Zustand völliger Bewusstlosigkeit und verhält sich gegen die stärkeren Reize ganz unempfindlich; aus dem comatösen Zustande lässt sich derselbe kaum erwecken, und gelang es auch für den Moment, so verfällt er dennoch sogleich wieder in denselben; die Muskeln sind erschlafft, die Extremitäten so schwach, dass sie unter der Last des Körpers erzittern.

Das Gesicht ist blass und zeigt eine todtenähnliche Ruhe; in manchen Fällen, wo die Gehirncongestion immer stärker wird, färbt es sich livid. Die Haut ist kalt, oft mit klebrigem Schweisse bedeckt und juckt sehr stark. Nur selten gehen dem Tode Convulsionen voraus. Dieser tritt meist schon innerhalb 10—15 Stunden ein, dauert der Zustand länger, so erfolgt meistens Genesung innerhalb kurzer Zeit. Nur Mattigkeit, Muskelzittern, Verdauungsschwäche und bitterer Geschmack bleiben längere Zeit zurück.

§. 413.

Die Laesionen an der Leiche zeigen nichts Charakteristisches. Man findet nie die Applicationsstellen entzündet, höchstens ist der Magen stellenweise hyperämisch. Dagegen ist das Gehirn mit seinen Hüllen, ebenso das Lungenparenchym, fast constant im Zustande der Blutüberfüllung, auch das Herz und die grossen Gefässe sind mit dunkelroth, bald flüssigem, bald coagulirtem Blute erfüllt.

Vom Morphin insbesondere wird behauptet, dass es endermatisch applicirt energischer wirke, als vom Magen aus. Klystiere von Opium oder Morphin erzeugen sehr rasch die Intoxicationsphänomene. Das Morphin wird absorbirt; man will es im Harn und Flaudin in der Leber nachgewiesen haben. Den Opiumgeruch hat man in den Secreten und Exhalationen wieder erkannt, und Säuglinge sah man in Narcose verfallen, wenn die Ammen Opium innerlich gebrauchten.

Ueber die lethale Dosis lässt sich für das Opium und dessen Präparate fast noch weniger angeben, als für alle übrigen Gifte; es gibt keinen giftigen Stoff, an dessen Wirkung sich der Organismus leichter gewöhnen könnte, als das Opium. Man kannte Opiophagen, die es täglich bis zu mehreren Unzen genossen. Ein Engländer nahm täglich bis 9 Unzen Laudanum zu sich, ohne dass andere als die beabsichtigten, gelinde berauschenden Wirkungen eintraten, und ein Weib, das in ihrem 80. Lebensjahre starb, war seit 40 Jahren gewohnt, täglich eine halbe Unze Laudanum zu verzehren. Eine andere Frau brachte es durch die Gewohnheit so weit, täglich 4 Unzen Opiumtinctur zu nehmen.

Beispiele von tödtlich endenden Vergiftungen sind mehrere bekannt, so von 2 Unzen Laudanum, auf welche innerhalb 5 Stunden der Tod erfolgte; dagegen war dieselbe Dosis nicht vermögend, bei einem Trunkenbolde, der allerdings der Vergiftung unterlag, innerhalb der ersten 5 Stunden Schlaf zu machen. Auf 2 Drachmen Opium starb nach 6½ Stunden ein kräftiger Soldat. In einem Falle bewirkten 36 und in einem andern Falle 60 Gran Opium den Tod. Selbst eine halbe Unze der Tinctur ward eine tödtliche Gabe. 7 Gran Morphin hatten den Tod zur Folge. Die kleinste Menge Opium, welche einen Erwachsenen tödtete, war in einem Falle 4½ Gran mit Campher abgerieben. (?) Ein Weib wurde durch 8 Gran Opium, das sie in 2 Dosen genommen hatte, getödtet. Ein halber Theelöffel voll einer Tinctur, aus 1 Unze Pimentwasser und 12 Gran Tinctura Opii, tödtete ein 2 Tage altes Kind nach 14 Stunden, und ein 3 Tage altes Kind erlag einer Gabe, die aus dem 4. Theil einer 10 Tropfen Laudanum enthaltenden Tinctur bestand. Bei einem jungen Manne von 24 Jahren, der 55 Gran Morphin in 1 Unze Wasser, mit gummösem Syrup gemengt, verschluckt hatte, stellten sich die ersten Vergiftungssymptome erst nach 1½ Stunden ein, die darauf rasch zu solcher Höhe sich entwickelten, dass man alle ärztlich angewandte Hilfe für vergeblich hielt, aber schon 5½ Stunden nach der Vergiftung nahmen die Symptome ab und nach 8 Stunden war der Vergiftete ausser Gefahr. Man gab demselben innerhalb 16 Stunden 7 Pfund des stärksten Kaffees, nebstbei wurden innerhalb der ersten 5 Stunden 3 Aderlässe vorgenommen, und ihm 3 Stunden nach der Vergiftung eine Mixtur aus 1 Unze Jod-

tinctur und Jodkali in 3 Unzen Wasser auf 2mal innerhalb einer Viertelstunde verabreicht. Während alle früher angewandten Brechmittel fruchtlos waren, erfolgte auf die 2. Gabe dieser Mixtur sogleich Erbrechen. Mit Moxen und scharfen Einreibungen auf die Haut wurde nicht gespart. In einem andern Falle trat schon 20 Minuten nach der endermatischen Anwendung von $\frac{9}{10}$ Gran Morphin Störung des Sehvermögens, Erbrechen, Betäubung etc. ein. Ein Cataplasma aus Leinsamen, dem 1 Unze aromatischer Opiumtinctur beigelegt wurde, tödtete den Patienten nach 24 Stunden. (?) Dass Abkochungen von Mohnköpfen und Mohnsamen bei Kindern Narcose hervorrufen, ist durch mehrfache Erfahrungen bestätigt.

Opium, welches mit Ammoniak oder mit Wasser oder mit Weingeist ausgezogen wurde, ist nur dann noch im Stande Intoxicationen zu bewirken, wenn durch diese Lösungsmittel die Extraction der giftigen Basen nicht vollkommen gelungen ist. Bloss mit Aether ausgezogenes Opium besitzt noch alle seine giftigen Eigenschaften. Ueber Opium abdestillirtes Wasser wirkt nicht giftig. Das wässrige Opiumextract ist nochmal so wirksam wie das rohe Opium, und 2 Theile desselben sind ungefähr im Stande, dieselben Wirkungen wie ein Theil Morphin zu erzeugen. Von Narcotin führt man an, dass es in Oel gelöst giftige Eigenschaften äussere, die es in Verbindungen mit Säuren nicht besitzt. Es fragt sich aber, ob mit reinen Substanzen experimentirt wurde. Gewisses lässt sich über diesen Punct nicht feststellen, um so weniger, da neuere Untersuchungen gelehrt haben, dass zuweilen im Handel ein Narcotin vorkomme, welches die gewöhnlichen Eigenschaften dieser Base nicht besitzt und von dem es noch nicht entschieden ist; ob es eine neue Base oder nur eine besondere Modification des Narcotins sei.

§. 414.

Von den Gegenmitteln, welche bei Opiumvergiftungen empfohlen werden, halten nur wenige eine strengere Prüfung aus. Unstreitig müssen die Jodtinctur und die Chlorina liquida obenan gestellt werden, denn sie vermögen, ohne desshalb bei vorsichtigem Gebrauch selbst schädlich zu wirken, die giftigen Basen des Opiums zu zersetzen und dadurch unwirksam zu machen. Die Galläpfeltinctur kann das Gift in eine schwer löslichere Verbindung nur dann überführen, wenn sie frisch bereitet war; alte Galläpfeltinctur ist völlig unwirksam. Kaffeefuguss kann nicht als directes Gegenmittel gelten, weil er nicht die Eigenschaft hat, die giftige Substanz im Magen zu zersetzen oder unwirksam zu machen; nur als Reizmittel mindert er die Zufälle der Vergiftung. Campher kann nur in dem letzteren Stadium der Vergiftung nützlich sein, anfangs gereicht, unterstützt er die giftige Wirkung des Opiates. Säuren begünstigen die Löslichkeit und damit die schädliche Wirkung des Giftes.

Nachweisung des Opiums oder seiner giftigen Basen in Gemengen.

§. 415.

Soll durch die chemische Untersuchung die Gegenwart des Opiums oder eines seiner Bestandtheile nachgewiesen werden, so muss wohl auch hierbei die allgemeine Regel gelten, dass dieser Nachweis nur dann für genügend erkannt werden könne, wenn die chemisch darstellbaren Bestandtheile des Opiums wirklich dargestellt wurden. Aber in vielen Fällen wird dieses platterdings unmöglich sein und der Chemiker muss sich zufrieden stellen, wenn es ihm gelang, durch die zuverlässigeren Reactionen über die

Gegenwart der fraglichen Objecte bestimmten Aufschluss zu erhalten. Damit aber in diesen Fällen das Ergebniss der chemischen Analyse nichts an juridischer Beweiskraft verliere, so müssen wenigstens die Reactionen auf eine Weise vorgenommen werden, bei welcher jeder Irrthum und jede Täuschung möglichst fern gehalten ist. Farbreaktionen sind es zunächst, durch welche die Bestandtheile des Opiums entdeckt werden; man vergesse nicht, dass nur an möglichst farblosen Stoffen diese Reactionen nett und rein auftreten, und beachte wohl die beim Morphin, Narcotin und bei der Meconsäure angegebenen Bedingungen, unter welchen sie sich bilden. Man hüte sich, an gefärbten Flüssigkeiten derlei Reactionen vornehmen zu wollen.

Eine weitere Fehlerquelle, auf die von vornehmerem aufmerksam gemacht werden muss, besteht in der Behandlung gefärbter Flüssigkeiten mit Thierkohle. Selbst für forensische Untersuchungen wird diese Entfärbungsmethode empfohlen, wiewohl seit lange bekannt ist, dass die Kohle eine Menge von Stoffen und insbesondere leicht Alkaloide in ihren Poren zurückhält. Bei geringen Mengen von Alkaloiden, die eine gefärbte Lösung enthalten, kann sehr leicht durch die Entfärbung mit Thierkohle alles Gift der Entdeckung entgehen.

Sehr unpassend ist es auch, die festen oder breiartigen Stoffe mit Essig- oder mit Essigsäure hältigem Wasser auszuziehen, weil man damit eine Menge von organischer Substanz in die Lösung bringt, welche bei der weiteren Behandlung sich nur mehr schwer entfernen lässt. Jedenfalls ist die Salzsäure vorzuziehen, weil sie einerseits fallend auf die Eiweissstoffe wirkt und anderseits mit Morphin ein leicht krystallisirbares, in kaltem Wasser etwas schwierig, dagegen in heissem Wasser sehr leicht lösliches Salz bildet, das sich besser reinigen lässt, als das schwer krystallisirbare essigsäure Morphin.

§. 416.

Das Verfahren selbst, durch welches das Opium chemisch nachgewiesen wird, ist folgendes:

A) Ist das Untersuchungsobject eine klare, aber gefärbte oder eine trübe Flüssigkeit, so sucht man letztere durch Filtration zu klären und versetzt darauf dieselbe mit basisch essigsäurem Bleioxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dieser enthält die Meconsäure nebst den andern durch Blei fällbaren Stoffen, die in der Flüssigkeit enthalten sind. Man trennt den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Filtration, beide werden dann weiter untersucht.

In die Flüssigkeit leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas, um das überschüssige Blei zu fällen, trennt dieses durch Filtration, das Filtrat dampft man im Wasserbade ein und versetzt es mit Ammoniak, doch so, dass dieses nur wenig im Ueberschusse vorhanden ist. Man erhält einen weissen oder grauweissen Niederschlag, der aus Morphin und wenig Narcotin bestehen kann. Ist er stark gefärbt, so löst man denselben in der möglichst kleinsten Menge heissen salzsäurehaltigen Wassers und lässt krystallisiren; die beim Erkalten erhaltenen Krystalle können als genügend rein mit den Reagentien auf Morphin geprüft werden. Hätte man keine Krystalle erhalten, so wird die Flüssigkeit vorerst weiter verdunstet und wenn nach längerem Stehen auch dann keine Krystalle sich bilden sollten, so fällt man die aufgelösten Basen, indem man die Flüssigkeit nach Zusatz von kohlensäurem Kali wenige Minuten kocht. Der Niederschlag wird mit Eisenchlorid und mit Kali, wie beim Morphin angegeben, geprüft. Um zu ermitteln, ob er auch Narcotin enthalte, löse man eine Probe in concentrirter Schwefelsäure, der man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat, und beobachte, ob sich die Lösung blutroth färbe.

Ein klare farblose Lösung kann man durch gelindes Abdampfen concentriren und dann directe mit allen Reagentien auf Morphin prüfen.

In den Bleiniederschlag, der auf dem Filter zurückgeblieben ist, findet man die Meconsäure, wenn anders das Untersuchungsobject Opium enthielt. Man wäscht denselben, spült ihn darauf in ein Becherglas und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff darauf. Das gebildete Schwefelblei wird durch Filtration von der in der Flüssigkeit aufgelösten Meconsäure getrennt, letztere durch Verdunsten in gelinder Wärme von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit, dann eine Probe davon mit Ammoniak neutralisirt und mit einem neutralen Eisenoxydsalze geprüft, ob eine blutrothe Färbung sich bilde, die durch reducirende Substanzen (schweflige Säure, Zinnoxydul u. dgl.) verschwindet, aber durch oxydirende Einflüsse wieder hergestellt werden kann. Den übrigen Theil der von Schwefelwasserstoff befreiten und weiter verdunsteten Lösung versetzt man mit salpetersaurem Silberoxyd, es fällt ein weisser Niederschlag von meconsaurem Silberoxyd nieder, welcher sich beim Auswaschen und Trocknen in glänzende krystallinische Blättchen verwandelt, und in mässig concentrirter Salpetersäure vollständig löst. Wird die salpetersaure Lösung erwärmt, so fällt unter heftigem Aufbrausen Cyansilber, das sich aus dem Kohlenstoff der Meconsäure und aus dem Stickstoff der Salpetersäure gebildet hat, nieder; die Flüssigkeit enthält noch oxalsaures Silberoxyd aufgelöst. Wird das weisse meconsaure Silberoxyd mit Wasser gekocht, so scheidet sich ein gelbes basisches Salz aus und in der Flüssigkeit ist etwas Meconsäure aufgelöst.

Aus der Gesammtheit dieser Reactionen lässt sich die Gegenwart der Meconsäure mit zweifelloser Gewissheit darthun. Die rothe Färbung, die mit einer Eisenoxylösung entsteht, kann nicht allein als beweisend angenommen werden, weil dieselbe, wie bereits pag. 117 §. 161 angeführt, auch bei andern Säuren erhalten wird, und durch das Schwefelcyankalium der Speichel erzeugt werden könnte.

Merk gibt als Kennzeichen der Gegenwart von Opium folgendes, auf die Eigenschaft des Porphyroxins beim Kochen seiner Lösungen mit Säuren roth zu werden gestütztes Verfahren an. Man concentrire die zu untersuchende Flüssigkeit durch Abdampfen, versetze sie darauf mit Kalihydrat und schüttele das Gemisch mit Aether. In die abgehobene ätherische Schichte taucht man einen Streifen Papier wiederholt ein und lässt denselben vor jedem erneuerten Eintauchen immer zuvor trocken werden. Hat sich auf diese Art das Papier mit Porphyroxin gehörig imprägnirt, so wird es mit Salzsäure befeuchtet und in den Dampf von siedendem Wasser gehalten. In Folge der Einwirkung der Säure auf das Porphyroxin färbt sich das Papier schön roth.

B) Ist das Opium in festen Substanzen aufzusuchen, so extrahire man dieselben mit Wasser bei einer die Kochhitze nicht erreichenden Temperatur, dampfe die erhaltene filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zu Syrupdicke ein, versetze sie mit einer sehr concentrirten Lösung von Chloraecium, koche das Gemenge auf und giesse es dann zum Abkühlen und Krystallisiren in ein passendes Gefäss. Es fällt beim Erkalten meconsaure Kalkerde nieder, in der Flüssigkeit ist das Morphin und Narcotium enthalten, man setzt zu derselben etwas Wasser und filtrirt sie dann vom Niederschlage ab. Durch Ammoniak fällt man, wie in A) angegeben, die Basen, welche durch Behandeln mit Aether von einander getrennt und dann mit den entsprechenden Reagentien geprüft werden können. Die meconsaure Kalkerde wird gewaschen mit der 10fachen Gewichtsmenge warmen Wassers und so viel Salzsäure versetzt, dass sie sich bis auf den etwa beigemengten Gyps löst. Die heisse Lösung wird filtrirt der Krystallisation überlassen. Sind die erhaltenen Krystalle nicht vollkommen rein, so reinigt man

sie durch Umkrystallisiren. Die Krystalle bestehen aus saurem meconsaurem Kalk, man löst sie in heissem Wasser und fällt aus dieser Lösung die Kalkerde durch kohlen-saures Natron. Das meconsaure Natron kann zu den Reactionen auf Meconsäure entweder directe verwendet werden, oder man zersetzt es mit überschüssiger Salzsäure und sammelt die beim Erkalten gebildeten Krystalle der Meconsäure.

Es versteht sich wohl von selbst, dass dieses Verfahren nur dann anwendbar ist, wenn man Ursache hat, grössere Mengen von Opium in dem Untersuchungsobjecte zu vermuthen. Bei geringeren Mengen wird man zufrieden sein müssen, wenn es gelang, aus der eingedampften wässerigen Lösung des zu analysirenden Gegenstandes durch Bleiessig die Meconsäure zu fällen und einige ihrer Reactionen, wie in A) angegeben, vornehmen zu können.

Hätte man stärker gefärbte Flüssigkeiten zu untersuchen, die ihre Färbung selbst nach der Behandlung mit basisch-essigsäurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff nicht verloren haben, und sind auch die mit Ammoniak und kohlen-saurem Alkali gefällten Basen noch so gefärbt erhalten worden, dass sich keine netten Reactionen damit vornehmen lassen, so kann man, wenn anders die Menge des Niederschlages nicht zu unbedeutend ist, die Basen in Salzsäure lösen und die Lösung in siedende Kalkmilch, die ungefähr an Kalk $\frac{1}{6}$ vom Gewichte des angewandten Niederschlages enthält, giessen, darauf siedend heiss filtriren und das heisse Filtrat vorsichtig mit einer Salmiaklösung fällen. Es bildet sich hierbei Chlorcalcium, während Ammoniak frei wird, das nun fällend auf die Basen wirkt. War die Lösung concentrirt, so fällt das Morphin sogleich amorph nieder, wird aber beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch; war sie verdünnter, so bilden sich nach einer Weile Krystalle, die sich in kurzer Zeit sehr vermehren. Bei dieser Reinigung hat man bloss dafür zu sorgen, keine grösseren Mengen Salmiak in die Flüssigkeit zu bringen, als sie zur Verwandlung des aufgelösten Aetzkalks in Chlorcalcium eben nöthig ist; ferner die Kalklösung wohl bedeckt stehen zu lassen, um die Bildung von kohlen-saurem Kalk zu verhüten, welcher die Morphinkrystalle verunreinigen würde. Die erhaltenen Krystalle müssen, wenn sie rein sind, sich in heissem Alcohol vollkommen lösen.

Nach dieser Methode hat man zugleich das Morphin vom Narcotin getrennt, denn nur jenes ist in Kalkwasser löslich, dieses bleibt mit dem überschüssigen Kalk und den Farbstoffen gemengt in Rückstand, durch Digestion mit Aether lässt sich dasselbe von dem grösseren Theile seiner Beimengungen befreien und nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung durch die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure leicht erkennen.

§. 417.

Bei forensischen Analysen, wo die Menge des Untersuchungsmaterials häufig ganz geringe ist, oder der Opiumgehalt desselben im Vergleiche zur Masse der Beimengungen sehr zurücktritt, wird es öfter schwer sein, die Bestandtheile des Opiums darzustellen. Insbesondere unterliegt die Ausscheidung der Meconsäure grösseren Schwierigkeiten. Man hat vorgeschlagen, die Zersetzung des Bleiniederschlages anstatt mit Schwefelwasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen. Das meconsaure Bleioxyd aber ist in verdünnten Säuren nicht so leicht zersetzbar, dass man hoffen könnte, durch die Schwefelsäure alle Meconsäure leichter als durch Schwefelwasserstoff abzuschneiden, zugleich gehen viele mit dem basisch-essigsäuren Bleioxyd gefällte Stoffe wieder in Lösung, was bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff weniger statt hat, weil sowohl das Schwefelblei als das Reagens selbst fällend auf manche Farbstoffe einwirkt. Jedenfalls erhält man bei der Zerlegung mit

Schwefelsäure eine stärker gefärbte Lösung, die beim Verdunsten durch die überschüssig vorhandene Säure weitere Zersetzungen erfahren kann, so dass man gar nicht mehr die Gewissheit hat, ob die Reactionen von der Meconsäure oder von anderen Zersetzungsproducten erzeugt wurden. Dieses Bedenken ist um so mehr gerechtfertigt, als die Meconsäure selbst eine sehr leicht zersetzbare Verbindung ist, durch Mineralsäuren schon bei gelinder Wärme in Komeconsäure verwandelt wird, und ihre verschiedenen Umsetzungsproducte, so wie die Bedingungen ihrer Entstehung noch ganz unbekannt sind.

Ohne weiterer Auseinandersetzung dürfte es somit auch begreiflich sein, wie nur durch eine chemische Untersuchung der sogenannten ersten Wege die Ausmittlung einer Opiumvergiftung noch möglich ist, in den zweiten Wegen aber der eine Bestandtheil des Opiums, die Meconsäure, wegen der Veränderlichkeit in seiner Zusammensetzung sich nicht mehr auffinden lasse.

Aber auch die Entdeckung der Basen ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Die meisten derselben kommen, wie bereits angegeben, in so geringen Mengen im Opium vor, dass sie nur dann nachgewiesen werden können, wenn grössere Massen Opium zur Verfügung des Chemikers stehen, was bei Vergiftungen nie der Fall ist, wo noch überdiess die Menge der organischen Beimengung die Isolirung erschwert. Nur das Morphin lässt sich leichter abscheiden oder wenigstens durch seine Reactionen erkennen, und das Narcotin kann gleichfalls noch am ehesten neben demselben entdeckt werden; auf die Nachweisung aller anderen Basen muss der Gerichtschemiker verzichten.

Um also der Wahrheit treu zu bleiben, darf derselbe in seinem Gutachten nicht angeben, bei der chemischen Analyse habe er z. B. Opium in Substanz oder eines seiner pharmaceutischen Präparate, z. B. dessen wässeriges Extract oder die Tinctura Opii aufgefunden, sondern er kann nur angeben, welche Bestandtheile des Opiums er chemisch nachgewiesen habe und aus welchen Gründen er im Untersuchungsobjecte dieses oder jenes Opiumpräparat vermthe.

§. 418.

Das angegebene Verfahren, durch welches die besser charakterisirten Bestandtheile des Opiums nachgewiesen werden, ist mit wenigen Modificationen auch anwendbar, wenn dem Chemiker die specielle Aufgabe gestellt ist, das Morphin in irgend welchen Substanzen aufzusuchen.

Ist das Untersuchungsobject flüssig, wenig gefärbt und dem Anschein nach auch ziemlich frei von organischen Beimengungen, so dampfe man, nachdem die Reaction auf Pflanzenfarben vorläufig ermittelt wurde, dasselbe im Wasserbade zur Trockene ab, versuche aber dabei, wenn die Flüssigkeit mehr concentrirt erscheint, ob nicht auf ein reines Uhrglas gebrachte Tropfen nach dem Erkalten oder weiteren Verdunsten eine krystallinische Textur annehmen. Wäre dieses der Fall, so muss die sämmtliche Flüssigkeit bis zum Krystallisationspuncte verdunstet und dann an einem kühlen Orte sich selbst überlassen bleiben. Die gebildeten Krystalle werden mit den Reagentien auf die Opiumbasen, insbesondere auf Morphin geprüft. Die beim Abdampfen entweichenden Dämpfe prüfe man durch ein feuchtes blaues Lackmus, so wie durch den Geruch, ob sie nicht auf Essigsäure reagiren. Hätte man keine Krystalle erhalten, so wird der zur Trockene verdampfte Rückstand ungefähr mit dem 4—6fachen seines Gewichtes Alcohol ausgekocht, und diese Operation so lange wiederholt, als noch eine Substanz in Lösung übergeht. Eine Probe der filtrirten Lösung versetzt man mit neutralem essigsauren Bleioxyd, um zu sehen, ob sie durch diese Base fällt

bare Substanzen enthalte, und wäre dieses der Fall, so wird die ganze Lösung mit diesem Fällungsmittel versetzt, so lange noch eine Trübung erfolgt. Das überschüssige Blei der abfiltrirten Lösung entfernt man mit Schwefelwasserstoff, den Weingeist darauf durch Destillation. Der Rückstand ist so rein, dass er die Reactionen auf Morphin, das man als essigsäures Salz erhält, vorzunehmen gestattet.

Hätte man eine stärker gefärbte, trübe Flüssigkeit zu untersuchen, so fällt man sie sogleich mit basisch essigsäurem Bleioxyd, filtrirt die Lösung und entfernt das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure, dampft nahe zur Trockene ein, zieht den Rückstand mit wenig heissem salzsäurehaltigen Wasser aus und verfährt dann weiter, wie §. 416 A) angegeben wurde.

Breie oder feste Substanzen, z. B. der Nahrungs canal oder dessen Inhalt, die Leber, die Milz u. s. w. werden am zweckmässigsten ohne vorgängiger Sonderung der flüssigen oder festen Stoffe mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und zur Trockene verdampft. Den Rückstand ziehe man mit heissem Weingeist aus, die weingeistige Lösung bringe man durch gelindes Verdunsten zum Krystallisiren. Erhält man keine Krystalle, so versetze man vorläufig eine kleine Probe mit kohlen saurem Natron, um zu sehen, ob überhaupt die Lösung eine fällbare Substanz enthalte, und ist der dabei erhaltene Niederschlag nur etwas beträchtlich, so giesse man die ganze nicht krystallisirbare Flüssigkeit in kochende Kalkmilch, filtrire siedend heiss und zersetze das heisse Filtrat mit einer heissen Salmiaklösung, um das Morphin krystallisirt zu erhalten. Hätte die Probe mit kohlen saurem Natron keine genügende Reaction gegeben, so kann man die Lösung nach weiterem Verdampfen mit Eisenchlorid und mit Salpetersäure prüfen. Die dabei erhaltenen, selbst positiven Morphinreactionen geben allerdings einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit für das wirkliche Vorhandensein dieser Base, aber keine Gewissheit.

§. 419.

Statt mit salzsäurehaltigem Wasser das Untersuchungsobject auszuziehen, empfiehlt man Alcohol als Lösungsmittel, aber damit bringt man zugleich auch Fett in die Lösung, das sich dann schwer entfernen lässt.

Die Entfärbung der Flüssigkeiten wird häufig mit Thierkohle bewerkstelliget, man erleidet aber gerade bei Opiumuntersuchungen durch dieselbe namhaften Verlust, da sowohl die Meconsäure als das Morphin von der Kohle zurückgehalten werden.

Die Isolirung des Morphins mit Galläpfelinctur vorzunehmen, ist vollkommen fehlerhaft, weil dasselbe nur von frisch bereiteter Infusion und von reiner Gerbsäure gefällt wird, zugleich erhält man auf diese Weise nur ein mit viel organischer Substanz verunreinigtes Morphin, so dass man durch diese Fällung keinen Vortheil erreicht.

Das Morphin erleidet nach längerem Stehen seiner Lösung an der Luft eine jedoch nur theilweise Zersetzung, die durch die Gegenwart einer freien Säure verhindert werden kann. In Berührung mit faulenden Stoffen bei Abschluss der Luft muss die Zersetzung des Morphins jedenfalls sehr langsam stattfinden, denn man hat diese Base in Substanzen nachweisen können, welche 14 Monate hindurch der Fäulniss überlassen waren. Auch das Opium scheint längere Zeit der Einwirkung faulender Körper zu widerstehen. Orfila glaubt noch nach 9 Monaten Opium in einem Gemenge organischer Stoffe, womit er dasselbe vermischte, mit der Reaction auf Salpetersäure nachgewiesen zu haben.

Hyoscyamin.

§. 420.

Diese Base ist in dem Saft der noch grünen *Hyoscyamus* arten und insbesondere im Samen von *Hyoscyamus niger* und *albus* enthalten. Aus der getrockneten Pflanze erhält man sehr wenig dieser höchst giftigen Pflanzenbase.

Das *Hyoscyamin* krystallisirt schwierig in sternförmig vereinigten seideglänzenden Nadeln, meist erhält man nur eine zähe durchscheinende Masse. Vollkommen rein ist es geruchlos, im unreinen Zustande riecht es höchst widrig, tabakähnlich, es besitzt einen scharfen Geschmack; an der Luft bleibt es unverändert, in gelinder Wärme schmilzt es, bei noch so vorsichtig gesteigerter Hitze aber erleidet es eine Zersetzung, desshalb kann man auch die Sublimation nicht dazu benützen, diese Base von seinen Beimengungen rein abzuscheiden. Das *Hyoscyamin* löst sich in Wasser, Alcohol und in Aether, die Lösungen reagiren alkalisch, zersetzen sich leicht an der Luft; vollkommen wasserfrei ändert es die Pflanzenfarben nicht. Diese Base ist sehr leicht zersetzbar, schon Alkalien entwickeln aus ihr Ammoniak unter Abscheidung einer harzartigen Substanz. Schwefelsäure färbt sie braun. Concentrirte Salpetersäure löst sie ohne Färbung. Für diese Base fehlen alle charakteristischen Reactionen. Galläpfelinfusum gibt einen weissen flockigen, Goldchlorid einen gelblich-weissen, Platinchlorid keinen Niederschlag; die Salze sind geruchlos, haben den Geschmack der Base und lösen sich in Wasser und Weingeist. Das schwefelsaure *Hyoscyamin* ist krystallinisch. Das *Hyoscyamin* und seine Salze erweitern die Pupille, eine Eigenschaft, die sie mit dem Atropin, Daturin und andern Basen theilen.

§. 421.

Die giftigen Wirkungen des Bilsenkrautes wie des *Hyoscyamus* charakterisiren sich vorzüglich durch die Symptome einer sehr starken Congestion zum Gehirne, später entsteht ein hoher Grad von Muskelschwäche, der Vergiftete verfällt in Stupor oder Coma, zuweilen stellen sich Wuthausbrüche und krankhafte Contractionen einzelner Gesichtsmuskeln ein.

Die Ausmittlung einer Vergiftung mit Bilsenkraut oder *Hyoscyamin* dürfte auf chemischem Wege nur sehr schwer ein zweifelloses Resultat liefern. Die sehr leichte Zerlegbarkeit dieser Base, ihre Löslichkeit in Wasser, Alcohol und Aether, ihre geringe Neigung, selbst in Verbindung mit Säuren, eine krystallinische Form anzunehmen, und endlich der Mangel an bisher bekannten charakteristischen Reagentien stellen der Abscheidung, Reinigung und Erkennung dieser Basen fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, und da man nicht einmal die Zusammensetzung und das Atomgewicht dieser Base kennt, so würde selbst die Elementaranalyse ein resultatloser Versuch bleiben. Es ist noch eine Frage, ob das *Hyoscyamin* eine selbstständige Base und nicht eine Modification einer anderen, etwa amorphen Atropin sei. Alles, was im günstigsten Falle die chemische Analyse leisten kann, ist die Darstellung einer in wässriger Lösung alkalisch reagirenden, durch Gerbsäure fällbaren Substanz, die basische Eigenschaften zeigt und bei Versuchen an Thieren sich als höchst giftig erweist; durch die Wirkung auf die Pupille verräth sie ihre wahrscheinliche Abstammung von einer Pflanze aus der natürlichen Familie der Solaneen.

D a t u r i n .

§. 432.

Diese Base ist in dem Samen von *Datura Stramonium* am reichlichsten (nach Trommsdorf $\frac{1}{50}$ Procent) enthalten, zeigt in ihren chemischen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem *Hyoscyamin* und ist nach den neuesten Untersuchungen identisch mit dem *Atropin*. Sie bildet stark glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln oder wenn sie aus den Lösungen durch Alkali gefällt wurde, weisse Flocken, die sich zu wachsähnlichen zähen Klumpen zusammenballen.

Das Daturin ist im reinen Zustande geruchlos, das unreine riecht sehr widrig, dessen Geschmack ist scharf, bitter, tabakähnlich; an der Luft ist es unveränderlich, in Wasser ist es schwer, besser in Aether, leicht in Alcohol löslich, es reagirt stark alkalisch. Bei der Siedhitze des Wassers schmilzt es zu einem farblosen Oel, das auf dem Wasser schwimmt; bei mässig gesteigerter Hitze lässt es sich fast ohne Zersetzung sublimiren, höhere Temperatur zersetzt es. Man erhält diese Base am leichtesten krystallisirt, wenn man ihre weingeistige Lösung bis zur anfängenden Trübung mit Wasser versetzt und dann bei gelinder Wärme verdunsten lässt.

Das Daturin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die scharf und bitter schmecken, sich in Alcohol und Wasser lösen, höchst giftig wirken. Die Auflösung des salzsauren Daturins wird durch Galläpfeltinctur erst nach Zusatz von wenig Salsäure weiss gefällt, Goldchlorid gibt einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt nur in concentrirten Lösungen einen weissen pulverigen, in Salsäure und Salmiak leicht löslichen Niederschlag, Schwefelsäure färbt das Daturin nur beim Erhitzen braun, auch Alkalien zerlegen in der Wärme das Daturin und machen aus demselben Ammoniak frei. Doch scheint diese Base beständiger als das *Hyoscyamin* zu sein.

§. 433.

Seine physiologischen Wirkungen kommen mit jenen des *Atropius* überein, es erweitert die Pupille, wenn auch nur eine sehr geringe Menge ins Auge gebracht wird, und die Erweiterung hält lange an. Alle angeführten Reactionen, so wie das Atomgewicht und die Zusammensetzung des Daturins sprechen dafür, dass es mit dem *Atropin* identisch ist.

Rob. Allan glaubt das Daturin im Harn nachgewiesen und sogar Krystalle desselben dargestellt zu haben. Da aber das mit den Krystallen angestellte Experiment nur eine sehr geringe Ausdehnung der Pupille nach Verlauf einer Stunde ergab, somit mehr negativ als positiv ausfiel, so dürfte auf die nach 24 Stunden erhaltenen Niederschläge mit Gold- und Platinchlorid, so wie mit Galläpfelaufguss kein sehr grosser positiver Werth zu legen sein. Nach *Planta* krystallisirt das schwefelsaure und salzsaure Daturin nicht; es fragt sich, ob die von Allan unter dem Mikroskop gesehenen Krystalle schwefelsaures Daturin waren. Die Zeit liegt nicht so ferne, wo man phosphorsaure Bittererde, Ammoniak oder Gypskrystalle für neue organische Verbindungen nahm. Nur durch eine sehr umsichtige Prüfung der gefundenen Resultate kann man sich vor solchen Irrthümern bewahren.

Der Stechapfel wurde in früherer Zeit von Dieben benutzt, um Leute, die sie bestehlen wollten, zu betäuben, von Bordellinhabern, um bei ihren gemietheten Mädchen alle Scham zu ersticken u. dgl. $1\frac{1}{2}$ Drachme gepulverten Samens in Kaffee gegeben,

erzeugten bei Mädchen über einen Tag andauernde Vergiftungssymptome, und es gibt Fälle, wo schon nach 6 Stunden ein tödtlicher Ausgang beobachtet wurde.

§. 424.

Das analytische Verfahren, um das Daturin aus Gemengen zu isoliren, bestünde darin, die festen Substanzen mit sehr concentrirtem Alcohol, die flüssigen mit Aether auszuziehen, die Lösungen mit Kalkhydrat zu schütteln, und darauf die klare Flüssigkeit vom Bodensatze abzugießen, der letztere kann mit etwas Alcohol ausgewaschen werden. Die erhaltene alkalisch reagirende Lösung neutralisirt man mit Schwefelsäure, wobei gewöhnlich etwas Gyps niederfällt, darauf destillirt man dieselbe aus dem Wasserbade bis zur Trockene ab. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, aus der filtrirten wässerigen Lösung fällt man das Daturin mit überschüssigem kohlen-sauren Kali. Man reinigt es durch Umkrystallisiren und prüft es dann auf alle seine Eigenschaften.

Aus Flüssigkeiten kann man die Base durch Gerbsäure fällen, den Niederschlag mit Kalkhydrat zersetzen und in Alcohol wieder auflösen. Die alcoholische Lösung wird, wie eben angeführt, weiter behandelt. Man Sorge dafür, bei allen Operationen den Zutritt der Luft möglichst zu verhüten.

A t r o p i n.

§. 425.

Das Atropin krystallisirt aus der warmen wässerigen Lösung in weissen seidenglänzenden verwobenen Nadeln, aus der alcoholischen Lösung erhält man bisweilen feine Nadeln, die dem schwefelsauren Chinin ähnlich sehen, die ätherische Lösung gibt beim langsamen Verdunsten eine farblose glasähnliche Masse. Im reinen Zustande ist es geruchlos, schmeckt äusserst unangenehm bitter, mit einem scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack, in Wasser sinkt es unter, bei 90° schmilzt es zu einer klaren durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse, welche beim weiteren Erhitzen und dann Erkaltenlassen sich öfters in sternformige Gruppen feiner Krystallnadelchen verwandelt. Bei 140° C. wird ein Theil unzersetzt verflüchtigt, das Meiste jedoch zerstört. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich unter Aufstossen weisser Nebel auf, entflammt sich alsdann und brennt mit heilleuchtender Flamme, unter Hinterlassung einer leicht verbrennlichen glänzenden Kohle.

Wiewohl das Atropin im warmen Wasser viel löslicher als im kalten ist, so krystallisirt doch nur aus einer sehr gesättigten heissen Lösung beim Erkalten ein Theil heraus. Die Gegenwart fremder Salze, insbesondere von kohlen-saurem Kali, Kochsalz, Glaubersalz, begünstigt die Auscheidung des Atropins aus seiner wässerigen Lösung. Auch die alcoholische Lösung gibt nur einen Theil des Atropins krystallisirt ab, ein anderer Theil bleibt mit Alcohol verbunden, als eine farblose geléeartige Masse. Die kochend heisse concentrirte ätherische Lösung gesteht in einem verschlossenen Gefässe zu einer wasserklaren Gallerte.

Das Atropin verändert sich sehr leicht an der Luft und scheint dabei in eine andere riechende, in Wasser sehr leicht lösliche amorphe Base (Tropin) überzugehen. Aus den Mutterlaugen des Atropins lässt sich durch Abdunsten kein Atropin mehr krystallisirt erhalten, sondern nur gelbes, widrig riechendes Tropin. Dasselbe geschieht, wenn man die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung lässt, auch sie ver-

schwinden, indem sie in Tropin übergehen. Kohlensaures Kali scheidet aus solchen concentrirten Lösungen theils krystallinisches Atropin, theils ölarziges Tropin ab. Alkalien beschleunigen die Bildung von Tropin, entwickeln dann Ammoniak und scheiden eine harzähnliche Masse ab, welche der Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern, und die Krystallisation des noch unzersetzten Atropins hindert.

Die wässerige Lösung des Atropins reagirt stark alkalisch und verbindet sich leicht mit den Säuren. Aber auch in Gestalt von Salzen hat das Atropin die Neigung sich in seinen Auflösungen zu zersetzen. Man muss daher bei ihrer Darstellung die doppelte Vorsicht beobachten, eine sehr geringe Hitze anzuwenden, und bei Ausschluss der Luft so schnell als möglich die nöthigen Operationen auszuführen.

Die Atropinsalze scheinen ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen schwer zu krystallisiren, selbst unter der Luftpumpe trocknen sie meistens nur zu einem klaren Syrup ein, in-essen zeigt doch das schwefelsaure und essigsäure Salz immer mehr Neigung zum Krystallisiren, als das salzsaure und salpetersäure; weder stärkere Kälte noch gelinde Wärme begünstigen die Krystallisation. Die Atropinsalze lösen sich in Wasser und Weingeist äusserst leicht, schwerer in Aether; giesst man die concentrirte wässerige oder weingeistige Lösung in Aether, so scheidet sich das Salz in syrupartiger Form ab. In der Wärme zersetzen sich die Auflösungen der Atropinsalze ziemlich rasch. Thierische Kohle in einiger Menge zugesetzt, zerstört das Atropin oder nimmt es sonst aus der Auflösung weg.

Bei dieser ausserordentlichen Wandelbarkeit des Atropins ist es wohl erklärbar, wie die Reactionen, welche zur Entdeckung desselben angeführt werden, nicht immer gleich erhalten werden können. Man gibt auch ein verschiedenes Verhalten zu einzelnen derselben an, was offenbar in der Nichtbeachtung der leichten Zersetzbarkeit der Base seinen Grund hat. Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali erzeugen nach *Planta* nur in concentrirten Lösungen pulverige Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Reagens leicht lösen. Bezüglich des kohlensauren Kali's widerspricht diese Angabe *Robiquet's* Erfahrung, der zufolge ein Ueberschuss desselben die Ausscheidung des Atropins, die nach 12—24 Stunden stattfindet, begünstigt. Goldchlorid gibt einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid einen pulverigen, sich harzartig zusammenballenden, in Salzsäure sehr leicht löslichen Niederschlag. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen sehr dichten, weisslichen, käsigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure besonders stark zusammenballt. Galläpfelaufguss gibt erst nach Zusatz von etwas Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag. Salpetersäure erzeugt keine Veränderung. Schwefelsäure löst das Atropin in der Kälte, beim Erwärmen färbt sich die Lösung erst roth, dann schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure. Die eigenthümlichste Wirkung übt das Atropin auf das Auge. Ein Tropfen einer Lösung, welche höchstens $\frac{1}{1000}$ Gran Atropin enthält, bewirkt sehr schnell eine solche Erweiterung der Pupille, dass man kaum mehr Zeichen der Iris sehen kann, und diese Erweiterung hält 2 bis mehrere Tage an.

§. 436.

Die *Belladonna*, welche das Atropin als wirksamen Bestandtheil enthält, wirkt in allen ihren Theilen giftig, die Wurzel mehr noch als die Blätter, auch die Beeren sind schon im Stande, selbst in geringeren Quantitäten genommen, Vergiftungszufälle zu erzeugen. Man kennt Fälle, wo nach dem Genusse von 3 und mehreren Beeren Intoxicationsymptome heftigerer Art auftraten. Das aus der frischen Pflanze bereitete Extract ist am wirksamsten, ältere Extracte verlieren viel von ihren giftigen Eigenschaften. Auf 15 Grammen *Extractum Belladonnae* erfolgte nach 26 Stunden der Tod. Die Wir-

ungen treten nach der äusserlichen Application oft intenser auf, als nach der Einführung des Giftes in den Magen. Das constanteste Symptom, gleichgiltig auf welche Art dasselbe applicirt wurde, ist die Erweiterung der Pupille.

Oertlich wirkt die Belladonna wenig reizend, gewöhnlich aber veranlasst sie doch ein Gefühl von Kratzen und Brennen, so wie Trockenheit im Rachen und im Schlunde. Die Gehirnsymptome entwickeln sich zuweilen ziemlich spät, oft erst viele Stunden nach der Application. Sie sind die einer sehr ausgebildeten Hyperämie des Gehirns, die sich vor dem Tode gewöhnlich zur Apoplexie steigert; man beobachtet Innenverwirrung, Betäubung oder Delirien aller Art, am häufigsten Furibunde, Paralyse einzelner Muskelpartien, besonders der Sprechmuskeln, allgemeine Muskelschwäche, Empfindungslosigkeit der Haut, Harnverhaltung u. dgl. Das Atropin wirkt ähnlich, nur mit ungleich grösserer Heftigkeit.

§. 427.

Für die Ausmittlung einer derartigen Vergiftung auf chemischem Wege gilt alles das, was vom Hyoscyamin und Daturin bereits angeführt wurde. Die Aufgabe des Chemikers bestünde darin, das Atropin nachzuweisen. Bei einer Vergiftung mit den Bestandtheilen der Pflanze wäre die Darstellung dieser Base schon wegen des Mangels an einer genügenden Menge des Untersuchungsmaterials nicht möglich, denn nur aus grösseren Quantitäten der Pflanze lässt sich das Atropin darstellen. Bei Vergiftungen mit der Base selbst wäre es am zweckförderndsten, das Untersuchungsobject mit Aetherweingeist in einer wohlverschlossenen Flasche zu digeriren, darauf die in bedeckten Gefässen abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme abzudestilliren; hat man den grösseren Theil des Aetherweingeistes entfernt, so setze man Wasser dem Rückstande zu und Sorge durch gelindes Verdunsten den Rest des Weingeistes aus der Retorte zu entfernen. Man fälle nun die Lösung, welche, wenn sie alkalisch reagiren sollte, mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt wird, mit Gerbsäure oder Galläpfelaufguss. Das sich abscheidende gerbsaure Atropin wird auf einem Filter gesammelt, ausgepresst, in starkem Alcohol gelöst und mit Kalkhydrat in einer Flasche, die man im Verhältnisse zur Flüssigkeit so wählt, dass nur wenig lufthaltiger Raum bleibt, geschüttelt, die Flüssigkeit vom Bodensatze getrennt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, der sich hiebei abscheidende Gyps durch Filtration entfernt, der Weingeist neuerdings abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung endlich mit kohlensaurem Kali gefällt. Die erhaltene Base wird, nachdem sie mit Wasser etwas gewaschen und gut ausgepresst ist, auf alle ihre Eigenschaften geprüft. Erzeugt das Fällungsmittel sogleich keinen Niederschlag, so lässt man das Gemisch 12—24 Stunden stehen, damit das etwa vorhandene Atropin langsam auskrySTALLISIREN KÖNNE.

Häufig wird das Resultat der Analyse, die zu unterlassen jedenfalls unrecht wäre, negativ ausfallen, wie sich ohne Erörterung aus dem bisher Angeführten von selbst ergibt. Ob im Harne und in den zweiten Wegen noch das Atropin aufzufinden sei, scheint kaum wahrscheinlich, wiewohl dessen Wirkungen für seine Resorption sprechen. Man hüte sich, aus einem Niederschlage, den man mit Gerbsäure erhält, sogleich, auf das Dasein dieser Base zu schliessen.

Nicotin.

§. 433.

Das Nicotin ist in reinem Zustande farblos, ölarlig flüssig, von schwachem Tabakgeruche und brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack, etwas schwerer als Wasser. Im unreinen Zustande und bei Zutritt der Luft wird der Geruch stechend, unangenehm. Auf Papier bewirkt es einen bald verschwindenden Fettfleck. Das Nicotin absorbirt aus der Luft rasch die Feuchtigkeit, mit wenig Wasser bildet es ein klares, ölarliges Liquidum, das sich nach Zusatz von mehr Wasser trübt und wasserhaltiges Nicotin absetzt. Mit Alcohol und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Aether entzieht es der wässerigen Lösung. Es löst sich in Olivenöl, woraus es mit Säuren ausgezogen werden kann. Aus der Luft nimmt das Nicotin Sauerstoff auf und wird dadurch braun und dickflüssig wie Honig, ätzende Eigenschaften äussert es dabei nicht. Das Nicotin siedet bei einer 250° übersteigenden Temperatur, erleidet aber dabei eine theilweise Zersetzung, es lässt sich schon mit den Wasserdämpfen wie ein flüchtiges Oel abdestilliren, und ohne zu sieden destillirt es bei 180° rein und farblos über.

Die Nicotinsalze sind in Wasser und Alcohol meistens leicht löslich, viele krystallisirbar, geruchlos, von brennendem Tabakgeschmack. Ihre Lösungen können bei Zutritt der Luft nicht ohne Zersetzung verdunstet werden. Das weinsaure und oxalsäure Salz, so wie die Doppelverbindungen mit Quecksilber- und Platinchlorid sind am leichtesten krystallisirt zu erhalten. Alle Operationen bei der Darstellung des Nicotins und auch seiner Verbindungen sollen bei Abschluss der Luft und noch am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorgenommen werden.

Von Chlorgas wird das Nicotin unter Bildung von Salzsäure und einer blutrothen, im Sonnenschein farblos werdenden Flüssigkeit zersetzt, die unter 8° in Nadeln krystallisirt und auf Wasserzusatz einen weissen Körper abscheidet.

Die salzsaure Lösung des Nicotins gibt mit einer gesättigten Sublimatlösung so lange versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag nicht wieder verschwinden will, nach 24 Stunden farblose oder schwach gelb gefärbte, oft zolllange, rhombische Krystalle von Nicotinquicksilberchlorid, die in kaltem Wasser und Alcohol nur wenig löslich sind, von heissem unter Bildung eines braunen harzartigen Körpers zersetzt werden, in salzsäurehaltigem Wasser aber sind sie unzersetzt löslich. Aehnlich verhält sich das Nicotinquicksilberjodid, dass man durch Vermischen einer Auflösung von Nicotin in Jodwasserstoffsäure mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoff nach einiger Zeit in kleinen gelblichen Prismen erhält. Eine neutrale, salzsaure Nicotinslösung gibt mit einem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber farblose, büschelförmig vereinigte Prismen, die in kaltem und warmem Wasser, so wie in Alcohol unzersetzt löslich sind. Die Lösung wird durch Kali nicht gefällt, die Krystalle aber werden davon rothgelb gefärbt. Wird Nicotin in eine lauwarne, saure Lösung von Platinchlorür unter Umschütteln und Vermeidung starker Erhitzung eingetragen, so scheidet sich eine orangegelbe, krystallinische Verbindung ab, die unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, wie auch in Salz- und Salpetersäure ist, aus der salzsauern Lösung erhält man prachtvolle, orangegelbe, rhombische Prismen. Beim Behandeln mit

heissem Wasser bleibt ein amorpher Rückstand von gleicher Zusammensetzung wie die Krystalle. Aus der Lauge, aus welcher sich das gelbe Doppelsalz abgeschieden hat, erhält man beim weiteren Verdampfen rothe Prismen, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind, und daraus sich in blassgelben Schuppen absetzen. Salpetersäure löst diese Verbindung gleichfalls, zersetzt sie aber in der Hitze. In Alcohol und Aether ist sie unlöslich.

§. 429.

Das Nicotin wirkt sowohl für sich, als in seinen Verbindungen mit Säuren höchst giftig, einige Tropfen reines Nicotin genügen, um in wenigen Minuten zu tödten. Die Angabe, dass die Vergifteten immer auf die rechte Seite fallen, ist nicht allgemein gültig. Die örtlichen Veränderungen, welche das Nicotin hervorbringt, sind noch nicht genügend erforscht. Bei der Leichenobduction findet man Hyperämie des Gehirns, Blutextravasate, im Magen schwärzliche, pechartige Massen und sanguinolenten Erguss.

Vom Tabakaufguss und Absud ist es bekannt, dass er besonders in Form von Klystieren in den Körper eingeführt, oft schon den Tod zur Folge hatte. Eine Abkochung von 2 Unzen der Blätter erzeugte den Zustand von Trunkenheit und in kurzer Zeit trat der Tod ein. Ein Klystier von 6 Grammen (82.2 Gran) Schnupftabak tödtete einen Bauer, der am Quartanleber litt. Auf ein Klystier, das aus 60 Grammen Tabak und 300 Grammen Wasser bereitet wurde, stellten sich die Vergiftungssymptome schon nach 8 Minuten ein, und endeten ungeachtet aller angewandten Gegenhilfe tödtlich. Convulsivisches Zittern der Glieder, ausserordentliche Erschöpfung der Kräfte, comatöser Zustand, endlich Lähmung sämmtlicher Gliedmassen waren die vorstehendsten Symptome bei dieser Vergiftung. Erbrechen und Erweiterung der Pupille fehlte.

§. 430.

Um das Nicotin aus Gemengen zu isoliren, extrahirt man dieselben, nachdem man sie mit Kalilauge alkalisch machte, mit Aether in einem verschlossenen Gefässe, das zur Abhaltung der Luft ganz mit Aether angefüllt wird. Aus der abgehobenen ätherischen Lösung fällt man das Nicotin durch gepulverte Weinsäure (oder Oxalsäure), indem man das Gemenge ebenfalls in einer gut verschlossenen Flasche stark schüttelt. Das weinsaure Nicotin wird mit Aether gewaschen, zuerst mit Kalilauge und dann wieder mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung destillirt man aus dem Wasserbade in einer sauerstofffreien Atmosphäre ab. Den Rückstand erwärmt man im Chlorcalciumbade bis 140° längere Zeit, bis aller Aether, das etwa vorhandene Ammoniak und Wasser entfernt ist, darauf steigert man die Temperatur bis 180°, wo das Nicotin rein und farblos übergeht. Die ganze Operation muss in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorgenommen werden, was man dadurch leicht bewerkstelligt, dass man eine Gasenthindungsflasche, die Zink und verdünnte Schwefelsäure enthält, mittelst eines Chlorcalciumrohres und einem passenden Glasrohre mit dem Tubus der Retorte in Verbindung bringt.

Wäre die erst erhaltene ätherische Lösung farblos und frei von beigemengten organischen Stoffen, so genügt es nach Entfernung des Aethers durch gelindes Verdunsten in einer Retorte (nicht in flachen offenen Schalen, welche der Luft ungehinderten Zutritt gestatten), einige Salze des Nicotins darzustellen, und an denselben seine Eigenschaften nachzuweisen. Die flüssige Form, die alcalische Reaction in wässriger Lösung, der eigenthümlich brennende, scharfe Geschmack, etwa noch das Verhalten zu Chlor und zu Quecksilberchlorid wären diejenigen Kennzeichen, an welchen das Nicotin sich chemisch erkennen lässt.

C o n i i n.

§. 431.

Das reine Coniin ist eine ölartige, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von starkem und penetrantem Geruch, der gleichzeitig dem der Cicuta, des Tabaks und des Mäuseurins ähnlich ist, in der Nähe die Augen reizt und den Kopf einnimmt. Es schmeckt sehr scharf widrig, ätzend, tabaksähnlich, auf Papier macht es einen vorübergehenden Fettfleck, in wässriger Lösung reagirt es alkalisch. Entzündet verbrennt es wie ein flüchtiges Oel. Eigenthümlich ist sein Verhalten zu Wasser. Es löst dieses auf, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist; daher wird auch eine klare Lösung, wenn man das Gefäss in der Hand hält oder auf andere Art gelinde erwärmt, trübe von Wasser, das daraus geschieden wird. 100 Theile Wasser lösen bei 15° einen Theil Coniin auf. Mit Alcohol lässt sich das Coniin in jedem Verhältnisse mischen, von Aether bedarf es 6 Theile zur Lösung, auch fette und flüchtige Oele lösen es. Bei 170° siedet es und lässt sich bei Abschluss der Luft im wasserfreien Zustande unverändert destilliren; das wasserhaltige wird dabei theilweise zersetzt. An der Luft erleidet das Coniin gleichfalls eine Zersetzung, es scheidet sich nach und nach eine braune, harzartige Masse ab, Alkalien befördern diese Verwandlung nicht.

Durch das Chlor wird das Coniin zuerst grün, dann braun, extractartig und dick, dabei verbreitet sich ein eigenthümlicher geistiger Geruch; Salzsäuregas färbt das Coniin zuerst purpurroth, dann tief indigoblau. Durch Jod wird es zuerst blutroth, darauf dunkel olivengrün mit metallischem Schimmer, bei durchfallendem Lichte schwarzroth, dabei wird die Masse dick, extractartig, von widerlichem Geruch nach Jod und Coniin. Sowohl bei der Einwirkung des Chlors als des Jods erhitzt sich die Masse, und es entwickeln sich anfangs weisse Nebel. Concentrirte Salpetersäure färbt das Coniin erst blutroth, darauf geräth die Masse ins Kochen, entwickelt salpetrige Säure und nimmt eine orange gelbe Färbung an. Schwefelsäure bildet mit Coniin eine purpurrothe Verbindung, die sich später olivengrün färbt.

Die Coniinsalze sind schwer krystallisirbar, viele zerfliesslich an der Luft, in ihren Lösungen eben so leicht zersetzbar wie die freie Base, sie färben sich anfangs roth, dann violett, endlich dunkelgrün oder tiefblau, im trockenen Zustande sind sie geruchlos. Die wässrige Lösung entwickelt einen schwachen Coniingeruch, der Geschmack ist widrig scharf, in Wasser, in Alcohol und in Alcoholäther sind sie löslich, vom reinen Aether werden sie nicht aufgenommen. Werden die wässrigen Lösungen an der Luft erwärmt und verdampft, so tritt eine dunkle Färbung ein, es scheiden sich braune Flocken aus, gleichzeitig bildet sich ein Ammoniaksalz, auf Zusatz von Alkali entwickelt sich sowohl Ammoniak als Coniin, während eine dunkelbraune, bittere, geruchlose, nicht giftige, harzartige Masse niederfällt.

Das Coniin coagulirt das Eiweiss, reducirt Silbersalze, gibt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, der wenig in Wasser, leicht in Alcohol und Aether löslich ist. Sublimat bewirkt einen weissen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag, der sich bei 100° unter Zersetzung gelb färbt. Kaliumquecksilberjodid gibt einen weissen, in Salzsäure

unlöslichen Niederschlag. Die wässrige Coniinjösung wird durch reine Gerbsäure flockig, weiss gefällt, in Alcohol löst sich der Niederschlag. Platinchlorid bildet mit dem Coniin ein orangegelbes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, in Alcohol ist es unlöslich,

§. 439.

Das Coniin ist in den Wurzeln, Blättern und vorzüglich in den Samen von *Conium maculatum* und *Cicuta virosa* enthalten. Diesem Gehalte verdanken die genannten Pflanzen ihre giftige Wirkung. Aus 220 Gran Extract der Samen erhielt Christison 5 Gran Coniin, und 6 Pfund des ausgepressten Saftes, wovon die frischen Blätter 35 Procenle liefern, geben etwa ein Pfund Extract. Das Extract ist in seiner Wirkung sehr unzuverlässig, da je nach der Zeit der Einsammlung der Pflanze der Gehalt des Coniins wechselt, die grösste Menge erhält man, wenn die Pflanze sich in voller Vegetation befindet. Der frische Saft aus den im Frühling gesammelten Blättern zeigt keine merkliche Giftwirkung.

Die Intoxications Symptome bei Coniin sind jenen des Nicotins sehr ähnlich, nur erscheinen die Actionen des Herzens in geringerem Grade afficirt, dagegen zuweilen Betäubung und Delirien ungleich heftiger auftreten. Indessen stehen diesen Erfahrungen andere gegenüber, denen zu Folge Trunkenheit und Betäubung nicht auftreten, und der Tod sich bei fortdauernd hellem Bewusstsein und Sprechen des Befallenen einstellt. Nur bei Beginn der giftigen Wirkung gleicht der Zustand des Vergifteten dem eines Betrunknen. Respirationsbeschwerden, Muskelschwäche und Lähmung der Extremitäten bei fortdauernder Thätigkeit des Herzens sind häufige Erscheinungen. Die Pupille ist gewöhnlich selbst nach dem Tode noch erweitert. Die Salze scheinen nicht minder giftig als die Base selbst zu wirken. An Intensität und Schnelligkeit der Wirkung steht das Coniin der Blausäure kaum nach, 2 Tropfen davon tödten, selbst bei äusserer Application, in wenigen Minuten kleinere Thiere. 2 Drachmen eines starken Aufgusses von Schierlingsblättern mit eben so viel Branntwein vermisch tödteten ein Weib schon nach 1 Stunde, und an einer Kräutersuppe, in welcher auch Schierlingsblätter enthalten waren, starben alle davon Geniessenden. Indess sind wieder Fälle bekannt, wo 3 und 4 Unzen Saft 8 Tage lang ohne Nachtheil genommen wurden, was in dem oben angegebenen variablen Gehalt der Pflanze an Coniin seine Erklärung findet. Die häufigsten Vergiftungen mit diesen Pflanzen ereignen sich durch Verwechslung mit anderen Pflanzen, namentlich mit den Pastinaken, Chaerophyllum- und Oenanthearten. So starb ein 43jähriger Mann nach 3 Stunden als er in der Meinung, Körbel zu haben, eine Quantität frischen Schierlings ass, er hatte kaum einige hundert Schritte gemacht als er wie betrunken zu wanken anfang und zu Boden stürzte.

§. 440.

Der chemische Nachweis des Coniin oder coniinhaltender Pflanzen unterliegt bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Base denselben Schwierigkeiten, welche bereits bei den vorgenannten Alkaloiden hervorgehoben wurden. Man muss möglichst seine Operationen bei Abschluss der Luft vornehmen. Indess sind doch bei dieser Base durch die eigenthümlichen Farben, die durch die angegebenen Reactionen auftreten, viele Anhaltspuncte gegeben, nach welchen sich die Gegenwart des Coniins bestimmen lässt. Auch der charakteristische Geruch, welcher insbesondere beim Digeriren der

Stoffe mit Kalilauge deutlicher hervortritt, gibt ein brauchbares Mittel, um z. B. Pflanzenreste, die im Magen gefunden wurden, leichter zu erkennen.

Die Ausmittlung selbst bestünde darin, dass man das Untersuchungsobject in einer Flasche mit Kalilauge und Aether digerirt, die ätherische Lösung abhebt, mit etwas Wasser und Kali mengt, und darauf aus einer tubulirten Retorte, durch deren Tubus ein continuirlicher Strom von getrocknetem Wasserstoff- oder Kohlensäuregas geleitet wird, anfangs bei sehr gelinder Wärme, um den Aether zu entfernen, dann aus dem Chlorcalciumbade destillirt. Das Destillat wird über reines, geschmolzenes Chlorcalcium in einem engen, gut verschliessbaren Cylinderglase übergossen, und so entwässert, das trockene Coniin dann abgehoben und für sich in einem vollkommen trockenen Destillirapparate rectificirt. Wäre die Ausbeute so geringe, dass eine wiederholte Destillation kaum mehr ausführbar ist, so suche man mit der wässrigen Lösung des Coniins die charakteristischeren Reactionen vorzunehmen. Besonders beachte man die Farbenänderung der Lösung an der Luft, die Fällbarkeit durch Sublimat, Gerbsäure und schwefelsaures Kupferoxyd; denn die übrigen Reactionen lassen sich nur an der mehr wasserfreien Base vornehmen. Insbesondere beachte man den Geruch des Destillates.

S o l a n i n .

§. 434.

Ob und wie diese Base giftige Wirkungen erzeuge, ist aus den bisher sehr mangelhaften Versuchen und Erfahrungen nicht zu bestimmen. Die gesundheitschädlichen Wirkungen verdorbener Kartoffeln auf Rechnung des Solonins zu bringen, ist einer der vielen Fehlschlüsse, denen man in der *materia medica* so häufig begegnet.

Das Solanin ist entweder eine amorphe, hornähnliche Masse oder ein weisses Krystallpulver von schwach bitterem, ekelhaften, kratzenden Geschmack, geruchlos, von alkalischer Reaction, leicht schmelzbar. Mit Wasser befeuchtet riecht es wie Wasser, in dem Kartoffeln gesotten wurden. Im kalten Wasser löst es sich wenig, desgleichen in Alcohol, Aether und fetten Oelen, aus einer kochend heissen, alcoholischen Lösung setzt sich beim Erkalten das Solanin krystallinisch ab.

Die Solaninsalze sind schwer krystallisirbar, von bitterem, scharfem, kratzendem Geschmack, der noch lange anhält. Das Solanin reducirt salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid, gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, fällt Kupferoxyd und Quecksilberoxydsalze. Die Salze dieser Base werden durch Alkalien, durch Blutlaugensalz aus concentrirteren Lösungen, durch phosphorsaures Natron und durch Galläpfeltinctur nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure gefällt, auch das chromsaure und kleesaure Solanin ist ein schwer lösliches Salz. Das gerbsaure Solanin löst sich im heissen Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in nadelförmigen Büscheln.

Die Verwandlungen des Solanins sind wenig untersucht, Alkalien entwickeln beim Kochen daraus Ammoniak, concentrirte Schwefelsäure färbt es orange, die Farbe geht durch violett in braun über; Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, die Lösung wird bald trübe.

Das Solanin findet sich in den Pflanzentheilen, insbesondere in den Beeren, Stängeln und Blättern der meisten Solanumarten. Die im Frühjahr aus den Kartoffeln hervorschiessenden Keime sind reich an Solanin, aber auch die Kartoffeln selbst enthalten

liese Base, man findet sie sowohl in der Brühe, in welcher die Kartoffeln gekocht worden waren, als auch in dem Bodensatze, der sich während des Kochens aus der Brühe absetzt. Die grüne Pflanze lieferte $\frac{1}{1500}$, die Kartoffel $\frac{1}{2000000}$. Durch Ausziehen der Stoffe mit salzsäurehaltigem Wasser und Versetzen der Lösung mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction, kann man das Solanin leicht erhalten. Es findet sich im ungelösten Theile mit Kalk gemengt, und kann durch kochenden Alcohol davon leicht getrennt werden. Ein Theil des Solanins krystallisirt beim Erkalten heraus, der gelöste Theil liefert beim Verdampfen einen dem Opodeldoc ähnlichen Klumpen, der getrocknet hornartig wird, und nach dem Auflösen in Salzsäure und Fällung durch Kalkhydrat zum Theile wieder krystallisirt aus der weingeistigen Lösung gewonnen werden kann. Auch das Verhalten der gerbsauren Verbindung lässt sich zur Reinigung des Solanins benützen.

Aconitin.

§. 425.

Das Aconitin ist eine, seinen chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen nach, wenig bekannte Pflanzenbase, die in der Wurzel und im Kraute des *Aconitum Napellus* enthalten ist. Im Handel kommt für den Arzneigebrauch meist unreines, verfälschtes oder ganz unwirksames Präparat als Aconitin vor.

Es stellt eine farblose, glasglänzende Masse dar, die schwierig in körnern krystallisirt, geruchlos ist, bitter scharf schmeckt, in Wasser schwer, in Alcohol und Aether aber viel leichter sich löst, alkalisch reagirt. Die wässrige Lösung wird durch Galläpfelaufguss stark getrübt, gibt mit Goldchlorid weissgelbe Flocken, die sich dann in blassgelbe Krystallkörner verwandeln. Die Säuren veranlassen keine auffallenden Veränderungen, die Salze des Aconitins sind nicht krystallisirbar, wenig bekannt, schmecken bitter und wirken giftig.

§. 426.

Auf die Pupille scheint das Aconitin keine constanten Wirkungen zu äussern, wenigstens beobachteten einige Experimentatoren Erweiterung, andere Verengerung derselben. Die giftigen Wirkungen des Aconitins scheinen denen des Aconits zu gleichen, ausser Erbrechen und Kolikschmerzen treten noch die speciellen Störungen im Nervensysteme auf. Bei einer Vergiftung mit $2\frac{1}{2}$ Gran Aconitin beobachtete man bald eintretenden allgemeinen Verfall der Lebenskräfte, kalte, schwitzende Haut, fast unfühlbaren Herzschlag, als das hervorstechendste Symptom aber ein anhaltendes, fürchterliches Erbrechen brauner Flüssigkeit, das durch eine Art allgemeinen Krampfes, wodurch der Unterleib convulsivisch gedreht und die Bauchmuskeln stark contractirt erschienen, bedingt wurde. Jede erste oder zweite Minute kehrte ein solcher Anfall wieder; bei dem Versuche dem Kranken etwas Flüssigkeit trinken zu lassen, stellten sich die Symptome der Hydrophobie ein. Nach und nach liessen die Symptome nach, und am folgenden Tage konnte man den Vergifteten als Reconvalescent betrachten. Die Pupille blieb gegen das Licht empfindlich, das Bewusstsein ungetrübt, auch im Bewegungsapparate bemerkte man keine lähmungsartigen Zufälle (*Golding Bird: Poisoning by Aconitina The Lancet. Jan. et Dubl. med. Press. Jan.*) Ein Beweis für die sehr giftigen Wirkungen des Aconits ist, dass eine Unze der Tinctur, aus frischen Wurzeln bereitet, 2 Personen zu tödten vermochte.

Bei dem Mangel aller genaueren chemischen Kenntnisse über diese Base dürfte auch jede chemische Ausmittlung bei Aconitvergiftungen resultatlos bleiben,

Colchicin.

§. 427.

Ist gleichfalls eine noch wenig untersuchte Pflanzenbase, die man vorzüglich aus den Samen, aber auch aus den im Juli gegrabenen Wurzeln und aus den frischen Blumen des *Colchicum autumnale* darstellt. Es krystallisirt aus einer mit Wasser vermischten alcoholischen Lösung in farblosen Nadeln, aus der rein alcoholischen oder ätherischen Lösung erhält man bloss eine durchscheinende, firnissartige Substanz. Der Geschmack des Colchicins ist bitter und scharf, nicht brennend, bewirkt kein Niesen, reagirt schwach alkalisch. Die wässerige Lösung wird von Platinchlorid gelb, von Galläpfelinfusion weiss gefällt, concentrirte Salpetersäure färbt es dunkelviolet oder blau, die Farbe geht schnell ins Olivengrüne und Gelbe über. Schwefelsäure färbt es gelbbraun. Das schwefelsaure Salz ist krystallinisch. Die verdünnten Lösungen der Colchicinsalze werden durch Alkalien nicht gefällt, auch Platinchlorid erzeugt in den Salzen dieser Base keine Fällung.

§. 428.

Die giftigen Wirkungen des Colchicins sind ausser Zweifel gesetzt, die Art derselben scheint mit jenen des Colchicums übereinzustimmen, bisher fehlen hierüber umfassendere Versuche. Tödlich endende Vergiftungen mit Colchicum sind mehrere bekannt. So trat nach der Gabe von $1\frac{1}{2}$ Unze der Tinctur nach 48 Stunden der Tod ein. 2 Unzen eines Gemüses aus den Blättern der Herbstzeitlose bereitet erzeugten 7 Stunden nach dem Genusse Uebelkeit, Koliken, Erbrechen und Durchfall, der Vergiftete hatte den Gesichtsausdruck eines Cholerakranken, die Pupille war erweitert, gegen Licht wenig empfindlich, ziehende Schmerzen im Nacken, unterdrückte Harnsecretion, Krämpfe in den Fingern und Waden; unter der fortwährenden Steigerung der genannten Erscheinungen, zu denen sich noch Delirien gesellten, erfolgte ungefähr nach 24 Stunden der Tod. Eine zweite Person, die nur eine Gabel voll des widerlich schmeckenden Gerichtes genossen hatte, war gleichfalls an Durchfall erkrankt. 30 Grammen *Tinctura colchici* und 15 Grammen *Natron sulfuricum* erzeugten schon nach 15 Minuten heftige Intoxications Symptome, insbesondere Kolik, Erbrechen, Durchfall, Krämpfe in den Extremitäten, mangelhafte Urinsecretion. Das Gehirn blieb frei, erst nach 3 Tagen trat allmälige Besserung und nach 14 Tagen Genesung ein.

Wegen des Mangels an charakteristischen Reagentien und der leichten Löslichkeit des Colchicins dürfte eine chemische Ausmittlung dieser Base aus Gemengen schwer zu führen sein. Am besten zieht man das Untersuchungsobject mit schwefelsäurehaltigem Alcohol aus, schüttelt die erhaltene Lösung mit Kalkhydrat, filtrirt und destillirt den Alcohol ab, nachdem man zuvor die etwa gelöste Kalkerde durch einige Tropfen Schwefelsäure ausgefällt hat. Man zersetzt das schwefelsaure Colchicin, welches im Rückstande blieb, mit überschüssigem kohlensauren Natron und dampft zur Trockene ein, zieht das abgeschiedene Colchicin mit höchst concentrirtem Alcohol aus, die Lösung wird verdunstet, mit Wasser vermischt zum Krystallisiren gebracht.

Veratrin.

§. 439.

Das Veratrin findet sich in den Veratrumarten, man erhält aus 10 Pfund Samen 3—4 Drachmen Veratrin. Dieses stellt in der Regel ein weisses oder gelblich oder grünlich weisses Pulver dar, hat einen brennend scharfen, nicht bitteren Geschmack, ist in Wasser unlöslich, Alcohol nimmt es leicht, Aether schwierig auf, schmilzt schon, wenn es nicht ganz rein ist, bei 50° wie Wachs, und geseht dann beim Erkalten zu einer durchscheinenden gelben Masse, in höherer Temperatur kann es bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden.

Die Veratrinsalze sind schwer krystallisirbar, in Wasser löslich, von scharfem, brennendem Geschmack. Alkalien, Ammoniak und kohlen saure Alkalien fällen das Veratrin aus seinen neutralen Lösungen weiss-flockig, der Niederschlag ist im Fällungsmittel unlöslich und nimmt nach längerem Stehen krystallinische Textur an. Auch doppelt kohlen saure Alkalien fällen aus neutralen Lösungen das Veratrin. Setzt man aber der Lösung einen Tropfen Säure zu, so löst sich der Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure auf, und erscheint erst nach längerem Stehen oder Kochen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, wieder.

Concentrirte Salpetersäure ballt das Veratrin zu harzartigen Klümpchen zusammen, welche sich mit wenig intensiv rothgelber Farbe langsam auflösen. Auch concentrirte Schwefelsäure bewirkt dasselbe, nur ist die Farbe der Flüssigkeit intensiv gelb, wird dann dunkler und geht in ein intensives blutroth, endlich in carmoisinroth und violett über. Schwefelcyankalium erzeugt nur in sehr concentrirten Lösungen einen flockig-gelatinösen Niederschlag. Galläpfeltinctur fällt nach Zusatz von etwas Salzsäure dichte weisse Flocken.

§. 440.

Das Veratrin wirkt schon in verhältnissmässig kleinen Gaben sehr giftig, in die Nase gebracht erzeugt es das heftigste Niesen, im Munde erregt es häufigen Speichelfluss und in den Magen gebracht bewirkt es zugleich Erbrechen und Durchfall, zuweilen sogar Gastritis, in grösserer Gabe erzeugt es Tetanus.

Die Pflanzen, aus welchen das Veratrin gewonnen wird, sind gleichfalls mit höchst giftigen Eigenschaften begabt. 2 Messerspitzen voll Veratrinpulver tödteten schon nach 12 Stunden einen robusten Mann, und $\frac{1}{2}$ Drachme Extract aus *Helleborus niger* machte nach 16 Stunden den Vergifteten zur Leiche; auch sah man schon in 2 und $2\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Genusse einer wässrigen Abkochung derselben Pflanze den Tod eintreten.

Chemisch lässt sich das Veratrin in Gemengen nachweisen, wenn man diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, die erhaltene filtrirte Lösung mit kohlen saurem Natron sättigt, und dann bis zur Extractdicke verdunstet, das noch warme Extract zieht man mit dem stärksten Weingeist aus, die Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes abdestillirt; ist der Rückstand ziemlich farblos, so können sogleich die charakteristischeren Reagentien auf Veratrin in Anwendung kommen; wäre er stärker gefärbt oder enthielte er andere organische Stoffe

beigemengt, so versetzt man denselben mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung, filtrirt den dabei gebildeten Niederschlag ab, fällt aus der Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, verdunstet den Weingeist und schlägt durch kohleensaures Natron aus dem Rückstande das Veratrin nieder. Bekäme man keinen Niederschlag, so können einige Tropfen der Lösung in concentrirte rauchende Schwefelsäure eingetragen werden; ist auch nur $\frac{1}{3000}$ Veratrin enthalten, so nimmt die Säure eine Amethystfarbe an, und bei $\frac{1}{500}$ Veratrin wird sie schon blutroth.

Strychnin.

§. 411.

Diese Base findet sich vorzüglich in den Strychnosarten; die Ignatiusbohnen (*Strychnos Ignatii*, *Faba St. Ignatii*) enthalten ungefähr $1\frac{1}{2}$, die Krähäugen (Brechnüsse, *Strychnos nux vomica*) $\frac{1}{2}$ Procent Strychnin, meist mit einer anderen Base, dem Brucin, vermischt.

Das Strychnin ist entweder ein weisses, körniges Pulver, oder es stellt kleine, zugespitzte, vierseitige Prismen dar. Es schmeckt überaus bitter, ist geruchlos, an der Luft unveränderlich, reagirt alkalisch. Bei 320° wird es zersetzt. In Wasser ist es sehr schwer löslich, die verdünnteste Lösung schmeckt noch überaus bitter, in wasserfreiem Alcohol ist das Strychnin gleichfalls unlöslich, ein verdünnter Weingeist von 0.889 löst 5 Procente seines Gewichtes.

Auch Aether ist für Strychnin ein sehr schlechtes Lösungsmittel, dagegen nehmen flüchtige (weniger fette) Oele, besonders in der Wärme, das Strychnin in grösserer Menge auf, und lassen beim Erkalten einen Theil desselben krystallinisch niederfallen.

Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich, ihr Geschmack ist selbst bei grösster Verdünnung noch sehr unangenehm bitter.

Das Strychnin erleidet sowohl für sich, als in Verbindung mit Säuren durch verschiedene chemische Agentien mannigfache Verwandlungen.

Leitet man in eine sehr verdünnte Strychninlösung Chlorgas, so überkleidet sich jede Blase mit einer weissen Hülle, welche, wenn die Blase an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt, zerreißt, und dann in Form eines Krystallmehls zu Boden sinkt, selbst im heissen Wasser unlöslich, dagegen in Aether und Alcohol löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Strychnin ohne besondere Erscheinung. Reibt man aber diese Base mit Hyperoxyden (Blei- oder Manganhyperoxyd) zusammen und läßt einige Tropfen Schwefelsäure hinzufallen, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Diese Färbung wird mit dem Wechsel in violett, roth und endlich zeissig-gelb besonders schön erhalten, wenn man das Gemenge vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit ein wenig Salpetersäure durchrührt, oder eine Schwefelsäure anwendet, welche ungefähr 1 Procent Salpetersäure enthält. Ohne Bleisuperoxyd tritt die Farbenänderung nicht auf. Versetzt man die Lösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure nur mit einem Tropfen chromsauren Kali, so entsteht gleichfalls eine tiefblaue, bald roth werdende Färbung. Diese Reaction ist äusserst empfindlich, man kann im Pülver der Krähäugen auf diese Art das

rychnin sehr leicht nachweisen. Die Reaction verliert aber an Schärfe oder untereibt, wenn dem zu untersuchenden Strychnin andere organische Verbindungen, namentlich Morphin, Chinin und insbesondere Zucker beigemischt sind, während Stärkeieselbe nicht unterdrückt.

Ueberschüssige Salpetersäure färbt nach 24 Stunden das Strychnin pistaugrün, aus der Flüssigkeit scheidet sich ein schwefelgelbes Pulver ab. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure auf das Strychnin bildet sich Oxalsäure.

Weitere Reactionen auf Strychninlösungen sind:

Aetz- und kohlenensaures Alkali gibt einen weissen, im Ueberschusse desällungsmittels unlöslichen Niederschlag, der aus verdünnteren Lösungen sich nach iniger Zeit krystallinisch absetzt.

Ammoniak erzeugt die gleiche Reaction, nur löst sich der Niederschlag im überschüssigen Ammoniak und krystallisirt dann aus dieser Lösung nach einiger Zeit heraus.

Doppelt kohlen saure Alkalien geben gleichfalls einen weissen, im überchüssigen Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag. Setzt man aber der Lösung nur so viel Salzsäure zu, dass sie schwach alkalisch bleibt, so löst sich der Niederschlag in der freiwerdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit auf. Darum erscheint in sauren Strychninlösungen durch dieses Reagens kein Niederschlag. Aus der Lösung aber krystallisirt nach längerem Stehen das Strychnin heraus. Beim Kochen der übersätigten Lösung entsteht, wenn die Flüssigkeit concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Eindampfen ein Niederschlag.

Wird die verdünnte Lösung eines Strychninsalzes mit einer gesättigten Lösung von Schwefelcyankalium vermischt, so setzen sich nach einiger Zeit sternförmige Gruppen von Schwefelcyanstrychnin ab.

Auch Quecksilberchlorid erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit sich löst, und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Als schwer lösliche Strychninsalze mögen noch genannt werden: das jodwasserstoffsäure, das chromsaure, das phosphorsaure, das gerbsäure Strychnin.

§. 423.

Das Strychnin gehört zu den heftigsten und gefährlichsten Giften, die wir kennen, und ihre Salze sind wegen ihrer leichteren Löslichkeit sogar noch giftiger als die schwer lösliche Base selbst. Die Wirkung ist eben so intensiv bei endermatischer Anwendung als nach dem innerlichen Gebrauche. Es wirkt örtlich, schwach reizend, doch nicht so, dass die gesetzte Entzündung Ursache des lethalen Ausgangs wäre; für die Resorption des Strychnins spricht der Umstand, dass man dasselbe im Harn wiedergefunden hat. Die giftigen Wirkungen dieser Base treffen vorzüglich das Spinalsystem. Es entstehen kurze Zeit nach dem genommenen Gifte heftige Reflexbewegungen, die intermittiren und remittiren, jeder folgende Anfall übertrifft den vorhergehenden an Heftigkeit und Dauer. Während die Glieder tetanisch gestreckt werden, wird die Wirbelsäule nach rückwärts gebogen, hydrophobische Symptome gesellen sich im Verlaufe diesen allgemeinen Streckkrämpfen zu, die Athembewegungen werden erschwert, und nach dem Leichenbefunde, der meist dieselben Veränderungen wie bei den Ersticken ausweist (Hyperämie des Gehirns, der Lunge, des Herzens) zu schliessen, gehen die Vergifteten an Erstickung gewöhnlich zu Grunde. Die Pupille wird nicht constant verändert, bald trifft man sie ver-

engert, bald erweitert. Der Tod tritt meist am Ende des 3.—5. Anfalls, oft schon nach wenigen Minuten ein.

Tödlich endende Strychninvergiftungen kennt man nach Gaben von $\frac{3}{4}$ Gran (?), von $\frac{1}{2}$ Drachme, im letzteren Falle traten die Symptome eine Viertelstunde nach der Vergiftung auf und nach einer halben Stunde war der Vergiftete eine Leiche. Aber nicht bloss das reine Strychnin, auch die strychninhaltenden Pflanzentheile, die Ignatiusbohnen und die Brechnuss erzeugen, in etwas grösserer Gabe eingenommen, tödtlich endende Vergiftungszufälle; so starb eine ältliche Frau nach einer Gabe von 3 Gran des weingeistigen Extractes der Brechnuss 3 Tage darnach an Gastritis, als deren Ursache man das Gift betrachtete. Eine halbe Drachme auf zweimal genommen und in einem andern Falle 2 Drachmen Brechnusspulver wirkten schon nach 2 Stunden tödtlich, auf 3 Drachmen des Pulvers sah man sogar schon nach einer Stunde den Tod erfolgen; eine 70 Jahre alte Frau starb kurze Zeit nachdem sie 1 Unze fein gepulverte Brechnuss genommen hatte, unter tetanischen Convulsionen.

§. 443.

Ueber die wirksameren Gegenmittel bei derartigen Vergiftungen ist noch wenig bekannt; man empfahl, wie bei Alkaloidvergiftungen überhaupt, gerbstoffhaltige Decocte, sie erweisen sich aber unwirksam, was nicht befremden kann, da die freie Säure des Magens lösend auf das gerbsaure Alkaloid wirken muss. Die Haloide, Chlor, Brom, Jod werden gleichfalls empfohlen und theoretisch lässt sich gegen diese Antidote nichts, für dieselben manches sagen; fast alle Alkaloide erleiden durch diese Elemente eine Zersetzung, nur ist nicht bekannt, ob unter den Zersetzungsproducten nicht selbst wieder giftige Stoffe sich finden. Die klinischen Beobachtungen können hierüber keinen Aufschluss geben, denn wenn nicht in allen Fällen günstige Wirkungen von denselben beobachtet wurden, so darf man noch nicht auf die Unwirksamkeit des Antidots schliessen. Dieses kann allerdings noch das im Magen enthaltene Gift zersetzen, aber die Wirkungen des in die Blutmasse bereits übergegangenen nicht mehr aufheben. Bei forensischen Untersuchungen ist es jedenfalls von Wichtigkeit, darauf Rücksicht zu nehmen, ob Chlor, Jod oder Brom als Antidote verabreicht wurden, denn ist dies der Fall, so kann es geschehen, dass die chemische Untersuchung das giftige Alkaloid nicht mehr nachweisen kann, weil es bereits zersetzt wurde.

§. 444.

Um das Strychnin in Gemengen zu entdecken und aus denselben abzuscheiden, verfährt man auf folgende Art:

Ist das Untersuchungsobject eine Flüssigkeit, so prüfe man vor allem andern ihren Geschmack, ist er stark bitter, so hat man Ursache Strychnin zu vermuten, wäre er nicht charakteristisch, so ist wohl die Wahrscheinlichkeit für die Gegenwart des Strychnins nicht gross, demungeachtet darf aber die chemische Ausmittlung nicht unterbleiben. Man beachte ferner das Lösungsmittel und die Reaction auf Pflanzenfarben; bei einer alkalischen Reaction kann nur in weingeistiger oder ammoniakalischer Lösung Strychnin enthalten sein, bei neutraler oder saurer Reaction kann Wasser oder Weingeist für das Strychnin ein Lösungsmittel abgeben. Enthielt die Flüssigkeit einen Bodensatz, so wird derselbe für sich geprüft. An einer kleinen Probe desselben nehme man directe, wenn anders sein pulveriges oder krystallinisches Aussehen die Vornahme einer Reaction überhaupt rechtfertiget, eine Prüfung auf Strychnin mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, und wenn diese Reaction possiüt

fällt, mit den übrigen Reagentien auf Strychnin vor. War die Reaction unendlich, müsste er weiter gereinigt und wie bei der Untersuchung fester Substanzen angegangen wird, behandelt werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit concentrirt man durch Eindampfen und fällt sie rauf mit kohlen saurem Natron (bei weingeistigen Lösungen nach dem Verdunsten des Alcohols), den erhaltenen Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser und üft ihn auf alle Eigenschaften, die vom Strychnin angegeben wurden. Ist der Niederschlag bedeutender, so suche man ihn vor allen andern durch Lösen in heissem Weinist krystallinisch darzustellen.

Feste oder breiige Substanzen digerirt man mit schwefelsäurehaltigem Wasser einige Stunden, dann wird die abfiltrirte wässerige Lösung durch Verdunsten in gelinder Wärme concentrirt, auf ihren Geschmack geprüft und noch heiss mit überschüssigem kohlen sauren Natron gefällt; man kocht zur Entfernung der Kohlensäure die Flüssigkeit auf und lässt sie dann wohlbedeckt 12—24 Stunden in einem kühlen Orte stehen. Der erhaltene Niederschlag wird nach Beschaffenheit seiner Reinheit entweder sogleich auf seine Eigenschaften geprüft, oder durch Auskochen mit gewöhnlichem Weingeist und Krystallisirenlassen der Lösung zuvor gereinigt. Sollte man keinen Niederschlag erhalten, so müsste bis zum Trockenwerden der Masse abgedampft und der Rückstand mit Alcohol ausgekocht werden.

§. 445.

Zur Prüfung des Strychnins auf seine Eigenschaften muss dasselbe entweder in Substanz oder in wässriger, nicht in weingeistiger Lösung genommen werden. Wie bei der Untersuchung auf Alcaloide überhaupt, so gilt auch für Strychnin die Bemerkung, dass das einfachste Verfahren vor allen übrigen den Vorzug verdiene. Durch das Bemühen, die Substanz im grössten Zustande der Reinheit zu erhalten, geht gewöhnlich wegen der Zahl und Mannigfaltigkeit der Operationen der grössere Theil des auszumittelnden Giftes verloren, da es theils in den Filtern und oft gewechselten Gefässen, theils in den verschiedenen Niederschlägen haften bleibt, aus welchen es durch Waschen nicht anders als mit allen Beimengungen verunreinigt wieder gewonnen werden könnte. Die leichte Löslichkeit der Strychninsalze in warmem und die Unlöslichkeit der Base in altem Wasser gibt das einfachste Mittel zur Reinigung, besonders wenn man das schwefelsaure Salz mit Aether und kaltem starken Weingeist und die daraus abgechiedene Base mit kaltem Wasser wäscht, wodurch die meisten Verunreinigungen entfernt werden können.

Das Strychnin gehört zu den schwerer zerlegbaren Pflanzenbasen, es erleidet in Berührung mit Hefe und Zucker während des ganzen Verlaufes der Gährung keine Zersetzung, es lässt sich daher schon aus diesem Umstande schliessen, dass in exhumirten toten Cadavern, wenn anders die Fäulniss keinen zu hohen Grad erreicht hat, das Strychnin noch aufgefunden werden könne. Orfila glaubt, Strychnin, das er mit toten Organtheilen 3 Monate lang in Berührung liess, durch die Reaction mit Salpetersäure und durch den Geschmack nachgewiesen zu haben.

B r u c i n.

§. 446.

Das Strychnin wird in den Pflanzentheilen, in welchen es vorkommt, von einer zweiten Base, dem Bru cin, begleitet, welche sehr schwer von demselben zu trennen

und daher häufig dem künstlich bereiteten Strychnin als Verunreinigung beigemischt; die rothe Farbe, welche das Strychnin beim Betupfen mit Salpetersäure zuweilen annimmt, rührt eben von einer Beimengung von Brucin her. Die falsche Angusturarinde enthält vorzüglich Brucin.

Das Brucin bildet entweder ein aus feinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver, oder gerade rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 100° schmelzen, Wasser abgeben und beim Erkalten zu einer wachsartigen Substanz erstarren, welche mit Wasser übergossen nach und nach wieder krystallinisch wird. Das Brucin bedarf 500 Theile kochendes und noch mehr kaltes Wasser zur Lösung, von Alcohol wird es leicht, von flüchtigen Oelen wenig, von Aether und fetten Oelen gar nicht aufgenommen. Die wässerige Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter.

Die Brucinsalze sind meist krystallisirbar in Wasser, viele auch in Alcohol löslich, von sehr bitterem Geschmack.

Das Brucin und seine Salze werden von Chlorgas nicht gefällt, die Flüssigkeit färbt sich allmählig gelb, hochroth, zuletzt blutroth, und fährt man mit dem Einleiten des Gases fort, so verschwinden die Farben in umgekehrter Ordnung wieder bis zu gelb, dann setzen sich gelbe amorphe Flocken von bitterem Geschmacke ab, die beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ammoniak in grösserer Menge erhalten werden können.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin zu einer wenig intensiv gefärbten rosenrothen Flüssigkeit auf, die nach einiger Zeit grün oder grüngelb wird.

Bleisuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure zersetzen beim Kochen das Brucin ohne besondere charakteristische Erscheinungen.

In Berührung mit Salpetersäure löst sich das Brucin mit einer im ersten Moment hochrothen, dann gelbrothen, intensiven Färbung, die Lösung wird beim Erwärmen gelb und dann mit Zinnchlorür oder mit Schwefelammonium versetzt intensiv violett. Die Gegenwart von Strychnin hindert die Reaction nicht; durch diese Farbenänderungen lässt sich das Brucin vom Morphin leicht unterscheiden, so auch dadurch, dass sich beim Erwärmen von Brucin mit der concentrirten Salpetersäure salpetrigsaurer Aether gasförmig entwickelt.

Aetz- und kohlen saure Alkalien fällen aus Brucinsalzen einen weissen Niederschlag, der in kurzer Zeit krystallinische Textur annimmt, und im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich ist.

Ammoniak erzeugt ebenfalls eine Fällung, der Niederschlag erscheint anfangs in der Form von Oeltröpfchen, welche sich in kleine Nadeln verwandeln; überschüssiges Ammoniak erzeugt keine Fällung, aber nach kurzer Zeit setzen sich Krystalle aus der Lösung ab, die selbst in neu hinzugefügtem Ammoniak sich nicht mehr lösen.

Gegen doppelt kohlen saure Alkalien verhält sich das Brucinsalz den Strychninsalzen ähnlich.

Schwefelcyankalium erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten nach einiger Zeit einen körnig krystallinischen Niederschlag.

Quecksilberchlorid gibt ebenfalls einen weissen körnigen Niederschlag.

§. 447.

Auf den lebenden Organismus äussert das Brucin giftige Wirkungen, welche jenen, die durch das Strychnin hervorgebracht werden, ganz gleichen, nur, wie man

nimmt, etwa 6—12mal schwächer sind, es sollen 4 Gran erforderlich sein, um Laninchen zu tödten, vorausgesetzt, dass es ganz frei von Strychnin ist.

Zur Unterscheidung beider Basen von einander dient das Verhalten derselben zu Chlor, zu Salpetersäure und zu Schwefelsäure und Bleihyperoxyd; das weinsaure Brucin wird ferner durch Kali nicht gefällt, während das weinsaure Strychnin daraus gefällt wird; eben diese Reaction ist auch der Grund, warum Brucinsalze bei Anwesenheit von etwas Weinsäure durch doppelt kohlensaure Alkalien keine Fällung erleiden.

Der chemische Nachweis wird bei Brucinverbindungen ganz auf die gleiche Art, wie beim Strychnin angegehen, geführt.

Chinin und Cinchonin.

§. 448.

Obwohl die aus den Chinarinden gewonnenen Pflanzenbasen nicht als Giftstoffe betrachtet werden können, so ist doch der Fall zu naheliegend, dass bei forensischen Untersuchungen auf diese Basen Rücksicht genommen werden muss, oder dass man diese auffindet, während man nach anderen suchte. Nur aus diesem Grunde geschieht hier von den chemischen Eigenschaften derselben Erwähnung.

Das Chinin bildet entweder ein weisses Pulver oder feine seidenglänzende Nadeln, verliert beim gelinden Erwärmen anfangs Wasser, darauf schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die schnell erkaltet zu einer gelben harzartigen Masse gesteht, es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Weingeist nimmt es in der Kälte wie in der Wärme leicht auf, schwerer der Aether. Fette und flüchtige Oele nehmen nur unter Mitwirkung der Wärme geringe Mengen auf, Kalkwasser, Chlorcalciumlösung, Aetz- und kohlensaures Ammoniak lösen das Chinin etwas leichter auf als es das reine Wasser vermag. Aus seinen Lösungen erhält man das Chinin gewöhnlich beim Verdunsten als amorphe Masse.

Die Chininsalze sind leicht krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich, sehr bitter schmeckend. Diese Base hat die Eigenthümlichkeit, gerne basische Salze zu bilden, die sich in Wasser schwerer als die neutralen lösen, letztere reagiren sauer. Daher erleiden auch manche Chininsalze durch Zusatz von Wasser eine Fällung, indem sich basisches Salz absetzt.

Die Chininsalze werden durch ätz- und kohlensaure Alkalien, so wie durch Ammoniak weiss gefällt, der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch, ist in überschüssigem Kali und kohlensauren Alkali nur unbedeutend, in Ammoniak leichter löslich. Versetzt man die Lösung eines Chininsalzes mit Ammoniak und schüttelt dann mit Aether, so verschwindet der Niederschlag und es bilden sich zwei vollkommen klare Flüssigkeitsschichten, von welchen die ätherische das Chinin aufgelöst enthält.

Auch doppelt kohlensaure Alkalien fällen das Chinin sowohl aus sauren wie aus neutralen Lösungen als weisses, nach längerer Zeit krystallinisch werdendes Pulver, die Fällung wird durch Kochen der Flüssigkeit vollständiger erhalten.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure äussern keine charakteristischen Reactionen auf Chininverbindungen. Das Chinin löst sich in der concentrirten Schwefelsäure ohne Färbung auf, und erst beim Erhitzen bis zur Entwicklung von schwefeliger Säure färbt sich die Lösung braun.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorwasser oder mit Bleichkalklösung, der man etwas Salzsäure zusetzt und dann mit einem Ueberschusse einer concentrirten Auflösung von gelbem Blutlaugensalz, so entsteht sogleich eine dunkelrothe Färbung, die einige Stunden anhält, dann aber ins Grüne übergeht. Setzt man statt dem Blutlaugensalz Aetzkali zu, so färbt sich die Lösung schwefelgelb und mit Ammoniak smaragdgrün. Mit Cinchonin erhält man diese Reaction nicht.

§. 449.

Cinchonin. Diese Base begleitet gewöhnlich das Chinin und ist, wie es im Handel vorkommt, mit demselben meistens etwas verunreinigt; es bildet entweder ein weisses Pulver oder prismatische Krystallnadeln, schmeckt anfangs wenig, hintennach stark und anhaltend bitter, reagirt alkalisch, schmilzt in höherer Temperatur, sublimirt theilweise in wolligen Krystallen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, selbst heisses Wasser löst nur sehr wenig Cinchonin auf, auch in Alcohol ist es schwerer als das Chinin löslich. Von Aether wird es fast gar nicht, von fetten und flüchtigen Oelen nur in der Wärme in geringer Menge aufgenommen; aus den heissen alcoholischen Lösungen krystallisirt das Cinchonin beim Erkalten grösstentheils heraus. Die Cinchoninsalze sind krystallinisch, schmecken bitter und lösen sich in der Regel leichter als die entsprechenden Chininsalze, von Aether aber werden auch sie nicht gelöst.

Aetz- und einfach kohlen-saure Alkalien fällen einen weissen amorphen Niederschlag, doppelt kohlen-saure Alkalien erzeugen keine vollständige Fällung, es trübt sich die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nach längerem Kochen wieder.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich zu Cinchonin ganz so wie Chinin.

E m e t i n.

§. 450.

Diese Base findet sich in der Wurzelrinde vieler Rubiaceen, namentlich in *Cephaelis Ipecacuanha*, welche bis 16 Procent derselben enthält.

Das Emetin ist vollkommen rein ein weisses, wie es aber gewöhnlich vorkommt ein gelblich-weisses Pulver, von alkalischer Reaction und schwach bitterem Geschmack, in warmem Wasser, besonders aber in Alcohol löslich, in Aether und Oelen nahezu unlöslich, schon in gelinder Wärme schmelzbar. Mit den Säuren bildet es nicht krystallisirbare Salze. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in einen bitteren, gelben, harzartigen Körper. Gerbsäure, jodhaltiges Jodkalium, Schwefelcyankalium fällen die Emetinsalze. Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid bildet es schwer lösliche Doppelverbindungen, von welchen die mit Quecksilberchlorid zur Ausscheidung und Reindarstellung der Base benützt wird, indem man sie mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der Lösung das Emetin durch Ammoniak fällt.

Das Emetin wirkt schon in kleiner Gabe stark brechen-erregend, nach grosseren Gaben erfolgt der Tod, man findet häufig Gastroenteritis, nach Magendie auch Pneumonie, übrigens variirt die Wirkung nach Beschaffenheit des Präparates. Unreines wirkt viel schwächer und das reine ist sehr schwer darstellbar.

§. 451.

Eine genaue chemische Charakteristik dieser Base wird bisher noch vermisst. Gleiches gilt für mehrere andere Pflanzenbasen, namentlich für das Delphinin, welches

aus den Stephanskörnern gewonnen wird, ferner für die Basen, die im Chelidonium majus und Glaucium luteum enthalten sind. Das Picrotoxin, das giftige Princip der Lökelskörner, welches in seinen Wirkungen dem Strychnin sehr nahe steht, ist keine basische, sondern eher eine saure Verbindung, für deren Nachweisung es an jedem positiven Reagens fehlt.

C a m p h e r.

§. 459.

Diese Substanz ist durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich durch ihren höchst charakteristischen Geruch fast Jedermann bekannt und erkennbar. Ihre chemischen Eigenschaften sind nicht solche, aus welchen allein sich mit aller Bestimmtheit die Gegenwart des Kamphers in Gemengen ausmitteln liesse. Die wichtigsten Merkmale des Camphers sind: Er stellt im gereinigten Zustande, wie er im Handel vorkommt, glänzende, durchsichtige, leicht und etwas fettig sich anfühlende Brode oder Stückchen dar, von einem ganz eigenthümlichen aromatischen penetranten Geruch und scharfem, anfangs erwärmendem, dann kühlendem, etwas bitterem Geschmack. An der Luft verdunstet er langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 175° C. schmilzt, bei 204° siedet er und sublimirt in dicken weissen Dämpfen, welche sich in den kälteren Räumen zu krystallinischen Massen verdichten. Wirft man Campherstückchen auf Wasser, so gerathen sie in eine oft sehr lebhaft kreisende Bewegung. Das Wasser nimmt den Geruch und Geschmack des Camphers an, löst aber nur sehr geringe Mengen auf, Weingeist, Aether und Oele dagegen lösen den Campher; aus der weingeistigen Lösung wird derselbe durch Wasser gefällt. Der Campher lässt sich leicht entzünden und er brennt mit stark russender Flamme, ohne Kohle als Rückstand zu lassen. Die Säuren wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder fast nicht zersetzend auf den Campher, lösen ihn aber auf; aus den Lösungen wird er durch eine grössere Menge Wasser wieder gefällt.

§. 460.

Der Campher wirkt in grösseren Gaben genommen giftig, die Wirkungen selbst sind nach ihrer Art nicht ganz constant, sie geben sich vorzüglich in den mannigfachsten Störungen des centralen Nervensystems kund. In Substanz verschluckt, wirkt derselbe als starkes Reizmittel, es treten alle Symptome der Gastritis auf, man hat auch Blutharnen erfolgen sehen.

Jedenfalls sind aber mehrere Drachmen nöthig, um lethal ablaufende Zufälle zu bewirken. Auf zwei Scrupel Campher erfolgte eine grosse geistige Erregung mit perverser Perception über die Leistungsfähigkeit seines Bewegungsapparates, die in den Verlust des Selbstbewusstseins überging, aber nach einem tiefen Schlaf waren alle Functionen zum physiologischen Stande zurückgekehrt.

Man hat den Camphergeruch in vielen Organen, auch im Blute wahrgenommen und ein Theil scheint durch die Lungen wieder exhalirt zu werden, im Harn aber wurde derselbe bisher noch nicht nachgewiesen. Die beobachteten Veränderungen an der Leiche waren Hyperämie des Gehirns und seiner Häute, ferner der Lungen und des Magens, dessen Schleimhaut öfters entzündet, erweicht und selbst erodirt gefunden wurde.

Um ihn zu entdecken, müssten die Untersuchungsobjecte mit Alcohol ausgezogen und aus dieser Lösung der Campher durch Wasser gefällt werden.

Canthariden.

§. 454.

Mehrere Käfer, insbesondere aus der Familie der Tracheliden, enthalten eine in kleinen glimmerartigen Schüppchen krystallisirende Substanz, welcher sie die Eigenschaft verdanken, stark reizend und blasenziehend auf die organischen Gewebe zu wirken; sie wurde zuerst in den Canthariden (spanische Fliegen, *Lytta vesicatoria*, *Cantharis vesicatorius*), welche ungefähr $\frac{1}{250}$ ihres Gewichtes davon enthalten, aufgefunden und daher mit dem Namen Cantharidin bezeichnet. Auch die Maiwürmer (*Meloe majalis*, *variegatus* und *Proscarabaeus*), nicht aber der Maikäfer, *Melolontha vulgaris*, enthalten Cantharidin. Neben diesem Stoff enthalten die spanischen Fliegen noch ein grünes festes und ein gelbes flüssiges Fett, eine gelbe in Wasser und Alcohol lösliche und eine schwarze, in Wasser und nur in wässrigem Alcohol auflösbare Substanz, ferner Harnsäure, Essigsäure, phosphorsaure Bittererde u. s. w.

Das wirksame Princip lässt sich aus den Canthariden sowohl durch wiederholtes Auskochen mit Wasser als auch mit Weingeist, durch Digestion mit Aether oder fetten Oelen ausziehen, immer gemengt von einigen der übrigen genannten Bestandtheile, insbesondere der gelben Fettart, durch deren Vermittlung es in Wasser löslich wird. Durch die aufeinanderfolgende Behandlung der Canthariden mit kochendem Wasser und des dabei erhaltenen zur Extractdicke verdampften Auszuges mit Alcohol, endlich des alcoholischen Extractes mit Aether erhält man das reine Cantharidin als farblose glimmerartige Blättchen, die anfangs geschmacklos sind, später aber das Gefühl erregen, als ob man sich den Mund durch zu heisse Speisen verbrannt hätte. Für sich ist das Cantharidin in Wasser unlöslich, aber in kochendem Weingeist, in Aether, in dem Gemenge beider, so wie in den Oelen löst sich dasselbe auf; es schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich in höherer Temperatur in weissen Nebeln, die zu einem krystallinischen Sublimat erstarren. Säuren wirken auf das Cantharidin nicht, Alkalien lösen es und lassen dann nach Zusatz einer Säure dasselbe wieder fallen.

Das Cantharidenpulver ist grau, mit glänzenden, metallisch schimmernden Punkten besät, wodurch es ein ins gelbgrüne oder goldgelbe, seltener ein ins blaue schillerndes Ansehen erhält. Es schmeckt scharf ätzend, ekelhaft und riecht unangenehm scharf. Auf glühenden Kohlen entwickelt es den Geruch nach verbrannten Thierstoffen. Mit Aether bildet es eine unvollständige grüngelbe, mit Alcohol eine braungelbe Lösung. Die Canthariden, sowohl in Substanz als in Pulverform, unterliegen einer baldigen Verderbniss, indem sie dem Würmerfrass sehr ausgesetzt sind. Beim Pulverisiren hat man sich sehr vor dem feinen Staub zu hüten, indem er sehr reizend auf die Bindehaut des Auges sowohl als auch auf die Schleimhaut der Respirationsorgane wirkt.

§. 455.

Sowohl für das Cantharidin als für die Canthariden fehlt es vollends an bestimmten chemischen Charakteren, durch welche deren Anwesenheit ganz zuverlässig nachgewiesen werden könnte, nur die physiologischen Wirkungen und die physikalischen Charaktere machen es möglich, dieselben zu erkennen. Die spanischen Fliegen unterscheiden sich von allen anderen Stoffen durch die blasenziehende Wirkung, wenn sie auf die Haut applicirt werden, durch ihre specifische Wirkung auf die harnabsondernden und auf die Geschlechtsorgane und durch die kraftigen Wirkungen auf die Functionen des Gehirns und Rückenmarks. Oerthlich wirken dieselben heftig reizend und verursachen

intensive Entzündungen, auf die zuweilen Verschwärung oder Brand folgt. Die Empfänglichkeit für den Einfluss dieses Mittels ist bei verschiedenen Individuen sehr ungleich, wenn anders die hierauf bezüglichen Erfahrungen an unverdorbenen Cantharidenpräparaten gemacht wurden.

Werlhoff erzählt von einem jungen Manne, der bloss durch das Riechen des Cantharidenpulvers von Priapismus und unwillkürlichen Samenentleerungen befallen wurde. In einem Falle erfolgte auf eine Messerspitze voll des Pulvers der Tod, während in einem anderen Falle ein Löffel voll desselben nur geringe Hitze im Halse und Urinbrennen verursachte. Orfila sah auf eine Gabe von 24 Gran den Tod eintreten. 6 Unzen der Tinctur wurden in dem einen Falle von einem Manne verschluckt, ohne dass ernsthafte Krankheitserscheinungen eintraten, in einem andern Falle erzeugte schon 1 Unze der Tinctur sehr ernsthafte Zufälle, und vier Männer, die etwas Cantharidintinctur irrtümlich getrunken hatten, erkrankten so arg, dass erst nach 3 Wochen Genesung erfolgte. 1 Gran Cantharidin erzeugte arzneiliche, aber keine giftige Wirkungen. Auf 2 Drachmen Cantharidenpulver, die in einem Teig geknetet waren, erfolgte schon nach 25 Stunden der Tod. Bei mehreren jungen Leuten, welche ein halbes Jahr lang täglich Mittags aus Verwechslung Cantharidenpulver statt Pfeffer genossen hatten, stellten sich nie erotische Erscheinungen, sondern nur gewöhnlich 3 Stunden nach Tische ein leichtes Jucken an der Eichel und Drang zum Harnen, bei dem einen auch ein schwacher weisser Ausfluss ein.

In der Leiche finden sich nach Cantharidenvergiftungen, je nach dem schnelleren oder langsameren Verlaufe, alle Gradationen von Structurveränderungen, von der einfachen Hyperämie angefangen bis zur Verschwärung und Gangrän; in den Falten und Zotten der Schleimhaut lassen sich fast immer noch, wenn man dieselbe auf Platten ausgespannt trocken werden lässt, die schillernden Punkte der Flügeldecken erkennen. Auch in den Harn- und Geschlechtstheilen finden sich mehr minder ausgebildete Spuren von Hyperämie oder Entzündung.

Gegenmittel gibt es bei Cantharidenvergiftungen nicht, Fette und Oele können die giftigen Wirkungen eher fördern als hemmen, weil sie das wirksame Princip in eine der Resorption günstigere Form bringen.

§. 456.

Die Ausmittlung des Cantharidins ist auf chemischem Wege so viel wie unausführbar. Da die Canthariden nur sehr wenig davon enthalten, so ist kaum zu erwarten, dass man aus der Menge von Cantharidenpulver, das vielleicht durch Schlämmen aus dem Magen und Darminhalt und aus den etwa durch Erbrechen oder den Stuhl entleerten Massen sich gewinnen liesse, das wirksame Princip isolirt darzustellen vermöchte. Wäre durch eine mechanische Scheidung eine erhebliche Menge des Pulvers gewonnen worden, so könnte man allerdings dessen ätherischen Auszug auf seine blasenziehende Wirkung prüfen, und wäre das Resultat positiv ausgefallen, so ist dann der Beweis viel sicherer geführt, als durch die Darstellung der gelb und grün schillernden Blättchen auf den eingetrockneten Darmwänden, welche auch von den Flügeldecken nicht giftiger Käfer herrühren können. Für einen vollgiltigen Beweis wären jedenfalls noch die Krankheitserscheinungen und die pathologischen Veränderungen an der Leiche in causalem Zusammenhang mit den aufgefundenen goldgrünen Körperchen zu bringen, wenn es nicht möglich ist, die reizenden Wirkungen der letzteren auf eine gesunde Hautstelle nachzuweisen.

Um in den Darmstücken die Fragmente der Canthariden sichtbar zu machen, bläst man ein unterbundenes Darmstück stark auf, verschnürt es und hängt dasselbe an der

Luft auf und belastet es, um das Verschrumpfen während dem Trocknen zu verhüten und alle Einschnürungen desselben aufzuheben, mit Gewichten. Nach dem Trocknen spannt man dasselbe auf festen Unterlagen, nachdem es der Länge nach aufgeschlitt wurde, auf und sieht nach, ob sich nicht schillernde Blättchen finden. Die Contents des Magens oder Darmcanals trägt man gleichfalls in dünnen Schichten auf stärkeres Kartenpapier oder auf Holzplättchen auf und lässt sie eintrocknen, um dann nach den Ueberresten der Canthariden zu suchen. Diese widerstehen den Fäulnissprocessen so sehr, dass sie selbst 200 Tage nach dem Tode noch in faulen Leichen ganz leicht aufgefunden werden können.

A l c o h o l .

§. 457.

Das geistige Princip aller gegohrnen Flüssigkeiten lässt sich für sich darstellen und dient dann zur Bereitung vieler Getränke, denen man durch besondere Zusätze verschiedene Geschmack, Geruch u. dgl. verleiht.

Ist der Alcohol wasserhältig, so heisst er gewöhnlich Weingeist, den man eben nach dem verschiedenen Wassergehalt in rectificirten und höchst rectificirten unterscheidet, der wasserfreie Weingeist wird absoluter Alcohol genannt.

Der absolute Alcohol ist eine sehr bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von angenehmen geistigen Geruch und brennendem zusammenziehenden Geschmack, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, specifisch leichter als das Wasser (specifisches Gewicht 0.792), siedet bei 78°, seine Dämpfe sind, so wie er selbst, leicht entzündlich und brennen mit gelblich-weisser Flamme. Er zieht mit grosser Begierde sowohl aus der Luft als aus organischen Stoffen Wasser an und macht dadurch letztere verschrumpfen. Er vereinigt sich mit vielen Verbindungen, absorbirt die meisten Gase in grösserer Menge als es das Wasser vermag und ist ein Lösungsmittel für sehr viele, insbesondere jene organische Körper, die arm an Sauerstoff sind. Unter gewissen Umständen wird er oxydirt und dadurch in Essigsäure verwandelt.

§. 458.

Allgemein bekannt sind die Wirkungen des Alcohols auf den menschlichen Organismus, wenn er in verdünnterem Zustande und in geringeren Dosen genommen wird. Im wasserärmeren Zustande oder gar wasserfrei genossen wirkt aber derselbe als ein heftigeres Gift, was durch seine Begierde, sich mit Wasser zu verbinden und durch die Eigenschaft theils lösend, theils fällend auf mehrere Elementarbestandtheile des Organismus zu wirken, die einfachste Erklärung findet.

Oertlich übt der concentrirte Weingeist in verschiedenem Grade, je nach der Beschaffenheit der Applicationsstelle, reizende Wirkungen aus, bei längerer Einwirkung aber bemerkt man statt der Hyperämie oder entzündlichen Stase ein Zusammen schrumpfen der Organe, wie man es nach der Anwendung der adstringirenden Stoffe beobachtet.

Die entferntesten Wirkungen treffen vorzüglich die Functionen des Gehirns nach der Art der narcotischen Gifte; der Tod kann unter apoplektischen Symptomen in Folge der Lähmung des respiratorischen Muskelapparates erfolgen.

Der Alcohol wird resorbirt, dafür spricht schon der Umstand, dass man ihn in mehreren Organen nachgewiesen hat und dass der Athem, so wie die Ausdünstung eines Säugers durch den Geruch des Weingeist erkennen lassen. Man will ihn sogar in

den Gehirnventrikeln gefunden haben. (9) Bei der Leichtigkeit, mit welcher der Alcohol zu Essigsäure und selbst bis zur Kohlensäure oxydirt werden kann, ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass sich derselbe lange in den Organen des Körpers unzersetzt erhalten könne, und manchen Experimentatoren wollte es nicht gelingen, den Weingeist in den zweiten Wegen etc. nachzuweisen.

Die Veränderungen an der Leiche bestehen meistens in Hyperämie der Magenschleimhaut, zuweilen ist diese mit blutigen Extravasaten bedeckt. Das Gehirn und dessen Hüllen sind blutreich, ersteres enthält öfters apoplektische Herde und seine Höhlen grössere Mengen Serum. Bei sehr acut endenden Vergiftungen finden sich häufig gar keine merklichen Alterationen.

§. 459.

Um den Weingeist in Gemengen nachzuweisen, müsste man die Untersuchungsobjecte von etwa vorhandenen festen Theilen befreien und dann die Flüssigkeit aus dem Wasserbade destilliren, das Destillat wiederholt über Aetzkalk oder über kohlen-saures Kali rectificiren, um es möglichst zu entwässern. An der rectificirten Flüssigkeit sind die Eigenschaften des Weingeistes auszumitteln; dessen leichte Verwandlung in Essigsäure durch oxydirende Substanzen, so wie auch in verdünnterem Zustande durch Fermente oder poröse Körper ist nebst seiner Brennbarkeit und seinem bekannten Geruch und Geschmack am besten zu seiner Erkennung zu benützen.

Zur Entwässerung des Alcohols statt Kalk oder Potasche bei gerichtlichen Untersuchungen Chlorcalcium anzuwenden, wäre aus dem Grunde wenigér vorthellhaft, weil das Chlorcalcium sich mit dem Alcohol verbindet und dadurch Verlust entstehen könnte.

A e t h e r.

§. 460.

Der Aether stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmen durchdringenden Geruch und brennend scharfem, kühlenden Geschmack dar; er ist noch leichter als der Alcohol, siedet schon bei 35.5^o und verdampft rasch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Seine Dämpfe sind noch leichter entzündlich als die des Weingeistes, es ist sehr gewagt, einem Gefässe, das reinen Aether enthält, mit einem brennenden Körper nahe zu kommen. An der Luft wird der Aether noch schneller sauer als der Weingeist, mit letzterem mischt er sich in allen Verhältnissen, von Wasser dagegen nimmt er nur 9 Theile auf und diese Verbindung ist dann in noch mehr Wasser löslich. Der Aether sowohl als der Alcohol werden durch concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, unter lebhaftem Aufkochen, das sich bis zur schwachen Explosion steigern kann, entwickelt sich dabei ein sehr angenehmer aromatischer Geruch, der an manche Obstsorten erinnert, und von den Oxydationsproducten des Alcohols herkommt. Die krystallisirte trockene Chromsäure kann den Alcohol oder Aether rasch entflammen, wenn sie damit benetzt wird.

§. 461.

Der Aether hat in neuerer Zeit durch die Narcose, welche die Inhalationen seiner Dämpfe veranlassen, eine sehr grosse Celebrität und auch besondere Wichtigkeit in forensischer Beziehung erlangt. Die Erfahrung hat Fälle nachgewiesen, dass die mit Aether Narcotisirten nimmer wieder zum Leben erwachten, oder wenigstens in dem Zustande der Bewusst- oder Empfindungslosigkeit so lange verblieben, dass für einen

schlimmen Ausgang alles zu besorgen stand. Man kann es für gewiss annehmen, dass durch eine länger fortgesetzte Aetherisation ein Mensch getödtet werden könne.

Da in der Leiche von den zu Tode Narcotisirten sich häufig wenig oder keine sichtlich Veränderungen, oder nur solche vorfinden, die durchaus nichts Charakteristisches an sich tragen, und da auch die Darstellung des Aethers aus den Organen und dem Blute nicht gelingt und wegen der Flüchtigkeit desselben und seiner leichten Oxydirbarkeit im Contacte mit verwesenden Stoffen auch nicht leicht gelingen kann, ausgenommen die Untersuchung folgte dem Tode auf dem Fusse nach, was wieder nicht zugegeben werden darf, so lässt sich leicht einsehen, dass eine Tödtung durch die Aethernarcose möglich ist, für welche weder aus den beobachteten Veränderungen an der Leiche, noch aus dem Ergebniss der chemischen Analyse Beweise aufzubringen sind, um so weniger, weil auch die Zersetzungsproducte des Aethers nicht solche sind, aus deren Dasein ein Schluss auf die nothwendige Gegenwart des Mutterstoffes gezogen werden könnte.

Man hat im Gehirne narcotisirter Thiere weniger, dagegen in der Leber mehr Fett als im normalen Zustande gefunden und daraus geschlossen, dass das vom Aether dem Gehirne entzogene Fett in der Leber wieder abgesetzt wurde. Wäre der normale Fettgehalt dieser Organe in enge Grenzen eingeschlossen oder überhaupt mit grösserer Zuverlässigkeit auszumitteln, so könnte dieses Verhalten als ein sehr wichtiges diagnostisches Moment bei Aethervergiftungen benützt werden. Wie aber die Sachen gegenwärtig stehen, wäre es ein arger Fehlgriff, auf einen derartigen Befund einen jurisdichen Beweis stützen zu wollen.

Das Blut von Narcotisirten riecht zuweilen nach dem Narcotisationsmittel, ohne dass es darum gelingt, dasselbe zu gewinnen. Wollte man den Versuch machen, so wäre es das einfachste, das Untersuchungsobject aus dem Wasserbade zu destilliren und das Destillat über Aetzkalk zu rectificiren, um so viel des Corpus delicti zu erhalten, dass es an seinen charakteristischen Merkmalen erkannt werden könnte.

C h l o r o f o r m.

§. 467.

Das Chloroform ist eine wasserhelle öltartige Flüssigkeit von sehr angenehmen durchdringenden Geruch und süßem feurigen Geschmack, der auch beim Einathmen seines Dampfes empfunden wird, es ist schwerer als Wasser, dem es seinen süßen Geschmack mittheilt und flüchtiger als der Alcohol. Lässt man den Dampf des Chloroforms durch rothglühende, mit grobem Porzellanpulver gefüllte Röhren streichen, so zersetzt es sich zum Theil, man erhält Chlorkohlenstoff, freies Chlor und Salzsäure, gewöhnlich noch etwas wenig brennbares Gas oder eine Flüssigkeit, die das Papier gleich einem Oele durchsichtig macht. Das Chloroform lässt sich für sich nicht entzünden, selbst nicht bei Anwendung eine Doctes, mit Weingeist aber vermischt brennt es mit stark russender Flamme unter Entwicklung von Salzsäure, die Kerzenflamme färbt es grün. Unter Schwefelsäure aufbewahrt, entwickelt es allmählig salzsaure Dämpfe, mit weingeistiger Kalilauge gekocht, zerfällt es in ameisensaures Kali und Chlorkalium. Salpetersaures Silberoxyd kann nur beim Kochen mit Kali dem Chloroform das Chlor entziehen. Ueber glühenden Kalk geleitet, wird das Chloroform so vollständig zersetzt, dass bei entsprechender Hitze gar kein brennbares Gas entweicht. Es bildet sich Chlorcalcium, kohlensaures Salz und Wasser, nebenbei wird Kohle abgeschieden. Eine alkalische Kupfervitriol-

ung wird durch Chloroform besonders rasch in der Siedhitze reducirt, am Glase setzt h ein Kupferspiegel ab.

Das in neuerer Zeit im Handel vorkommende Chloroform ist nicht immer ganz rein, enthält chlorhaltige, mehr weniger flüchtige Oele; ist es aus Holzgeist dargestellt, so hält es meist brenzliche Oele, die sich entweder schon an und für sich durch widrigen Geruch verrathen oder wenigstens nach dem Verdunsten des Chloroforms auf einem reinen Tuch einen widrigen Geruch, öfter selbst einen gelben Fleck zurücklassen. Schwefelsäure färbt unreines Chloroform gelb oder braun. Das von diesen Verunreinigungen durch Schwefelsäure befreite Chloroform lässt sich dagegen weniger gut bewahren, als das unreine. Letzteres verursacht beim Einathmen Unwohlsein, und öfter sind auf dessen Rechnung die Todesfälle zu setzen, welche auf Chloroform-Inhalationen bei weitem häufiger als bei Gebrauch des Aethers erfolgen.

Das Chloroform hat bereits als Mittel zum Selbstmorde gedient. Der in Wien vorkommene Fall ist dadurch besonders interessant, dass die beabsichtigte Tödtung erst nach dem dritten Versuche gelang, bei dem der lebenssatte Mann mit ganz besonderer Sorgfalt den Inhalationsapparat so an den Mund applicirte, dass der Zutritt der Luft vollkommen abgehalten wurde, der Tod also, wenn nicht durch die anhaltende Narcose, durch Erstickung eintreten musste. Dem entgegen ist ein anderer Fall bekannt, dass ein junger Mann, der wegen Zahnweh, als er zu Bette ging, ein mit Chloroform befeuchtes Taschentuch vor den Mund nahm, des Morgens todt gefunden wurde. Dieser hatte schon öfter Chloroform geathmet, war aber jedesmal ohnmächtig geworden.

§. 468.

Um das Chloroform im Blute oder in den Organen nachzuweisen, gibt man das Untersuchungsobject in eine Retorte oder in ein Kölbchen, welche mit einem längeren Gasentbindungsrohre, das in einen rechten Winkel gebogen ist, in luftdichte Verbindung gebracht wird. Den horizontalen längeren Theil des Entbindungsrohres füllt man ungefähr bis zur Hälfte mit grobem, vollkommen reinem Porzellan- oder Glaspulver, den abgeboogenen Theil desselben lässt man in ein Gefäss treten, welches salpetersaures Wasserstoffoxyd aufgelöst enthält. Fig. 9 pag. 77 gibt ein ungefähres Bild des Apparates, nur soll das Gasentbindungsrohr etwas weiter und länger sein, damit man für das Porzellanpulver und für eine zum Glühen nöthige grössere Berzeliuslampe Raum habe. Um das Abdestilliren von Wasserdampf zu verhüten, gebe man der Retorte eine mit dem Wasser etwas aufwärts gerichtete Stellung, wodurch das Wasser grösstentheils condensirt wieder zurückzufließen gezwungen ist. Die Retorte oder der Kolben (vergl. Fig. 11 pag. 84) werden in das Wasserbad gegeben, um die Temperatur nicht höher zu steigern, als zur Verflüchtigung des Chloroforms eben nöthig ist. Man erhitzt zuerst die Röhre zum Glühen und dann erst erwärme man den Retorteninhalt. Das abgeschiedene Chlorsilber an dem Porzellanpulver und die Fällung von Chlorsilber im Absorptionsgefässe können vereint als genügende Beweise gelten, dass der bei dieser Temperatur entweichende Dampf Chloroform enthielt, vereinzelt aber sind sie ungenügend, denn auch andere chlorhaltige organische Verbindungen scheiden in der Glühhitze Chlorkohlenstoff ab, und Salzsäure kann gleichfalls unter Umständen aus thierischen Flüssigkeiten frei und noch unter ihrem Siedepuncte mit anderen Dämpfen fortgerissen werden; bei je geringerer Hitze die flüchtige Substanz abdestillirte, desto sicherer sind die Reactionen auf die Gegenwart des Chloroforms zu deuten.

Der sicherste Nachweis aber wird geführt, wenn man das Untersuchungsobject destillirt und das Destillat sowohl mit einer alkalischen Kupfervitriollösung versetzt, als auch einen anderen Theil mit salpetersaurem Silber und Kalilauge kocht, den gebildeten

schwarzen Niederschlag in Salpetersäure löst. Die Reduction des Kupfers und die Fällung von Chlorsilber beweisen die Gegenwart des Chloroform.

Bei etwas vorgeschrittener Fäulniss, wie sie z. B. im Sommer schon im ersten oder zweiten Tage nach dem Tode auftritt, lässt sich das Chloroform im Blute nicht mehr auffinden, überhaupt scheint es im Körper einer raschen Zersetzung zu unterliegen.

§. 404.

Noch möge erwähnt werden, dass man in neuerer Zeit mehrere Körper als anästhetisch wirkend erkannte, welche in genetischer Beziehung dem Aether und Chloroform nahe stehen, so den einfach Chlorkohlenstoff, das Oel des ölbildenden Gases, den anderthalb Chlorkohlenstoff und insbesondere das gechlorte Chloräthyl. Auch diese Verbindungen erleiden durch stärkere Glühhitze eine Zersetzung, bei der Chlor frei wird. Alle, das Chloroform mit eingeschlossen, werden auch durch glühenden Aetzkalk zersetzt und aus dem letzteren lässt sich nach dem Glühen das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd leicht nachweisen.

B l u t f l e c k e n .

§. 405.

Die Fälle sind nicht so selten, wo es nothwendig wird, die Natur gewisser Flecken auszumitteln und zu entscheiden, ob dieselbe von verspritztem Blute kommen, oder ob sie Rost- oder Farbeflecken sind. Da das Blut nicht aus einer, sondern aus einem Gemenge mehrerer chemisch bestimmbarer Verbindungen besteht, von welchen nur der Blutfarbstoff dem Blute allein zukommt, so lässt sich auch auf chemischem Wege ein Blutfleck nur dadurch erkennen, dass man mittelst Reagentien die Gegenwart des Blutfarbestoffes nachweist.

Die meisten Untersuchungsmethoden, welche zur Entdeckung von Blutflecken empfohlen werden, stützen sich daher auf das Verhalten des Blutfarbestoffes zu den verschiedenen Reagentien, und nur in neuerer Zeit hat man angefangen, nebst den chemischen Entdeckungsmitteln auch die mikroskopische Untersuchung in Anwendung zu ziehen, und wirklich gibt die letztere durch das Auffinden der Blutkörperchen häufig einen weit zuverlässigeren Anhaltspunct zur Entscheidung der Frage, als die chemischen Reactionen, die nicht immer ganz unzweideutige Resultate liefern. Die mikroskopische Untersuchung kann sogar in manchen Fällen aus den beobachteten morphologischen Elementen, die neben den Blutkugeln sich vorfinden, darüber Aufschluss geben, von welcher Körperpartie das Blut gekommen sein mochte. Die chemische Untersuchung vermag dieses nicht.

§. 406.

Bevor man durch die chemische Analyse die Natur eines verdächtigen Fleckens zu ermitteln strebt, hat man vor allen das Untersuchungsobject der genauesten Besichtigung zu unterwerfen, um darnach bestimmen zu können, ob ohne Gefahr eine Täuschung die zur Entdeckung der Blutflecken dienenden Lösungsmittel angewendet werden können. Hätte man z. B. an gefärbten Stoffen Blutflecken auszumitteln, so muss man sich vor allen an einer Probe eines nicht vom Blute besudelten Fleckes überzeugen, ob nicht etwa das Wasser oder schwefelsäurehaltiger Weingeist die Farbe des Zeuges aufnimmt oder ob dieser nicht Stoffe abgibt, welche mit den Reagentien, die zur Entdeckung der Blutflecken in Anwendung kommen, gleichfalls

erbindungen eingehen. Bei alten Kleidern z. B. ist es sehr leicht möglich, dass sie mit weissartigen Nahrungsstoffen oder mit thierischen Secreten beschmutzt sind, die mit dem Blute manche Reactionen gemein haben.

Ferner suche man die Flecken wo möglich von ihrer Unterlage mechanisch, durch bkratzen z. B., zu trennen, und wenn dieses nicht gelingt, so schneide man wenigstens die verdächtigen Stellen von den übrigen Theilen aus und unterwerfe sie nachfolgender Behandlung.

§. 467.

Man gibt das abgekratzte Pulver oder das ausgeschnittene Stück Zeug etc. in eine läserne Schale und weicht es mit etwas Wasser auf. Färbt sich letzteres blutroth der röthlichbraun, so prüfe man die Lösung zuerst unter dem Mikroskop, um zu sehen, ob Blutkügelchen oder Faserstoffschollen vorhanden sind, dann theile man sie in mehrere Proben, die zunächst auf die Gegenwart der eiweissartigen Körper geprüft werden und zwar eine Probe mit concentrirter Salpetersäure; es entsteht bei Gegenwart von Eiweisskörpern eine weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag, der von der überstehenden Flüssigkeit getrennt in concentrirter Salpetersäure sich gelb färbt und nach Zusatz von Ammoniak eine noch gesättigtere gelbe Farbe annimmt. Eine zweite Probe versetzt man mit einer Lösung von salpeteraurem Quecksilberoxyduloxyd, welche salpetrige Säure enthält; selbst bei der geringsten Menge eines eiweissartigen Körpers entsteht hierdurch eine blassrothe Färbung oder ein rother Niederschlag, wenn man das Gemisch langsam erhitzt. Eine dritte Probe kann man für sich kochen, um zu sehen, ob sich dabei eine Krümmel absetze. Eine vierte Probe versetze man mit Aetzammoniak, bleibt die rothe Farbe unverändert, so ist sie sehr wahrscheinlich durch den Blutfarbestoff bedingt, ändert sich dieselbe (meist in blau), so kommt sie anderen Farbstoffen zu.

Um hierüber weitere Gewissheit zu erlangen, nimmt man einige Reactionen vor, die directe auf den Blutfarbestoff Bezug haben. Man befeuchtet die verdächtigen Flecken mit Chlorkalklösung, verschwinden sie rasch, so gehören sie einem Pflanzenfarbstoff an, werden sie aber braun, und verschwinden sie erst wenn das Leugens länger darauf einwirkt, so gehören sie sehr wahrscheinlich dem Blute an. Blutflecken verschwinden beim Befeuchten mit Salzsäure, und geben dann die Reactionen auf Eisen, während Blutflecken sich nicht verändern. Zieht man den Blutflecken mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus, so färbt sich dieser roth, während der Fleck seine Farbe mehr und mehr verliert.

Die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen und Einäschern einen eisenoxydhaltigen Rückstand. Damit man sich aber dadurch nicht täufeln lasse, muss durch einen vergleichenden Versuch zuerst nachgewiesen sein, dass das Untersuchungsobject kein Eisen enthalte, das sich durch schwefelsäurehaltigem Weingeist ausziehen lässt. Sprechen alle eben angeführten Reactionen für die Gegenwart des Blutfarbestoffes, so kann man noch suchen die eiweissartigen Substanzen des Blutes, insbesondere den Faserstoff, darzustellen. Der in schwefelsäurehaltigem Weingeist ungelöst gebliebene graue oder röthlich-weisse Rückstand wird, unter dem Mikroskope angesehen, bald erkennen lassen, ob er eiweissartige Stoffe enthalte, und die früher angegebenen Reagentien, namentlich die gelbe Färbung, die er beim Betupfen mit concentrirter Salpetersäure annimmt, bestätigen dann die Richtigkeit der mikroskopischen Beobachtung. Hat man Faserstoffgerinnsel entdeckt, so ist alle Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass der Flecken vom

Blute eines Lebenden herrührte; zeigt dagegen der eingetrocknete Blutflecken wohl die Reaction auf die eiweissartigen Stoffe, aber entdeckt man durch das Mikroskop keinen geronnenen Faserstoff, so darf man mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass der Flecken entweder Menstrualblut war oder von einem Blute her stammt, das aus einer Leiche floss.

Hat man mittelst des Mikroskopes keine Blutkugeln mehr auffinden können, so darf nur dann die wahrscheinliche Gegenwart des Blutes angenommen werden, wenn man neben den eiweissartigen Substanzen, die zum Theile in der wässrigen Lösung, zum Theile in dem ungelösten, mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgezogenen Rückstände enthalten sind, auch den Blutfarbestoff auf die angegebene Art nachgewiesen hat.

Man vergesse nicht, dass insbesondere abgetragene Kleider und die Leibwäsche auf die verschiedenste Art mit eiweissartigen Stoffen verunreinigt sein können, dass also auf das alleinige Auffinden derartiger Substanzen kein Werth zu legen sei. Ferner dass schmutzige Kleider beim Auskneten mit Wasser eine dunkle, braune oder röthlich-braune Lösung geben können, man lege daher auf sie allein kein zu grosses Gewicht.

Völlig unentschieden muss es die chemische Analyse lassen, ob der Blutflecken von Menschen- oder Thierblut stamme, hierüber kann nur ein in mikroskopischen Untersuchungen sehr geübter Arzt Aufschluss geben. Aus dem specifischen Geruche, der beim Befeuchten des Fleckes mit verdünnter Schwefelsäure frei wird, die Abstammung des Blutes diagnosticiren zu wollen, ist wegen den so leicht möglichen Sinnestäuschungen für forensische Untersuchungen eben so wenig zulässig, als aus der Menge des im Blutflecken gefundenen Eisens entschieden werden darf, ob das Blut vom Menschen oder von einem bestimmten Thiere stamme, da abgesehen von pathologischen Verhältnissen der normale Eisengehalt der verschiedenen Blutarten zwischen sehr weiten Gränzen schwankt.

Auf Leinengeweben kann man nach Piria Blutflecken dadurch erkennen, dass man sie mit concentrirter Schwefelsäure betupft, das Gewebe löst sich auf, während das darauf haftende Fibrin nicht verändert wird, sondern nur eine Art Netz erzeugt, an welchem man die Eindrücke des Gewebes erkennen kann.

Lassaigue konnte schmutzig-grüne, röthliche Flecke, die auf dem Strassenpflaster hafteten und dem Sonnenlichte, der Luft und reichlichem Regen ausgesetzt waren, noch als Blutflecken erkennen. Ueberhaupt widersteht eingetrocknetes Blut längere Zeit dem zersetzenden Einflusse der Luft, so dass es in der Hinsicht keine Schwierigkeit hat, dessen einzelne Bestandtheile noch auf chemischem Wege nachzuweisen.

S a m e n f l e c k e n .

§. 469.

Die Erkennung dieser Flecken lässt sich auf völlig zuverlässige Art nur mittelst des Mikroskopes ausführen. Die chemischen Bestandtheile dieses Secretes sind viel zu wenig charakteristisch, als dass es möglich wäre, mittelst Anwendung von Reagentien für die Gegenwart des Samens einen entscheidenden Beweis führen zu können. Die Samenflüssigkeit reagirt gewöhnlich neutral oder ausnahmsweise schwach alkalisch, und enthält als feste Bestandtheile die Samenthierchen (eigentlich Samenfäden), welche aus derselben Substanz (Proteinbioxyd) bestehen, welche den Hauptbestandtheil der hornartigen Gewebe im Allgemeinen bildet;

asser dem noch etwa 4 pCt. eines butterartigen Fettes, 5 pCt. phosphor-aurer Kalk und auch Phosphor in nicht oxydirtem Zustande enthalten. Die vollkommen entwickelten Samenthierchen bestehen aus einer albuminartigen Substanz, deren Menge sich bei fortschreitender Entwicklung vermindert und in den vollkommen entwickelten verschwindet. Der flüssige Theil des Sperma ist eine dünne Auflösung von Schleim, und enthält ausserdem noch Kochsalz und geringe Mengen von schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien. Das Sperma der Fische, Vögel und Säugethiere hat im Allgemeinen dieselbe chemische Zusammensetzung.

Da verdünnte Lösungen der kohlensauren Alkalien, so wie Ammoniak die Spermatozoen nicht wesentlich verändern, aber den Schleim lösen, so kann man sie dazu benützen, auf Wäsche eingetrocknete Flecken für die mikroskopische Untersuchung herzustellen. Selbst nach Jahren lässt sich noch die mikroskopische Diagnose der Samenflecken ganz zuverlässig machen.

§. 469.

Flecken von eingetrocknetem Vaginalschleim, Speichel, Nasenschleim, Eiter, u. dgl. lassen sich gleichfalls durch chemische Mittel nicht mit voller Bestimmtheit unterscheiden, man kann nur nachweisen, dass sie neben den eiweissartigen Stoffen noch eine andere thierische, durch Blutlaugensalz nicht fällbare Substanz enthalten, aber erst das Mikroskop kann aus den Formverschiedenheiten der Epithelialzellen, aus den Schleimkörperchen u. dgl. genaueren Aufschluss geben. Für forensische Zwecke darf der chemischen Untersuchung von Schleim-, Eiter-, Speichelflecken nur eine sehr geringe Beweiskraft zugestanden werden, denn wenn auch durch die Bemühungen physiologischer Chemiker eine gerade, nicht kleine Zahl von Fällungsmitteln für die genannten Secrete angegeben ist, so kann auf dieselben aus dem Grunde bei gerichtlichen Untersuchungen kein besonderes Gewicht gelegt werden, weil 1. die Secrete in ihren chemischen Eigenschaften so variabel sind, dass sie zu einem und demselben Reagens sich oft ganz verschieden verhalten; und 2. die Reagentien selbst solche sind, die mit den verschiedenartigsten Elementarbestandtheilen des Thierkörpers Verbindungen eingehen und Niederschläge erzeugen, die sich nach ihrem Aussehen unter einander ganz gleichen.

§. 470.

Durch chemische Reagentien leichter nachweisbar sind Meconium- (Kindspech-) Flecken; ihr Gehalt an Gallenbraun und selbst an Galle lässt eine bessere Erkenntniss auf chemischem als auf mikroskopischem Wege zu, denn unter dem Mikroskope sieht man bloss neben vielen Epithelialzellen rhombische Tafeln von Cholesterin, denen man bei Untersuchung des Inhaltes von Cysten und anderen pathologischen wie physiologischen Secreten gleichfalls begegnet. Nur mit Gallenflecken wäre eine Verwechslung möglich, die aber bei einer nur etwas umsichtigeren Erhebung des Thatbestandes leicht vermieden werden kann.

Die Kindspechflecken sind von braun-grüner Farbe und lassen sich beim Biegen des Gewebes ziemlich leicht von der Unterlage ablösen. Sie schlagen wegen der zähen Beschaffenheit des Meconiums wenig durch, nur bei feinerer Leinwand ist auf der Rückseite der Fleck mit bräunlich grüner Farbe sichtbar; sie sind geruchlos, auch beim Befeuchten mit Wasser wird kein, oder nur ein sehr schwacher Geruch bemerkt, der beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entschied-

ner auftritt und etwas süßlich ist, sich aber von dem der menschlichen Excremente durchaus unterscheidet.

Digerirt man den Fleck in einem Schälchen mit kaltem Wasser, so vertheilt sich das Meconium unter theilweiser Lösung zu einer schleimigen, schwer filtrirbaren, neutral reagirenden, grüngelben Flüssigkeit, in der bräunliche Massen schwimmen. Diese Lösung coagulirt beim Erhitzen nicht, und gibt mit Essigsäure eine nicht verschwindende Trübung oder einen im Ueberschusse der Säure unlöslichen Niederschlag. Wird der Fleck mit Wasser und dann mit concentrirter Kalilauge aufgeweicht, so erhält man eine trübe, braungelbe Lösung, die beim Erwärmen einen deutlichen, dem der Ochsen-galle ziemlich ähnlichen Geruch wahrnehmen lässt. Die rein wässrige Lösung färbt sich nach Zusatz von gelber, rauchender Salpetersäure erst grün, dann schmutzig-violett, röthlich, endlich schmutzig-gelb. Versetzt man die wässrige Lösung mit etwas Zucker und dann mit Schwefelsäure, so erhält man bei manchem Meconium eine deutliche, bei anderem aber eine minderdeutliche, purpurrothe Farbe, die aber nicht wie bei der Galle schön rein ist, sondern immer eine Beimengung von braun zeigt, also der ähnelt, welche eiweissartige Stoffe mit Zucker und Schwefelsäure annehmen.

Erhitzt man den Flecken mit starkem Weingeist, so färbt er sich nicht; setzt man aber einige Tropfen Wasser zu, so nimmt er bald eine grünlich-gelbe Farbe an. Die Lösung gibt mit neutralem, essigsauerm Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird auch noch durch basisch-essigsaueres Bleioxyd gefällt.

Aether nimmt aus den Flecken bloss etwas Fett auf.

Die Asche des Meconiums enthält viele vorherrschend phosphorsaure Salze, etwas schwefelsaures Natron und eine Spur Kochsalz, Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd. Die organischen Bestandtheile des Meconiums sind noch nicht genau ausgemittelt.

Chemische Ausmittlung verfälschter Schriftzüge.

§. 471.

Die Fälle sind eben nicht so selten, dass bei verfälschten Urkunden, Acten, Briefen u. dgl. erst durch die chemische Untersuchung genügende Auskünfte erhalten werden.

Der Chemiker sucht nun diese Aufgabe dadurch zu lösen, dass er 1. gewisse Veränderungen nachweist, die das Papier an den als verfälscht bezeichneten Stellen erlitten hat, 2. wo möglich die früher bestandenen Schriftzüge wieder ersichtlich macht, 3. zeigt, dass die verdächtigten Stellen mit einer anderen Tinte als das übrige Actenstück geschrieben sind.

Alles Schreibpapier wird, um das Zerfliessen der Buchstaben zu verhüten, geleimt; in früherer Zeit nahm man dazu Gallerte (Leim), gegenwärtig, wo das Maschinenpapier das Handpapier fast ganz verdrängt hat, gibt man in die Bütte selbst zum Lumpenbrei, aus dem das Papier verfertigt wird, jene Substanzen, welche das Papier impermeabel machen sollen. Die Basis dieser Substanzen besteht aus einer Seife, der man noch Harz, oder bei feinerem Papier Wachs, dann Stärke und etwas Alaun zusetzt.

Die verschiedenen Arten der Schreibtinten sind: 1. Galläpfeltinten; 2. die Blauholztinte, welche aus einem Absud von Blauholz mit neutralem chrom-

auren Kali bereitete wird; 3. die Tuschtinte, welche zum Gegensatze zu den rsteren, die sich durch chemische Agentien, namentlich durch Chlor, zerstören lassen, die unzerstörbare Tinte genannt wird. Häufig setzt man der Galläpfelinte Tusch zu, um sie haltbarer zu machen, und Manche glauben die Galläpfelinte durch einen Zusatz von Blauholz oder Kupfervitriol zu verbessern.

Die früher bestandenen Schriftzüge werden entweder durch Radiren, oder durch bestimmte Lösungsmittel, namentlich durch Salzsäure oder durch Kleesäure, oder durch Bleichkalklösung, oder durch Chlor entfernt.

In beiden Fällen wird der Leim, welcher das Papier impermeabel macht, mehr weniger entfernt, und dadurch das letztere zum Schreiben minder geeignet. Beim Radiren wird das Papier rauh und es zerfließen dann an solchen Stellen die Buchstaben; beim Behandeln des Papiers mit Lösungsmitteln wird immer auch der Leim an diesen Stellen entfernt, und an dem poröser gewordenen Papier zerfließen dann die neu geschriebenen Buchstaben. Jeder etwas bedächtiger Fälscher muss daher darauf Bedacht nehmen, diese Uebelstände zu verbessern. Er leimt daher die radirte oder weggewaschene Stelle, oder sucht sie nach dem Radiren wenigstens wieder dichter zu machen. Häufig wird dazu Alaun oder Sandarach benützt, womit man die radirte Stelle einreibt und dann glättet. Durch Befeuchten mit Wasser lässt sich der Alaun, durch Anfeuchten mit Weingeist der Sandarach entfernen, und die radirte Stelle wird dann deutlicher sichtbar.

Hatte der Fälscher durch Leimen seinem Papiere die ursprüngliche Beschaffenheit wieder zu geben versucht, so konnte er sich entweder der reinen Gallerte oder des Gummi bedienen; beim Maschinenpapier gelingt es nicht, den ursprünglichen Harzleim wieder aufzutragen, nur ein sehr verdünnter Stärkekleister oder eine weingeistige Harzlösung kann dafür in Anwendung kommen. Gewöhnlich hält es nicht schwer, alle diese nachträglich auf das Papier aufgetragenen Stoffe zu entdecken.

§. 499.

Man befeuchtet zu diesem Ende die verdächtige und zugleich der Vergleichung wegen eine unverdächtige Stelle des Actenstückes mit reinem destillirten Wasser; man wird bald bemerken, dass das radirte oder gewaschene Papier die Flüssigkeit viel schneller einsaugt, als die unverletzte Stelle, weil der nachträglich zugesetzte Leim sich nicht so innig mit dem Papier verbindet als der, welcher bei der Bereitung angewendet wurde. Nachdem man die etwa eingetretenen Veränderungen bemerkt hat, prüft man die befeuchteten Stellen auf ihre saure oder alkalische Reaction, indem man sehr schwach blau gefärbtes Lackmuspapier darauf drückt. Zeigt die verdächtige Stelle eine andere Reaction als die nicht verdächtigten, so spricht sie dafür, dass Lösungsmittel in Anwendung kamen, durch welche die früheren Schriftzüge entfernt wurden. Da der Fälscher es nicht wagen darf, ohne das Papier selbst zu zerstören, das angewandte Lösungsmittel wegzuwaschen, so bleibt immer ein Theil zurück, der, wenn er eine Säure war, das Papier häufig so zerfrisst, dass es brüchiger und mürber wird.

Suchte der Fälscher die freie Säure mit Alkali zu neutralisiren, so zeigt das Papier statt der sauern eine alkalische Reaction, denn er durfte das Alkali eben so wenig wie die Säure durch Waschen vollständig entfernen; nur bei Anwendung von Ammoniak entzöge er sich der Entdeckung. Die Säure selbst, welche als Lösungsmittel diente, so wie das angewandte Alkali, kann man da-

durch nachweisen, dass die verdächtige Stelle mittelst eines Pinsels mit Wasser ausgewaschen und die erhaltene Lösung weiter geprüft wird.

Hat man aus den verschiedenen Reactionen neue Beweise für eine vorgenommene Fälschung erhalten, so kann noch weiter ausgemittelt werden, welcher Leim zur Anwendung kam. Man prüft die verdächtigten und nicht verdächtigten Stellen mit Jodtinctur, welche man auch auf einzelnen, unbeschriebenen Plätzen in sehr verdünntem Zustande aufträgt. Der Harzleim färbt sich durch seinen Gehalt an Stärke stellenweise blau, der Gallertleim nimmt eine gelbe Farbe an. Hatte der Fälscher Stärkegummi angewendet, so färben sich die Stellen roth violett.

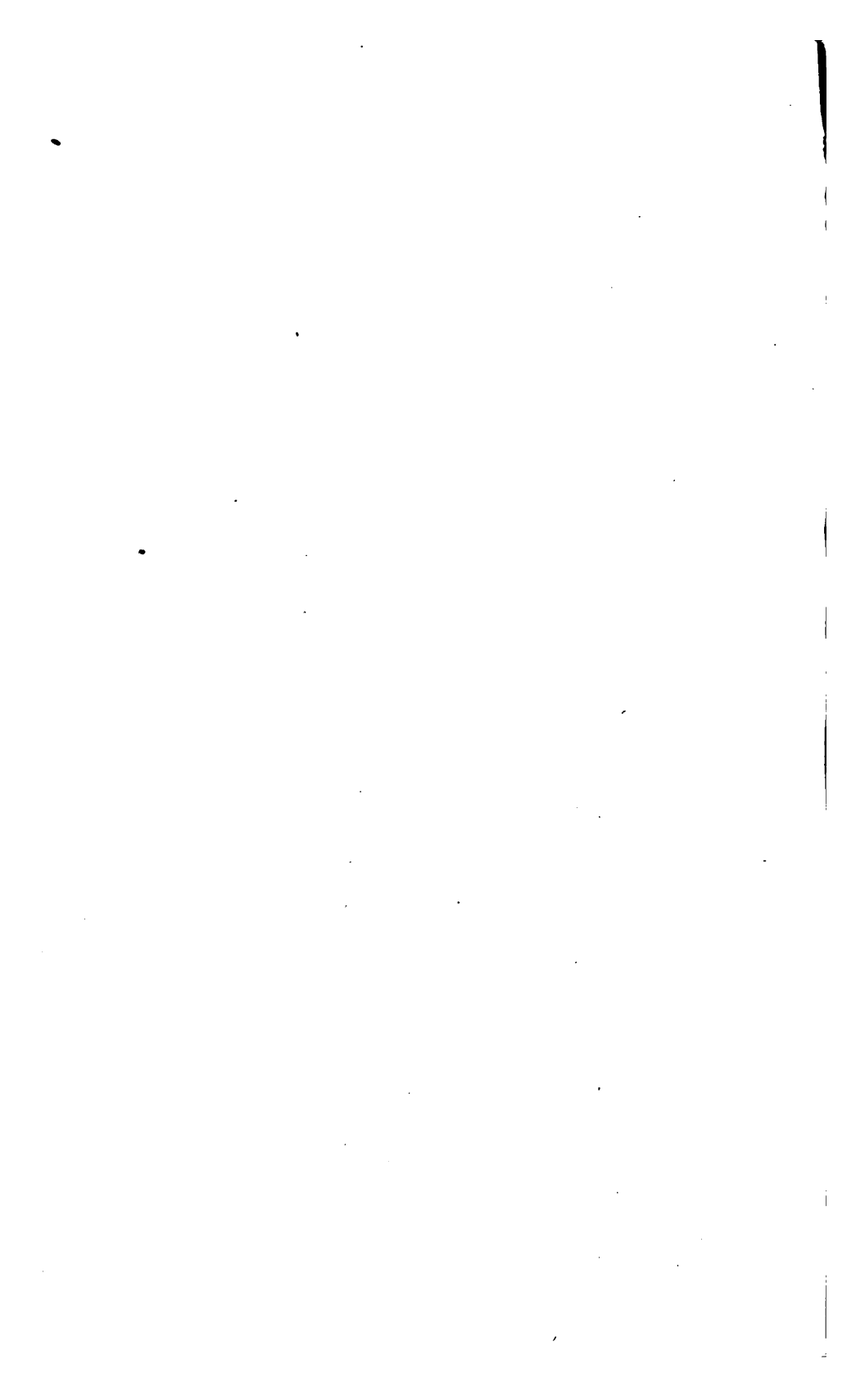
Nachdem man die verdächtigten Stellen mit Wasser geprüft hat, werden sie mittelst eines Pinsels mit Weingeist gewaschen, der das Harz aufnimmt. Das ungleiche Verhalten der Buchstaben an der ausgewaschenen verdächtigten Stelle im Vergleiche zu jenen der übrigen gibt neue Fingerzeige, zugleich wird die radirte Stelle deutlicher sichtbar.

Nachdem man auf die angegebene Weise die Veränderung des Papiers an der Umgebung der verfälschten Schriftzüge ausgemittelt hat, so geht man dann zur Prüfung der Schriftzüge selbst über; denn es ist wohl möglich, dass erwiesen werden kann, dass das übrige Actenstück mit einer anderen Tinte geschrieben ist als die verdächtige Stelle.

Die mit Blauholztinte geschriebene Schrift zerfliesst nicht und bekommt keine Ränder, selbst wenn sie mit einem Schwamme gewaschen oder unter Wasser mehrere Stunden liegen bleibt, sie wird auch durch verdünnte Säuren nicht zerstört, ändert aber ihre Farbe in roth; dagegen zerfliesst und verschwindet die Galläpfeltinte bei ähnlicher Behandlung, und sie wird beim Befeuchten mit Säuren roth, wenn sie mit einem Zusatz von Blauholz bereitet wurde. Beide Arten von Tinte werden durch Chlor oder Bleichkalklösung zerstört, während die Tuschtinte unverändert bleibt; aber bei Anwendung von Bleichkalklösung bleibt das Eisenoxyd der Galläpfeltinte im Papiere zurück, und lässt sich beim Befeuchten mit Galläpfelauguss wieder sichtbar machen, während bei der Blauholztinte die Färbung dadurch nicht hergestellt wird.

Aus diesem Grunde kann man auch die mit Galläpfeltinte geschriebenen und durch Chlor gebleichten Schriftzüge wieder sichtbar machen, wenn man das Actenstück mit Gerbsäurelösung befeuchtet an der Luft liegen lässt; übrigens muss diese Operation mehrere Tage nacheinander wiederholt werden, bis endlich die Schrift wieder zum Vorschein kommt. War die ursprüngliche Schrift mit Salzsäure verwaschen, so bekommt man beim Befeuchten mit Galläpfeltinctur keine deutlichen Schriftzüge, sondern bloss eine im Vergleiche zu den übrigen Stellen unverhältnissmässig grössere Zahl von dunkeln Flecken in der Umgebung der verdächtigten Schriftzüge.

A n h a n g.



Prüfung der wichtigeren Nahrungsstoffe auf ihre Echtheit und Güte.

W a s s e r.

Das für die diätetischen Zwecke geeignete Wasser soll hell und klar, geruchlos, von ein erfrischendem Geschmack sein, selbst nach längerem Stehen keinen Bodensatz absetzen, dagegen kleine Gasbläschen entwickeln, die aus atmosphärischer Luft und Kohlensäure bestehen. Jedweder Geruch und jeder wie immer beschaffene salzige oder metallische Beigeschmack macht das Trinkwasser verdächtig.

Die Bestandtheile der Quell- und Flusswässer sind abhängig sowohl von dem Ufen, aus welchen diese kommen, als auch von dem Terrain, das sie durchfließen. Die anorganischen Bestandtheile bestehen aus Kieselerde, Thonerde, kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, phosphorsaurer Kalk- und phosphorsaurer Bittererde, schwefelsaurer Thonerde, Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium. Das Wasser, welches aus Mergellagern esset oder aus den Brunnen stärker bewohnter Orte geschöpft wird, enthält auch salzsaure Salze. Das Wasser, welches in 1000 Theilen 0,4 bis 0,5 Theile der gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile enthält, ist zu allen häuslichen Zwecken vollkommen geeignet, wenn es anders nicht zu viele organische Substanzen enthält. Wasser, dessen feuerfester Rückstand bis auf 1 Theil steigt, kann noch trinkbar sein. Beträgt der Kalk- oder Magnesiagehalt des Wassers 0,1 Theil, so ist es zum Kochen der Hülsenfrüchte, so wie auch zum Bleichen unbrauchbar, und wird, wenn der Gehalt an organischen Stoffen eben so hoch steigt, ungeniessbar.

Man hat in einem vorwiegenden Gehalt des Trinkwassers an Kalk und Magnesia die Ursache des Cretinismus und Kropfes zu finden geglaubt, weitere Untersuchungen haben sich aber dieser Ansicht nicht günstig erwiesen, denn man trifft Gegenden, in welchen die genannten Krankheiten nicht vorkommen, ungeachtet die Quellwässer eine noch grössere Menge an Magnesiasalzen enthalten, als die Wässer der Gegenden, wo der Kropf endemisch ist.

Der grössere Gehalt an organischen in Verwesung begriffenen Stoffen ist es insbesondere, welcher das Trinkwasser gesundheitsschädlich macht. Solches Wasser verräth seine Unbrauchbarkeit meist schon durch ein trübes, schleimiges Aussehen, durch einen unangenehmen Geruch oder Geschmack, der entweder fade oder zusammensiehend, herbe, bitter u. dgl. ist; es lässt selbst in verschlossenen Gefässen einen Bodensatz fallen und setzt beim Kochen eine namhafte Menge von organischen Substanzen ab, was beim reinen Trinkwasser nie der Fall ist.

Von den Reservoirs, in welchen das Wasser gesammelt wird, und von den Leitungsröhren, die es in längeren Strecken bis zu seinem Bestimmungsorte durchströmt, kann das Wasser gesundheitsschädliche Eigenschaften erlangen, wenn Blei oder Zink als Materialien zur Herstellung der Wasserbecken dienten. Es ist vollkommen unrichtig, dass salzhaltiges Wasser kein Blei aufzunehmen vermöge, die Untersuchung eines jeden Salzurückstandes, der durch Abdampfen grösserer Wassermengen, die durch Bleiröhren strömen, erhalten wird, gibt hierfür Belege (vergl. p. 264 §. 366). Weder die Gegenwart schwefelsaurer Salze, noch die von Eisen oder organischen Stoffen verhindern diese Auflösung.

Verfasser hat das Wasser von Bassins untersucht, das durch Bleiröhren strömt und nebst schwefelsauren und kohlensauren Salzen und Chlormetallen eine solche Menge Blei enthält, dass Schwefelwasserstoff ohne vorgängiges Abdampfen sogleich eine tief braunschwarze Färbung gab. Aus sanitätspolizeilicher Hinsicht sollen darum Bleiröhren für Wasserleitungen nie gestattet werden.

Bei der massenhaften Menge von Effluven aller Art, welche das Flusswasser, besonders in der Nähe grosser Städte und industrieller Etablissements, aufnimmt, sollte man erwarten, dass solches Wasser für den häuslichen Bedarf unzulässig werde. Durch die einfache Filtration über grössere Schichten Sand reinigt sich aber das Wasser dergestalt, dass es nichts von jenen fremdartigen Beimengungen mehr enthält, die es auf seinem Laufe empfangen hat, und für die Gesundheit in keiner Weise nachtheilig wird. Die neuesten Analysen der Wässer, welche die öffentlichen Springbrunnen zu Paris aus der Seine und der Marne speisen, so wie die Untersuchung des Spreewassers durch Magnus und des Themsewassers durch Clark, Ashley und Bennet, Deville's Analysen des Wassers der Garonne, der Seine, des Rheins, der Loire und der Rhone haben weder einen Gehalt an gesundheitsschädlichen Metallen noch an grösseren Mengen organischer Substanzen nachgewiesen, als sich in gewöhnlichem Quell- und Brunnenwasser finden.

Die vorzüglicheren Bestandtheile des Quellwassers lassen sich ohne Schwierigkeiten in ganz kurzer Zeit ausmitteln; um aber Irrthümer und Täuschungen zu vermeiden, so muss man auch hierbei, wie bei jeder chemischen Untersuchung, einen methodischen Gang einhalten. Man theile sich deshalb die Analyse eines Quell- (oder auch eines Mineral-)wassers 1. in die Untersuchung auf die Säuren a) und 2. in die Aufindung der Basen b) auf folgende Art.

a) Eine Probe des frisch geschöpften Wassers versetzt man mit Kalkwasser und beachtet, ob sich eine Trübung oder ein Niederschlag bilde; ist dieses der Fall, so enthält das Wasser entweder freie Kohlensäure oder ein zweifach kohlensaures Alkali, oder eine saure kohlensaure alkalische Erde, oder alle diese Bestandtheile zugleich. Um nun hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, prüfe man eine neue Probe des Wassers mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten blauen Lackmustinctur. Bei Gegenwart freier Kohlensäure nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Sind bloss saure kohlensaure Salze ohne freie Kohlensäure zugegen, so röthet sich die Lackmustinctur nicht. Um sich zu vergewissern, dass diese Reaction von der Kohlensäure abhängt, koche man eine neue Portion des zu untersuchenden Wassers längere Zeit hindurch und setze dann zu dieser Probe etwas blaue Lackmustinctur; da beim Erhitzen alle Kohlensäure entweicht, so kann die Lackmullösung keine Farbenänderung in Roth erleiden. Hat sich während des Kochens ein Niederschlag aus der Flüssigkeit abgesetzt, so sind noch kohlensaure alkalische Erden im Wasser enthalten, zeigte die Flüssigkeit nach dem Kochen alkalische Reaction, so deutet dieses auf die Anwesenheit doppelt kohlensaurer

Alkalien. Löst sich der Niederschlag, welchen Kalkwasser erzeugte, in einer grösseren Menge von neu hinzugefügtem Wasser auf, so ist diess gleichfalls ein Beweis von der Gegenwart freier Kohlensäure oder saurer kohlen-saurer Alkalien. Enthielt das Wasser keine freie Kohlensäure und verschwindet auch der mit Kalkwasser erzeugte Niederschlag in einer grösseren Menge des zu analysirenden Wassers nicht, so enthält dasselbe nur zweifach kohlen-saure alkalische Erden.

Zur Entdeckung der anderen Säuren, welche im Quellwasser noch enthalten sein könnten, versetzt man eine Probe des letzteren, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, mit einigen Tropfen einer Chlorbaryumlösung, es fällt bei Gegenwart schwefelsaurer Verbindungen ein weisser Niederschlag heraus. Um die Chlorverbindungen nachzuweisen, nimmt man eine neue Probe des Wassers, säuert sie mit Salpetersäure an und versetzt sie dann mit salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch eine Trübung oder ein Niederschlag, so sind die Chlorverbindungen nachgewiesen. Enthielt das Wasser grössere Mengen organischer Stoffe, so nimmt es nach dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine röthliche Färbung an. Sind zugleich schwefelsaure Salze, namentlich Gyps, im Wasser enthalten, so geschieht es nicht selten, dass unter der Einwirkung der organischen Stoffe die schwefelsauren Verbindungen zerlegt werden und Schwefelwasserstoff frei machen. In diesen Fällen erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd keinen weissen, sondern einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, der das gleichzeitig mitgefällte Chlorsilber der Entdeckung entzieht. Ganz das Gleiche fände statt, wenn das Wasser ein Schwefelmetall aufgelöst enthielte. Um nun in solchen Fällen die Chlorverbindungen nachweisen zu können, muss zuerst die Schwefelverbindung entfernt werden, es geschieht diess dadurch, dass man das Wasser mit etwas Schwefelsäure ansäuert und dann mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, dieses wirkt zersetzend auf den Schwefelwasserstoff, indem sich unter Abscheidung von Schwefel Eisenoxydul und Wasser bildet. Nach längerem Stehen erwärme man die Flüssigkeit, filtrire darauf den Schwefel ab und die erhaltene klare geruchlose Flüssigkeit prüfe man mit dem salpetersauren Silberoxyd.

Sollte nebst dem Chlor auch das Brom oder Jod im Wasser aufgesucht werden, so gelingt dieses nicht durch directe Anwendung von Reagentien. Es muss eine grössere Quantität Wasser zur Trockenheit verdampft und der trockene Rückstand mit Alcohol ausgezogen werden. Von der erhaltenen Lösung verdampft man den Weingeist unter Zusatz von wenig Wasser während des Verdampfens und schüttelt darauf den Rückstand in einer gut verschliessbaren Flasche mit Aether und Chlorwasser. Bei Gegenwart der genannten Elemente färbt sich der Aether gelb oder braun. Man hebt ihn von der wässrigen farblosen Schichte ab, schüttelt ihn mit Kali und prüft nach dem Verdampfen des Aethers die mit reiner Salpetersäure neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Palladiumoxydul auf Jod, die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit salpetersaurem Silberoxyd und den etwa hierbei erhaltenen Niederschlag, nachdem er von der Flüssigkeit getrennt und gewaschen wurde, übergiesse man mit Chlorwasser. Bei Anwesenheit von Brom färbt sich die Peripherie des Niederschlages röthlichbraun. (Vergl. übrigen's pag. 97. §. 135 und pag. 99 §. 138.)

Auch die Phosphorsäure und die Salpetersäure sind im Quellwasser gewöhnlich in so geringer Menge enthalten, dass sie erst in dem Rückstande des eingedampften Wassers nachgewiesen werden können. Zur Entdeckung der Phosphorsäure nimmt man eine Probe des Rückstandes, löst sie in salpetersäurehaltigem Wasser und versetzt sie mit molybdänsaurem Ammoniak. Beim Erwärmen der

Flüssigkeit bildet sich eine gelbe Färbung und nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag. Die Salpetersäure wird in einer neuen Probe durch Eisenvitriol und Schwefelsäure nachgewiesen (vergl. p. 83 §. 109). Auf Fluorverbindungen könnte der durch Abdampfen erhaltene Rückstand nach §. 149 pag. 102 geprüft werden. Kieselsäure kann gleichfalls im Rückstande aufgesucht werden; man löst eine Probe in Salzsäure, dampft darauf im Wasserbade neuerdings bis zur vollständigen Trockenheit ab und zieht den Rückstand mit säurehaltigem Wasser aus, die Kieselerde bleibt als rauhes Pulver ungelöst zurück.

b) Um die Basen zu finden, nimmt man neue Proben des zu untersuchenden Wassers. Hier ist es zweckmässig, dasselbe früher durch Eindampfen zu concentriren, um die anwesenden Stoffe innerhalb der Gränzen ihrer Reactionen zu bringen, nur bei dem Nachweise des Eisens ist diese vorläufige Operation nicht vorzunehmen.

Alles Wasser enthält Eisen und zwar meist als Eisenoxydul. Häufig ist aber dessen Menge so gering, dass Schwefelammonium kaum mehr eine grüne Färbung, geschweige einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Man muss darum zu den empfindlicheren Reactionen mit dem rothen Blutlaugensalz oder mit der Galläpfeltinctur dessen Gegenwart nachweisen. Jedes der beiden Reagentien fordert jedoch bei dem Gebrauche einige Vorsicht. Wendet man Galläpfeltinctur als Reagens an, so muss das Wasser ein alkalisches sein oder durch Zusatz von zweifach kohlen-saurem Alkali (reine und einfach kohlen-saure Alkalien können für sich mit der Galläpfeltinctur Farbenänderungen erzeugen) alkalisch gemacht werden, um die letzten Spuren des Eisens an der dabei entstehenden schwarz violetten Färbung zu entdecken. Bei Anwendung des rothen Blutlaugensalzes muss das Wasser zuvor angesäuert werden, um die blaue Färbung von Berlinerblau deutlich zu erhalten. Wurde das Wasser vor Anwendung dieser Reagentien gekocht, so kann es geschehen, dass man das Eisen in dem Wasser nicht mehr entdeckt, weil es sich beim Kochen unlöslich abschied.

Sollte das Wasser auf andere Metalle geprüft werden, so prüfe man die eine mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Schwefelwasserstoff und falls ein Niederschlag entstand, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium. Die Erkennung der einzelnen Metalle geschieht nach dem pag. 28 §. 36 angegebenen Verfahren.

Die Kalkerde wird in dem Wasser durch oxalsaures Ammoniak entdeckt, man setze aber der Probeflüssigkeit vor der Anwendung des Reagens etwas Salmiak zu, um die Fällung anderer Basen, insbesondere der Magnesia, durch Oxalsäure zu verhüten. In der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Bittererde aufgesucht, man versetzt sie zu diesem Ende mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, die man ammoniakalisch gemacht hat. Ein weisser Niederschlag zeigt die Gegenwart der gesuchten Base an.

Die Alkalien, welche das Wasser enthält, können nur dann nachgewiesen werden, wenn man früher alle anderen Basen entfernte. Man kann hierzu die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit benutzen, wenn sie keine Bittererde enthält, man dampft sie zur Trockene ab und glüht den Rückstand zur Entfernung der Ammoniaksalze; die weitere Untersuchung geschieht wie pag. 82 §. 36 angegeben.

Enthält das Wasser Bittererde, so muss diese vorerst entfernt werden. Zu dem Ende wird eine neue Probe des Wassers mit Barytwasser versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dieser abfiltrirt, aus dem Filtrate entfernt man die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure oder durch kohlen-sau-

res Ammoniak; die vom abgeschiedenen Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Kali und Natron, wie bekannt, geprüft.

Das Ammoniak entdeckt man in einem Wasser am sichersten auf die Weise, dass man eine grössere Menge Wasser mit Kali versetzt, und dann ungefähr die Hälfte des Wassers in eine Vorlage überdestillirt, die etwas Salzsäure enthält. Die abdestillirte Flüssigkeit versetzt man mit Platinchlorid und dampft sie dann ein, man erhält nach stärkerer Concentration einen citronengelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

Die Gegenwart organischer Substanzen wird in den Wässern häufig schon an der rothen Färbung entdeckt, welche das salpetersaure Silberoxyd, das zur Fällung der Chlorverbindungen zugesetzt wurde, hervorbringt.

Empfindlichere Reactionen sind noch das übermangansaure Kali und das Goldchlorid, es ist aber bei Anwendung dieser Testmittel nothwendig, dass früher das Eisenoxydul entweder in Oxyd umgewandelt oder entfernt werde, weil es gleichfalls reducirend auf Goldlösungen und übermangansaures Kali wirkt; durch längeres Kochen des Wassers lässt sich diese Fehlerquelle leicht vermeiden. Man versetzt dann die noch warme Flüssigkeit tropfenweise mit übermangansaurem Kali und bemerkt, ob die schöne rothe Farbe verschwindet. Je mehr das Reagens zugesetzt werden darf, bis endlich das Wasser selbst eine rothe Färbung annimmt, desto grösser ist der Gehalt an organischen Stoffen. Hat man Goldchlorid gewählt, so färbt sich bei namhafteren Mengen organischer Substanz das Wasser zuerst braun, dann violettblau. Beide Reactionen werden in der Siedhitze des Wassers vorgenommen.

(Ein häufiger empfohlenes Mittel, durch welches die Verderbniss des Wassers in Folge der Verwesung organischer Stoffe verhindert werden kann, ist das Einlegen von Eisenblech. Stehendes Wasser, welches durch Umsetzung der schwefelsauren Salze den Geruch nach faulen Eiern annimmt, lässt sich durch Zusatz von 1 Theil Chlornatron auf 4000 Theile Wasser verbessern und trinkbar machen. Auch Mangansalze wirken der Verderbniss des Wassers entgegen.)

Inbesondere aus stehenden Wässern bilden sich im Laufe der Zeit Niederschläge, welche alle schwerer löslichen Bestandtheile derselben enthalten und in denen man auch Stoffe findet, welche wegen ihrer ausserordentlich geringen Menge bei der Analyse des Wassers der Entdeckung sich entziehen. Die chemische Untersuchung dieser Absätze vervollständigt daher das analytische Ergebniss und soll in jenen Fällen nicht unterlassen werden, wo die genaueste Kenntniss aller Bestandtheile eines Wassers von Wichtigkeit ist. Sie wird nach jenen Regeln geführt, welche pag. 36, §§. 30—41 angegeben wurden.

Alcoholische Flüssigkeiten.

Wein.

Der Wein ist das Product der geistigen Gährung süsser Früchte, und wird je nach der Natur der letztern in Obst- und Traubenwein unterschieden:

Der Traubenwein stammt aus dem Saft der Trauben, der letztere enthält nebst pectin- und eiweissartigen Stoffen, Zucker und verschiedene Salze; insbesondere weinsaures Kali, weinsauren und äpfelsauren Kalk; wenig

schwefel- und phosphorsaure Salze und Chlormetalle. Während bei der geistigen Gährung der Zucker in Alcohol und Kohlensäure zerfällt, scheiden sich die eiweissartigen und die anderen organischen Stoffe nebst dem grösseren Theile der weinsauren Salze als Weinstein und Hefe ab, so dass die gegohrene Flüssigkeit, der eigentliche Wein aus Wasser, unzerlegtem Zucker, Farbstoff (insbesondere bei rothen Weinen), weinsauren und den anderen Salzen des Traubensaftes, endlich aus den Producten der Gährung, Alcohol, Kohlensäure, Oenanthäther und Essigsäure besteht.

Von den relativen Verhältnissen dieser Bestandtheile hängen dessen Eigenschaften ab. Der Alcoholgehalt des Weins schwankt zwischen 8—18 Procent. Er bestimmt nebst dem Oenanthäther und dem eigenthümlichen, bisher nach seiner Natur noch ganz unbekanntem, riechenden Princip — der Blume — vorzüglich die Güte des Weins. Der Geschmack wird durch die Beschaffenheit der Extractivstoffe, nach der Menge der Gerbsäure und des Zuckers verschieden modificirt. Die Farbe des rothen Weins gelangt dadurch aus den Trauben in den Wein, dass man den Saft in den Schalen gähren lässt, dadurch erhält diese Weinsorte einen grösseren Gehalt an Gerbstoff.

Nebst den Salzen kann gegenwärtig nur noch der Alcohol, der Zuckergehalt und das Wasser des Weines genau bestimmt werden, die Extractiv- und Farbstoffe, die Blume und der Gerbstoff sind nach ihren chemischen Eigenschaften noch viel zu wenig untersucht, als dass es möglich wäre, dieselben quantitativ trennen und einzeln bestimmen zu können. Der Oenanthäther ist in so geringer Menge vorhanden, dass er sich nur aus grossen Massen Wein darstellen lässt. Man gibt an, dass er den ungefähr $\frac{1}{40000}$ Theil des Weines ausmache.

Der Alcoholgehalt des Weines wird entweder mittelst des Aräometers oder nach seinem Siedepuncte mittelst des Ebulioskops bestimmt.

Der Zuckergehalt lässt sich sicher und bequem auf die Art ausmitteln, dass man den Wein (der immer sauer reagirt) mit Aetzkaliösung alkalisch macht und dann so lange tropfenweise eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zusetzt, als noch der entstehende gallertartige Niederschlag wieder verschwindet. Man bringt darauf das Gemisch zum Kochen, wobei sich nun um so mehr gelbrothes Kupferoxydul absetzt, als die Flüssigkeit Zucker enthält. Zuckerarme Weine müssten früher durch Eindampfen concentrirt werden.

Quantitativ bestimmt man den Zuckergehalt des Weines auf folgende Art: Man mischt eine Auflösung von 40 Grammen krystallisirten Kupfervitriol in 100 Grammen Wasser mit einer solchen von 160 Grammen neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser und 600 — 700 Grammen Natronlauge von 1.12 sp. G. Die Mischung wird auf 1154.4 Kubikcentimeter bei 15° verdünnt. 10 Kubikcentimeter dieser Lösung sind gerade im Stande, 0.050 Traubenzucker zu reduciren. Man nimmt nun ein bestimmtes Gewicht Wein, verdünnt ihn mit dem 10fachen Volumen in Kubikcentimetern, andererseits werden 10 KC. der Kupferlösung mit 40 KC. Wasser verdünnt, und dann in einer Schale zum Sieden gebracht. Man fügt nun so lange von dem Weine, der in einer in Kubikcentimeter eingetheilten Bürette enthalten ist, zu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist. Man erfährt diess, indem man einige Tropfen der Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert, und mit gelbem Blutlaugensalz prüft; so lange Kupfer in der Lösung ist, erhält man eine rothe Färbung. Das Volumen des verbrauchten Weines enthält 0.050 Grammen Traubenzucker; da der Wein mit der 10fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wurde, so muss das Pro-

duct von 10×5 durch die verbrauchten Kubikcentimeter dividirt werden, um dessen procentischen Zuckergehalt zu erfahren.

Extractivstoffe und Salze bestimmt man gewöhnlich zusammen aus dem Trockenrückstande bei 100° nach Abzug der Säure und des Zuckers.

Die freie Säure bestimmt man am einfachsten aus der Menge einer Kalilösung von bestimmtem Gehalt, welche zur völligen Neutralisirung verbraucht wird.

Unter allen Luxusgetränken dürfte wohl keines so vielfach verfälscht werden, als der Wein. Nebst den Verfälschungen, bei welchen die Negotianten vorzüglich durch Nachahmung der Ausländerweine ihre Erfindungsgabe überbieten, werden die Weine mit den mannigfachsten Zusätzen vermischt, durch welche man entweder geringere Weinsorten zu veredeln oder verdorbene zu verbessern bemüht ist. Die meisten dieser Zusätze sind dem organischen Reiche entnommen, und dann eher durch den Geschmack erkennbar, als durch die chemische Analyse auszumitteln.

Die Verfälschung mit Obstwein erkennt man einerseits aus dem verhältnissmässig geringeren Gehalte an weinsauren Salzen und Weingeist, dagegen aus der grösseren Menge des Gerbstoffes, der in den weissen Weinen immer nur in geringer Menge vorhanden ist, endlich aus dem obstartigen Geschmacke des von den auskrystallisirten weinsauren Salzen befreiten, zur Syrupdicke eingedampften Rückstandes. Vergleicht man nebenbei einen anerkannt echten Wein derselben Sorte, so werden die Unterschiede noch mehr in die Augen springen.

Sehr häufig werden Farbstoffe benützt, um natürlich gefärbte Weine nachzuahmen. Es ist der Fernambuk- und der Campecheholzabsud, das Lackmus, die Heidelbeeren, Hartriegel- und Attichbeeren. Die Eigenschaft der Farbstoffe, mit basisch-essigsauerm Bleioxyd, mit Alaun und Zinnsalz gefärbte Niederschläge zu bilden, können dazu benützt werden, diese Farbstoffe, insbesondere die erst aufgezählten, zu entdecken; die mit den genannten Beeren aufgefärbten Weine geben olivengrüne oder schiefergraue, der natürlich gefärbte Wein ins graue spielende Niederschläge.

Echter Malagawein ist dunkelbraun und vollkommen klar, und bildet selbst nach 2—3 Wochen, in halbvollen Flaschen aufbewahrt, keinen Bodensatz; bei gefärbten Weinen dagegen setzen sich sehr gerne färbende Stoffe ab. Die französischen Rothweine enthalten zwei Farbstoffe, den Rosit und Purpfit. Jener ist rosafarbig, in Wasser und Alcohol, aber nicht in Aether löslich, aus Wasser weder durch Gallerte noch durch Eiweiss fällbar, er ist vorwiegend in dem Bodensatz der Fässer nach dem ersten Abstechen enthalten. Der Bodensatz alter Weine ist fast ganz Purpfit, letzterer hat eine schwärzlich-dunkelrothe Farbe, ist in Wasser und Aether, aber nicht in Weingeist, ferner in Schwefelsäure löslich, aus dieser Lösung kann er durch Wasser gefällt werden. Mit Gallerte bildet er einen in Wasser und Alcohol unlöslichen Niederschlag.

Schwache Weine werden häufig, um sie stärker zu machen, mit Branntwein versetzt. Wurde die Mischung kurz vor der Untersuchung vorgenommen, so entdeckt man diesen Zusatz schon an dem Geruche, besonders wenn man etwas des Weines in den Handtellern reibt und dann verdunsten lässt. War der Branntwein fuselhältig, so tritt der widrige, ekelhafte Fuselgeruch sehr deutlich hervor. Man gibt auch an, dass frisch gemischter Wein seinen Alcoholzusatz bei einer Destillation früher abgebe, als origineller Wein. Auf ein solch vages Verhalten aber darf man keine zu bestimmten Schlüsse bauen. Nach längerem Ablagern des mit Branntwein versetzten Weines lässt sich diese Fälschung nicht mehr erkennen.

Stärkere Weine verdünnt man mit Wasser; sind solche Weine älter und

gehören sie zu den weniger sauren Weinen, so kann man diesen Zusatz durch Kleesäure entdecken, wodurch der Kalk des zugesetzten Brunnenwassers gefällt wird, während der im Weine natürlich vorkommende weinsaure Kalk sich durch das längere Lagern bereits vollständig abgesetzt hat.

Natürlich saure oder durch Verderbniss sauer gewordene Weine werden häufig mit neutralisirenden Mitteln versetzt, um auf diese Weise den Geschmack zu verbessern. Ein rationelles und ganz unschädliches Mittel ist das neutrale weinsaure Kali. Dieses vereinigt sich mit der vorhandenen freien Säure und scheidet sich dann als Weinstein aus.

Statt diesem werden aber häufiger von den Weinnegotianten kohlenensäure Alkalien, Kreide oder Magnesia in Anwendung gezogen. Da die Basen der genannten Verbindungen in jedem Weine vorkommen, so kann nur aus der ungewöhnlichen Menge von anorganischen Bestandtheilen auf einen wahrscheinlichen Zusatz dieser Verbindungen geschlossen werden. Man dampfe daher eine Probe zur Trockene ab, äschere den Rückstand ein und prüfe die Asche nach der bereits bekannten Art auf diese Basen. Vor der Veräscherung kann man den eingedampften Rückstand mit heissem Alcohol ausziehen, und aus der grösseren Menge von weinsauren und essigsäuren Alkali den Zusatz gleichfalls erweisen. Enthielte der Rückstand der weingeistigen Lösung viel essigsäures Alkali oder Magnesia etc., so ist der Beweis geliefert, dass man mit einem sauer gewordenen Weine zu thun hat.

Durch das Schwefeln des Weines, ferner durch Metallgeräthe kann der Wein mit höchst gesundheitsschädlichen Stoffen, sogar mit Arsen verunreinigt werden. Weisse Weine hat man besonders in früherer Zeit mit Bleizucker verfälscht, rothe Weine vertragen diese Fälschung nicht, weil sie durch den Farb- und Gerbstoff, den sie enthalten, das Bleioxyd fällen, und dadurch gerade ihre charakteristischen Eigenschaften einbüssen würden; man hat daher bei diesen Weinsorten zu dem Alaun seine Zufucht genommen, um ihnen eine frischere Farbe und herben Geschmack zu verleihen.

Stark geschwefelte Weine machen blankes Silber in kurzer Zeit schwarz anlaufen, und verrathen sich meist schon durch ihren Geruch, der besonders beim gelinden Erwärmen deutlicher hervortritt.

Kupferhältige Weine setzen an blankes Eisen Kupferflecken ab. Die übrigen giftigen Metalle werden am besten in dem Aschenrückstande mittelst ihrer charakteristischen Reagentien leicht nachgewiesen. Aus der braunen Färbung, welche Schwefelammonium in besonders gefärbten Weinen erzeugt, darf man durchaus noch nicht auf die Gegenwart eines Metalles schliessen, denn sie könnte auch durch die organischen Stoffe des Weines verursacht werden.

Da jeder Wein etwas Thonerde enthält, so wäre die Fälschung mit Alaun nur durch die Darstellung von Alaunkrystallen aus dem mit Alcohol ausgekochten Weintrückstande mit Gewissheit, oder wenn keine Krystalle erhalten werden konnten, aus der ungewöhnlichen Menge der Schwefelsäure und Thonerde mit Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Branntwein und Liqueure.

Bei der Destillation der Zucker oder Stärkmehl enthaltenden Pflanzenstoffe, welche die geistige Gährung durchgemacht haben, erhält man eine Flüssigkeit, die aus Wasser, Alcohol eine, nach Beschaffenheit der Pflanzenstoffe verschiedene

ölige Substanz — Fuselöl — nebst geringen Mengen von Essigsäure und verschiedenartigen flüchtigen, oder wenigstens durch die Dämpfe mechanisch fortgerissenen organischen Verbindungen, die nach den Pflanzen, aus welchen diese Flüssigkeiten gewonnen werden, führen sie ihren entsprechenden Namen, Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein u. s. w. Der Arak wird aus dem gemalzten Reis und die beste Sorte aus dem Zuckersafte der Blütenkolbe der Cocos und Dattelpalme mit Zusatz von Reis und Palmbaumrinde, der echte Rhum aus den syrupartigen Abfällen bei der Rohzuckerbereitung durch Gährung bereitet.

Die Liqueure sind meist nur versüßter Weingeist, den man durch verschiedene Färbemittel, aromatische und andere Zusätze ein angenehmes, einladendes Aeußere und einen veredelten Geschmack verleiht. In medicinisch polizeilicher Hinsicht sind die bitterschmeckenden Liqueure, so wie der Persicoliqueur, Aquavit, der mit ätherischem Bittermandelöl bereitet, und dadurch häufig blausäurehaltig wird, einer besonderen Beachtung werth.

Alle ordinären Branntweinsorten und häufig auch der Rhum enthalten Fuselöl, das in grösserer Menge vorhanden, dem Getränke gesundheitsschädliche Eigenschaften ertheilen kann. Dasselbe erzeugt sich auf eine bisher noch unerklärte Weise während der Gährung, und ist in seiner Natur verschieden je nach den Materialien, die zur Branntweinerzeugung dienen.

Das Fuselöl des Franzbranntweines ist das riechende Princip, wodurch sich alle Weine im allgemeinen charakterisiren, und besteht aus einer fetten Säure (Oenanthyligesäure) und Aether. Es lässt sich aus dem Weine und aus Cognac bei vorsichtiger Destillation von dem flüchtigeren Alcohol trennen und dann, wenn aller Alcohol verflüchtigt ist, bei stärkerer Hitze im rohen Zustande darstellen; es ist scharf sauer, meist grün gefärbt (vom aufgelösten Kupfer).

Das Fuselöl des Kornbranntweines scheidet sich beim Verdünnen des Branntweins mit Wasser als eine talgartige Substanz aus, es schmeckt und riecht widrig, und besteht aus önanthsaurem Aether, aus einer öligen Substanz — Kornöl genannt, — ferner noch aus Margarinsäure und Oenanthylsäure.

Das Fuselöl des Kartoffelbranntweines, das sich auch bei der Gährung der Runkelrübenmelasse entwickelt, und deshalb in manchem Rhum enthalten ist, lässt sich ebenfalls bei der Destillation grösserer Mengen ordinären Branntweins aus dem Destillationsrückstande gewinnen. Es ist ein farbloses, dünn-flüssiges Oel, das sich beim Vermischen mit Wasser milchig trübt, bei 130° siedet, eigenthümlich widrig riecht, scharf brennend schmeckt, an der Luft sauer wird, und in chemischer Beziehung alle Eigenschaften des Alcohols zeigt.

Der Fuselgeruch des Weingeistes und Branntweines ist der zuverlässigste Führer für seine Entdeckung. Man nimmt ihn am besten wahr, wenn man eine Probe des geistigen Getränkes auf der Hand einreibt und dann verdunsten lässt. Chemisch wäre das Fuselöl nur aus sehr grossen Mengen Branntwein durch fractionirte Destillationen darzustellen. Die Reactionen auf dasselbe sind nicht so charakteristisch, dass sie zum qualitativen Nachweise benützt werden könnten, indessen kann man doch die carmoisinrothe Farbe, welche fuselhaltiger Branntwein nach Zusatz von Vitriolöl annimmt, so wie die Farbenänderung in gelb, grün, endlich dunkelroth, welche auftritt wenn man den noch unter der Siedhitze des Wassers verdunsteten Branntweintrückstand mit Kalihydrat schüttelt, zum Nachweise benützen, besonders weil der widrige Geruch beim Behandeln mit Kali noch stärker hervortritt, und durch Zusatz von Wasser das Fuselöl emulsionartig sich abscheidet.

Die häufigsten Verfälschungen, welchen der Brantwein unterliegt, sind Wasser, und um den dadurch verlorenen weingeistigen Geschmack zu ersetzen: scharfe Pflanzenstoffe, namentlich Ingwer, Pfeffer etc. Durch letztere erhält der Brantwein eine gelbe Farbe, die immer intensiver ist als jene, welche derselbe bei längerem Lagern in eichenen Fässern annimmt. Verdampft man einen solchen verfälschten Brantwein, so bleibt ein sehr scharf schmeckendes Extract, während der echte einen nahe geschmacklosen Rückstand lässt. Die chemischen Reaktionsmittel, um die Natur der zugesetzten Stoffe zu entdecken, geben entweder negative oder nur ungenügende Resultate.

Ganz junger, aus feuchtem Korn bereiteter Brantwein erlangt unter bisher nicht genauer erkannten Umständen eine Beimengung von einem flüchtigen Stoffe, durch welchen er stärker berauschende, aber auch auf das Befinden des Consumenten nachtheilig einwirkende Eigenschaften erlangt. Man kann diesen Stoff aus dem Brantweine durch Schütteln mit Oel und darauffolgende Destillation mit etwas Wasser gewinnen. Seine chemischen Eigenschaften sind aber nicht ausgemittelt.

Der Franzbrantwein, der Arak und der Rhum werden sehr viel nachgemacht, indem man reinen Spiritus mit Wasser und passenden Zusätzen, durch welche man die Eigenschaften der echten Waare nachzuahmen strebt, vermischt. Zur Rhumfabrikation benützt man den Buttersäure- und Ameisenäther nebst gebranntem Zucker. Den künstlichen Arak bereitet man durch monatlanges Digeriren von einem Gemisch aus Schwefelsäure, Braunstein, Syrup, Alcohol und Eichenrinde, und nachfolgende Destillation mit Weingeist. Dem nachgemachten Cognac gibt man seinen charakteristischen Weingeruch durch Essigäther u. dgl. Der natürliche enthält Eichengerbsäure, und daher gibt Eisenlösung eine tintenblaue Trübung. Gewöhnlicher Brantwein mit Eichenrindinctur versetzt erhält ähnliche Eigenschaften, es fehlt ihm aber der reine, gewürzhafte, milde Geschmack. Beim Verdunsten hinterlässt der künstliche Cognac gewöhnlich Caramel, mit dem man ihn färbt.

Alle diese nachgekönstelten Producte reagiren auf Lackmus in der Regel neutral, während die echte Waare wegen ihres Gehaltes an Essigsäure eine saure Reaction constant zeigt. Indess ist auch hier ein geübter Geschmack eher im Stande, die Uechntheit zu erkennen, als so wenig auf feste Grundlagen gestützte Reactionen.

Nur bei bitteren Liqueuren können giftigwirkende Pflanzenstoffe als Zusatzmittel in Anwendung kommen, z. B. Stechapfelsamen, Kokelskörner, Krähenaugen u. dgl. Aber wenn auch diese Pflanzenstoffe chemisch ganz genau bestimmbare Verbindungen enthalten, so ist es doch nicht möglich, diese durch Reagentien nachzuweisen, weil die jedenfalls sehr geringe Menge, welche in solchen Getränken enthalten ist, schon über der Gränze der chemischen Reaction liegt, so dass nur bei der Analyse von grossen Massen diese Beimengungen dargestellt werden könnten. Eben so wenig lässt sich auf chemischem Wege der Beweis führen, dass zur Brantweinerzeugung mit Lolch, Mutterkorn u. dgl. stark verunreinigtes Korn oder verdorbene Kartoffeln verwendet wurden.

Dagegen lässt sich qualitativ und quantitativ ohne Schwierigkeiten der Blausäuregehalt in gebrannten Wässern mittelst salpetersaurem Silberoxyd oder dadurch nachweisen, dass man die Probedlüssigkeit mit Kali und darauf mit einer Eisenoxyduloxylösung versetzt, und den gebildeten Niederschlag mit Salzsäure ansäuert; es bleibt ein blauer Niederschlag ungelöst zurück oder die Flüssigkeit färbt sich blaugrün, und setzt nach längerem Stehen blaue Flocken ab,

wenn Blausäure zugegen war. Nicht bloss der Aquavit, auch andere spirituöse Getränke können blausäurehaltig werden, wenn man der Maische Kernfrüchte zugesetzt hat.

Behufs der besseren Klärung versetzt man besonders den ordinären Brantwein mit Alaun, er bleibt beim Verdampfen einer Probe als salzartiger Rückstand, in dem sich Schwefelsäure, Thonerde und Kali sehr leicht auf bereits bekannte Art nachweisen lassen. Seine Menge ist jedenfalls nur sehr gering.

Weniger absichtlich als zufällig kann der Brantwein gesundheitsschädliche Metalle enthalten, namentlich Kupfer und Blei aus der Destillirblase. Man entdeckt sie leicht durch die schwarze Färbung, welche Schwefelwasserstoff erzeugt. Das Kupfer lässt sich durch blankes Eisen sehr leicht in regulinischer Form nachweisen, nur muss man zuvor den Brantwein mit Salzsäure schwach ansäuern.

Die Reaction mit Ammoniak ist minder zuverlässig, weil die Extractivstoffe ebenfalls eine dunkle Färbung bewirken und die eigentliche Reactionsfarbe decken können.

Stark fuselhältiger Brantwein trübt sich bei Zusatz von Wasser milchig und behält lange Zeit dieses trübe Aussehen; um nun solchen Brantwein zu klären, setzen die Verschleisser Bleizucker zu und schütteln das Gemenge tüchtig durcheinander, dadurch wird die Waare bleihaltig. Nach dem Verdunsten des Weingeistes lässt sich dieses Metall mit allen seinen Reagentien leicht entdecken.

Mit brittischer Melasse oder Zuckerspiritus versetzter Brantwein ist gleichfalls stark fuselhaltig, und dieser Zusatz, besonders nach dem Verdunsten des grösseren Theiles der Flüssigkeit, leicht zu erkennen.

B i e r.

Die wesentlichsten Bestandtheile des Bieres sind nebst dem als Auflösungsmittel dienenden Wasser: Alcohol, Zucker, Gummi, eine eiweissartige Substanz, ferner der Bitterstoff und das Aroma des Hopfens, das Aroma des Darmmalzes, wenn das Bier aus Darmmalz bereitet und seine Würze mit Hopfen gekocht wurde, Kohlensäure und Salze. Die beim Verdampfen des Bieres überhaupt zurückbleibenden Stoffe, insbesondere den Zucker und das Gummi, umfasst man mit dem Namen Extract oder Malzextract. Das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile wechselt ungemein nach dem verschiedenen Verfahren bei der Bierbereitung. Alcoholreiche Biere nennt man starke — trockene — Biere; jene, welche viel Malzextract enthalten, werden substanziose Biere genannt. Die englischen Biere, namentlich der Porter und das Ale, sind stark und substanzios zugleich; die starken nicht substanziosen bayerischen Biere unterscheiden sich von den englischen durch einen viel geringeren Gehalt an Malzextract. Die starken englischen Lagerbiere enthalten 6 bis 10 Procent Alcohol, in den gewöhnlichen Lagerbieren finden sich 3 bis 6, in den leichten Biergattungen nur 1½ bis 3 Procent Alcohol.

Die substanzioseren Biere hinterlassen 8 bis 15 Procent Malzextract, die trockenen Biere 4 bis 8 Procent. Die Menge der Kohlensäure schwankt zwischen 0,1 bis 0,2 Procent.

Ein gutes Bier muss vollkommen klar sein; eine trübe Beschaffenheit deutet an, dass das Bier entweder nicht genügend gegohren hat, oder dass es sauer zu werden anfängt. Die mehr oder weniger dunkle Farbe des Bieres entscheidet über

den Grad der Darrung, welche das Malz erlitten, auch über die Art und Dauer des Würzekochens, je länger man dasselbe bei gelinder Wärme fortsetzte, desto dunkler färbt sich das Bier, meist gewinnt es dabei auch an Süsse. (Die Würze zum Weisbier wird rasch gekocht, und durch Gallerte oder hineingeworfene Kälberfüsse geklärt.) Der Geruch des Bieres ist ein gemischter, indem er von dem Hopfenöle, dem Aroma des Darmmalzes, dem Weingeiste und der Kohlensäure herrührt. Ein Zusatz von Kochsalz und gelindes Erwärmen lassen den Geruch des Hopfens stark hervortreten und gestatten über die Menge und Güte des zugesetzten Hopfens ein Urtheil zu fällen. Noch besser als der Geruch belehrt der Geschmack über die Menge und Beschaffenheit des angewandten Hopfens. Durch den Geschmack lässt sich auch entscheiden, ob das Bier substanziös ist, man fühlt nämlich auf der Zunge den Körper desselben, und kann dadurch annähernd die Menge des Malzextractes beurtheilen. Der Geschmack des letzteren tritt besonders deutlich hervor, wenn durch die Destillation der Weingeist und die flüchtigen Bestandtheile des Hopfens entfernt wurden, er ist gewöhnlich noch zusammengesetzter als der Geruch. Die Flüssigkeit des Bieres, so wie seine Consistenz, wird durch dessen Zuckergehalt, ferner durch den Gummischleim etc. bedingt. Der Schaum, welcher sich beim Einschenken zeigt, wird durch die Art des Bieres und seine Lagerung bestimmt. Bei Lagerbieren muss er sehr kleinbläsig sein und dadurch ein milchiges Aussehen erhalten, malzreiches Bier bildet einen rahmartigen Schaum. An Kohlensäure armes Bier bildet wenig Schaum und schmeckt matt, schal.

Nicht alle Bestandtheile des Bieres sind Gegenstand der chemischen Darstellung, viele derselben können nur durch die Sinne ausgemittelt, und ihrer Menge nach approximativ geschätzt werden. Einer genaueren und auch quantitativen Bestimmung sind bloss das Malzextract, der Alcohol, das Wasser, die Kohlensäure und die Salze des Bieres fähig. Man hat mehrere Methoden erdacht, durch welche auf wenig umständliche Weise die wichtigeren Bestandtheile des Bieres bestimmt werden können. Auf das specifische Gewicht des Bieres und zugleich auf dessen lichtbrechende Kraft stützt sich Steinheil's optisch aräometrische Bierprobe, die mittelst des von diesem ausgezeichneten Physiker construirten Apparates und der dazu entworfenen Tabelle von Jedermann leicht ausgeführt werden kann. Sehr einfach ist auch die halymetrische Bierprobe von Fuchs, durch welche aus dem Wassergehalte des Bieres dessen übrige Bestandtheile bestimmt werden. Man braucht dazu eine oben weite, unten enge und zugeschmolzene Glasröhre, die in dem engen Stücke so eingetheilt ist, dass zwischen je 2 Theilstrichen 1 Gran Kochsalzpulver eingedrückt werden kann. Da sich Kochsalz um so weniger in Wasser löst, je mehr es Alcohol enthält, so kann darnach der Alcoholgehalt des Bieres gefunden werden, dessen organische Bestandtheile, mit Ausnahme des Alcohols, all ihr Wasser an das Kochsalz abgeben, das man dem Biere zufügt. Man setzt also eine gewogene Menge vollkommen trockenes Kochsalz zu 1000 Gran Bier, das in einem Kolben sich befindet, erwärmt auf 30°, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und giesst dann den ganzen Inhalt in die graduirte Röhre, lässt absetzen, und erfährt durch die Masse des ungelöst bleibenden Kochsalzes mit Hilfe einer Tabelle die Procente an Alcohol, welche das Bier enthält. Destillirtes Wasser löst bei 0—100° in 100 Theilen 37 Theile Kochsalz auf. Eine Flüssigkeit enthält also 2.7778mal so viel Gewichtstheile Wasser, als Gewichtstheile Kochsalz zu ihrer Sättigung nöthig waren.

Zur directen Bestimmung des Malzextractes wird eine gewogene Menge Bier verdampft, und der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen. Die erhaltene Gewichtsmenge ist etwas zu gross, weil die Austrocknung eine höhere Temperatur

fordert, die aber nicht angewendet werden darf, weil dabei leicht Zersetzung erfolgen kann.

Zur Bestimmung des Alcohols destillirt man eine gewogene Menge Bier, und prüft das Destillat mit einem Alcoholräometer auf seinen Gehalt.

Die Hauptbestandtheile des Malzextractes sind: Stärkezucker und Stärkekummi, beide lassen sich leicht durch Weingeist trennen. Man weicht das eingedampfte Extract mit Wasser auf, und setzt dann starken Alcohol zu. Das Gummi bleibt ungelöst, der Zucker ging in Lösung. Etwa unverändertes Stärkemehl lässt sich dann im Rückstande durch Jodtinctur nachweisen.

Das Bier unterliegt häufigen Verfälschungen und unerlaubten Zusätzen, die sich meist um ein Surrogat des Hopfens drehen. Die Untersuchung des Bieres auf diese Beimengungen wird gewöhnlich in den Fällen, wo deren Ausmittlung von besonderer Wichtigkeit wäre, nur unsichere Resultate geben. Fremdartige Bitterstoffe und betäubende Substanzen, wie sie aus der Quassia, dem Enzian, der Aloe, dem Stechapfelsamen, den Kokelskörnern und den Ignatiusbohnen etc. von den Bräuern und Bierwirthen zugesetzt werden, lassen sich durch chemische Agentien mit Bestimmtheit nicht nachweisen, und wir können daher nur aus ihrer Wirkung auf die Sinne und den Organismus überhaupt auf die Gegenwart derselben schliessen, wobei aber Täuschungen sehr leicht mit unterlaufen können. Noch am bestimmtesten lassen sich diese Stoffe in dem Malzextract an ihrem bitteren Geschmack erkennen. Die Application desselben auf die Pupille von Thieren, um narcotische Substanzen zu entdecken, ist ein zu unsicheres Experiment, als dass davon bei forensischen Untersuchungen eine Anwendung gerechtfertigt wäre.

Uebrigens darf nicht verhehlt werden, dass über die Verfälschungen des Bieres im Publicum ganz übertriebene Ansichten herrschen. Bessere Biersorten werden nur aus gutem Malz und Hopfen gewonnen, und nur echtes Bier verträgt eine längere Lagerung ohne an Güte zu verlieren, im Gegentheile es gewinnt. Die häufigsten Versuche der Bierfälscher beschränken sich darauf, verdorbenes, sauer gewordenes Bier wieder in trinkbares zu verwandeln, und leichteres Bier haltbarer zu machen. Gewinnsüchtige Wirthe glauben durch Zusatz von Kochsalz ihr trübes Bier klären und zugleich den Durst ihrer Gäste rege halten zu können.

Um dem Dünnbier ein günstigeres Aeusseres zu geben, setzt man demselben Potasche, Eisenvitriol, Alaun zu, erstere Salze begünstigen das Schäumen, der Alaun hält die beim Dünnbier so leicht sich einstellende saure Gährung auf. Syrup, Möhrensaft, Süssholzextract sollen einem leichten Biere mehr Körper geben. Die Ausmittlung aller dieser Stoffe hält nicht schwer; die genannten Salze lassen sich nach dem Verkohlen des abgedampften Rückstandes nach den bereits angegebenen Regeln (vergl. §§. 200, 222) leicht nachweisen. Der Zuckersyrup und auch der Möhrensaft gehen mit Kali und Kupfervitriol erhitzt einen gelbrothen Niederschlag von Kupferoxydul (vergl. pag. 346).

Potasche, Kreide, Magnesia werden auch zur Entsäuerung des Bieres benützt, der grössere Aschengehalt, so wie der jedenfalls matte Geschmack und die Armuth an Malzextract verrathen diese Zusätze. Stärker saures Bier gibt bei der Destillation Essigsäure, welche durch ihre charakteristischen Reactionen leicht nachgewiesen werden kann. Schwache Biere versetzt man mit Braunwein, er gibt sich im Destillate durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen. Die Gegenwart von Metallen, welche in das Bier aus den verschiedenen Geräthen gelangen können: Kupfer,

Blei, Eisen, Zink, werden in der Asche des Bieres nach den gewöhnlichen Regeln der Analyse nachgewiesen (vergl. §. 36, pag. 28—31). Bier, das in stark geschwefelten Fässern liegt, schwärzt hineingehaltenes blankes Silber in kurzer Zeit.

Essig.

Alle alcoholhaltenden Flüssigkeiten verwandeln sich unter günstigen Bedingungen durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, welche mit den übrigen in den weingeistigen Flüssigkeiten enthaltenen Stoffen den Essig bildet. Je nach dem Materiale, aus dem der Essig bereitet wurde, unterscheidet man: 1. Den Weinessig, der neben den Extractivstoffen, die ihm die gelbe oder rothe Farbe ertheilen, sich durch seinen angenehmen weinigen Geschmack, ferner durch seinen Gehalt an Weinsäure, und einen in der Regel hohen Gehalt an Essigsäure auszeichnet. 2. Der Obstessig, welcher sich durch den Gehalt an Aepfelsäure von den anderen Sorten unterscheidet. 3. Der Bieressig enthält das Hopfenaroma und das Hopfenextract. 4. Der Branntweinessig, man bereitet ihn aus den Nebenabfällen bei der Hefen-, Stärke- und Zuckerfabrikation, insbesondere aus den Press- oder Waschflüssigkeiten, sehr häufig aber wird er als sogenannter Kunstessig durch directe Oxydation des Weingeistes dargestellt. In jüngster Zeit ist durch die Beobachtung, dass grob gepulverte, in starkem Essig gebeizte Kohle verdünnten Weingeist sehr rasch in Essigsäure verwandelt, die Schnellessigfabrikation für jede Haushaltung zugänglich und ausführbar geworden. Da der Branntweinessig farblos ist, das Publicum aber gefärbte Waare verlangt, so wird derselbe entweder mit gebranntem Zucker oder mit Syrup gefärbt. Diese Sorte Essig enthält die verhältnissmässig kleinste Menge von organischen nicht flüchtigen Stoffen.

Der Holzessig wird nur in England durch ein ziemlich umständliches Verfahren zu reinem Tafelessig raffinirt.

Alle Essige ohne Ausnahme haben einen erquickend sauren Geruch und einen schwachen bis stechend sauren Geschmack, beide Eigenschaften aber sind je nach dem Ursprung der Essige mehr minder modificirt. Die Farbe des Essigs ist im Allgemeinen die seiner Mutterflüssigkeit, der Weinessig ist gelb bis roth, der Bieressig gelb, der Obstessig blassegelb, der Branntweinessig farblos.

Neben den extractiven Stoffen, die nach dem Ursprunge verschieden sind (Zucker, Gummi, Eiweiss, Pflanzensäuren, Farbstoff, Salze), enthält der Essig häufig nebst der Essigsäure noch dessen niederere Oxydationsstufe, den Aldehyd und Essigäther. Der Säuregehalt der Essige ist verschieden. Echte Weinessige enthalten 6—10 Procent, Malzessig 2—5, Branntweinessig 3—6, und der aus den Abfällen bei der Bierbrauerei erzeugte 1—2 Procent. Essig, der viel extractive, namentlich stickstoffhaltige Materie enthält, steht leicht ab, wird schleimig und schal.

Dem Geschmacke nach steht der echte Weinessig oben an, er verdankt diesen Rang theils einem Reste des Weinaromas, theils seinem Gehalte an freier Weinsäure und Weinstein. Wenig Feinheit des Geschmacks besitzt der Branntweinessig, die übrigen stehen in der Mitte von den genannten.

Um den Säuregehalt des Essigs zu bestimmen, hat man verschiedene Methoden in Anwendung gebracht; die ältere, am häufigsten angewandte Bestimmungsmethode besteht in der Ausmittlung des specifischen Gewichts des Essigs durch die

Senkwage, welche im Essig um so tiefer einsinkt, je schwächer er ist. Dieses Verfahren ist aber sowohl wegen seiner geringen Empfindlichkeit, als auch deswegen höchst ungenau, weil die begleitenden fremden Stoffe das specifische Gewicht entweder vermindern, z. B. der Alcohol, oder vermehren, z. B. die Extractivstoffe, und aus diesem Grunde wesentliche Unrichtigkeiten zur Folge haben.

Nach einem anderen Verfahren bestimmt man die Menge der Essigsäure im Essig aus der Menge des kohlen-sauren Salzes, das zu dessen Neutralisation nöthig ist. Am bequemsten noch eignet sich hierzu, wenn man auf Kosten grösserer Genauigkeit schnell zum Ziele kommen will, der kohlen-saure Kalk. Man legt in eine gewogene oder gemessene Menge Essig eine gewogene Menge kohlen-sauren Kalk und wenn die Neutralisation erreicht ist, so nimmt man die übrig gebliebenen Stücke heraus, wäscht, trocknet und wiegt sie, um aus ihrem Gewichtsverluste die Stärke des Essigs zu berechnen.

Genauere Resultate erhält man auf folgende Art durch Otto's Acetimeter, der aus einer graduirten Glasröhre besteht, die eine doppelte Theilung zeigt, die untere enthält zwei Theilstriche, von denen der dem Ende nächste gerade den Raum bezeichnet, welchen 1 Gramm destillirtes Wasser einnimmt, der Zwischenraum bis zum nächsten Theilstrich fasst genau 100 Decigrammes Wasser. Diese Theilung dient für den mit Lackmustinctur zu färbenden Essig, die obere Theilung ist beziffert und zugleich mit Buchstaben bezeichnet. Die Zwischenräume fassen genau 2.07 Grammes einer Ammoniakflüssigkeit von 1.369 Procent, d. h. so viel als zur Sättigung von 1 Decigramm Essigsäurehydrat gehört und folglich der Stärke des zwischen der oberen und unteren Theilung enthaltenen Essig entspricht. Beim Gebrauche füllt man den Acetimeter bis zum ersten Theilstriche mit Lackmustinctur, den übrigen Raum der unteren Theilung vollkommen genau mit Essig, und tröpfelt dann so viel der Probestlüssigkeit zu, bis die rothe Farbe in blau zurückkehrt. Nach Beendigung des Versuches gibt die Ziffer, welche den Stand des Flüssigkeitsspiegels bezeichnet, unmittelbar den Procentgehalt des Essigs.

Der im Handel vorkommende Essig wird häufig verfälscht, und zwar entweder dadurch, dass man den sauren Geschmack durch Zusatz von starken Mineralsäuren erhöht, oder man sucht dem Fabrikate dadurch den Schein einer grösseren Stärke zu geben, dass man scharfe Gewürze zusetzt. Die wohlfeilsten Fälschungsmittel sind die Schwefel- und die Salzsäure, in neuerer Zeit hat man auch zur Salpetersäure gegriffen, welche sich den gewöhnlichsten Reactionen besser entzieht, und dadurch nicht so bald von ungeübten Chemikern entdeckt wird.

Die Schwefelsäure ertheilt dem Essig einen auf die Zähne abstumpfend wirkenden Geschmack. Man entdeckt sie am zuverlässigsten bei der Destillation einer Probe. Anfangs entweicht die Essigsäure, im letzten Antheile des Destillates findet man Schwefelsäure durch Zusatz von Barytsalzen. Enthielte der Essig grössere Mengen extractiver Stoffe, so dass man eine Zersetzung der Schwefelsäure zu besorgen hätte, so nimmt man den abgedampften Rückstand mit Alcohol auf, verdünnt mit Wasser, erwärmt, um den Alcohol zu verdunsten und prüft dann die Flüssigkeit mit Chlorbaryum. Da jeder Essig schwefelsaure Salze enthält, so wäre es vollkommen fehlerhaft, die freie Schwefelsäure dadurch nachweisen zu wollen; dass man den Essig mit Chlorbaryum prüft, man erhält auch bei echtem Essig einen Niederschlag.

Die Salzsäure kann gleichfalls durch die Destillation abgeschieden und mit salpetersaurer Silberlösung nachgewiesen werden. Die directe Prüfung in Essig ist aus demselben Grunde wie bei der Schwefelsäure verwerflich.

Die Salpetersäure entdeckt man nach der Neutralisation des Essigs mit kohlen-saurem Kali und darauffolgendem Verdampfen im Rückstände auf die bekannte Weise.

Hätte man den Essig Weinsäure oder Weinstein und Schwefelsäure, was am gewöhnlichsten geschieht, zugesetzt, so ließe sich dieser Zusatz in dem eingedampften Rückstände durch vorsichtige Sättigung mit kohlen-saurem Kali leicht entdecken, es fällt Weinstein krystallinisch nieder.

Die scharfen Pflanzenstoffe, Pfeffer, Paradieskörner, Seidelbast, Senf etc., sind nach ihren chemischen Charakteren zu wenig markirt, als dass sie sich so bestimmt wie die vorigen Verfälschungen ausmitteln ließen.

Neutralisirt man solchen Essig mit kohlen-saurem Kali, so schmeckt der saure Essig milde salzig, der gefälschte aber nebenbei brennend scharf, aromatisch, besonders nach dem Eindampfen, wenn anders die zugesetzten Gewürze nicht flüchtige Bestandtheile enthalten.

Aus den Gefäßen kann der Essig verschiedene Metalle, namentlich Kupfer, Blei oder Zink aufnehmen, hie und da wird der Eisen- und auch der Zinkvitriol zum Klären des Essigs gebraucht. Alle diese Metalle werden in dem trockenen Rückstände nach dessen Veräscherung mit Leichtigkeit auf die bekannte analytische Weise ausgemittelt. Zerstört man die organischen Stoffe des Essigs mit etwas chlo-saurem Kali und Salzsäure, so kann man direct in der chlo-freien Flüssigkeit den Essig auf die Metalle prüfen.

Die Unterscheidung des Weinessigs von dem Obst- und Branntweinessig ist nicht schwer. Jener zeichnet sich durch einen bestimmten Gehalt an freier Weinsäure und an weinsauren Salzen aus, beide fehlen in den anderen Essigsorten, man müßte nur absichtlich sie mit Weinsäure oder Weinstein versetzt haben.

Die Weinsäure und die weinsauren Salze im Essig findet man in dem eingedampften Rückstände, letztere krystallisiren heraus, erstere läßt sich von den meisten übrigen Beimengungen durch heissen Alcohol isoliren und nach dem Verdunsten des Alcohol an ihren Eigenschaften erkennen. Der Obstessig ist reich an Kalksalzen und Aepfelsäure. Der Weinessig dagegen enthält nur geringe Mengen dieser Verbindung. Oxalsäures Ammoniak erzeugt daher in jenem einen starken Niederschlag, in diesem nur eine Trübung. Dagegen gibt essig-saures Bleioxyd im Weinessig einen starken Niederschlag, der beim Kochen sich wenig verändert, im Obstessig dagegen erhält man einen Niederschlag, welcher beim Kochen zähe wird und zu einer harzartigen Masse schmilzt. Im reinen Obstessig erzeugt überschüssiges Kalkwasser und auch eine ammoniakalische Chlo-calciumlösung keinen Niederschlag oder nur eine unbedeutende Trübung von ausgeschiedenem Gyps, dagegen im Weinessig durch diese Reagentien eine Fällung entsteht. Ein gemischter Essig wird die Reactionen beider Essige zeigen und sich durch einen geringeren Gehalt von weinsauren Salzen im Vergleiche mit echtem Weinessig unterscheiden.

Der destillirte Essig unterscheidet sich von dem nicht destillirten durch den Mangel an feuerbeständigen Salzen.

Olivenöl (Baumöl).

Das Olivenöl kommt in verschiedenen Graden der Güte und Reinheit in dem Handel vor. Das beste — sogenannte Jungferöl (Aizeröl) wird aus den reifen

Oliven durch gelindes Pressen erhalten, es ist gelb; klar, geruchlos, von reinem, angenehmen, süsslichen Oelgeschmack. Werden die Oliven vor dem Pressen der Gährung überlassen, damit das Fleisch der Frucht erweiche, so gewinnt man beim stärkeren Pressen eine grössere Ausbeute von Oel — das gewöhnliche Baumöl — welches noch mild und wohlschmeckend, gelb oder grüngelb gefärbt ist; hatte man die Oliven längere Zeit gähren lassen und dann sehr heiss gepresst, so verliert das Oel viel an seiner Güte, und nimmt einen eigenthümlichen Geruch und von aufgelöstem Blattgrün eine grünliche Färbung an. Die schlechteren Sorten des Baumöls, welche meist nur zur Seifenfabrikation verwendet werden, erhält man beim Auskochen der ausgepressten Oelkuchen mit Wasser.

Das Olivenöl zeichnet sich durch ein sehr geringes specifisches Gewicht (0.91) vor den meisten übrigen, mehr gebräuchlichen Oelsorten aus, es erstarrt schon einige Grade über 0°, und setzt bei 6° C. 28 Procent festes Fett ab. An der Luft wird das Olivenöl ranzig. Leitet man in Olivenöl salpetrige Säure oder schüttelt man dasselbe mit salpetrigsaurem Quecksilberoxydul, so erstarrt es, indem sich das flüssige Olein in festes Elaidin verwandelt. Man hat in diesem Verhalten des Baumöls ein Mittel zu finden geglaubt, die Verfälschungen des Olivenöls mit geringeren Oelsorten zu entdecken, aber nur die trocknenden fetten Oele, das Leinöl und Nussöl, nicht aber das Mohnöl, das Ricinusöl und die nicht trocknenden fetten Oele, als das Rapsöl etc., geben mit salpetriger Säure kein Elaidin; da ferner jedes, auch das verfälschte Oel, eine gewisse Menge echtes Oel enthält, so müsste man aus dem Grade des Erhärtens auf die Verfälschung schliessen, einem solchen Schlusse fehlt aber jede Begründung, denn auch die verschiedenen echten Oelsorten erhärten ungleich, und ein Zusatz von thierischem Fett bedingt gleichfalls ein schnelleres Gerinnen. Ein geübtes Auge und das Geruchsorgan werden jedenfalls die Verfälschungen sicherer erkennen lassen, als diese ganz unzuverlässige Probe. Eben so wenig lässt es sich rechtfertigen, wenn man aus dem grösseren specifischen Gewichte die Verfälschungen des Baumöls bestimmen wollte, denn das Gewicht des letzteren wechselt nach dem Grade seiner Güte und Reinheit von mitausgepresstem Pflanzenschleim u. dgl. Nur dem ganz reinen Oele kommt das oben angegebene Eigengewicht zu.

Ranzig gewordenen Oel suchen die Kaufleute durch Schütteln mit Bleioxyd zu verbessern, süss und weiss zu machen; und allerdings gewinnt es bei dieser Behandlung seine hellere Farbe wieder, aber der süsse Geschmack hat einen eigenthümlichen Beigeschmack, und die Consistenz des Oeles wird schmieriger. Schüttelt man solches Oel mit verdünnter reiner Essigsäure, der man etwas Salpetersäure zusetzen kann, und lässt es einige Zeit stehen, so nimmt die Säure das Bleioxyd auf, die, wenn sie von der Oelschichte abgehoben wird, mittelst Schwefelwasserstoff ganz leicht auf ihren Bleigehalt geprüft werden kann.

Weniger tadelhaft ist die Verbesserung des ranzig gewordenen Oeles durch Digestion mittelst Thonerde in einer Temperatur von 70—80° C., wobei die schleimigen und färbenden Theile gebunden werden und das Oel eine hellere Färbung erlangt.

Zur Entfernung der färbenden und schleimigen Theile wird das Oel häufig mit Schwefelsäure behandelt, wäre es darauf schlecht gewaschen worden, so bleibt die Säure zurück, das Oel zeigt sauren Geschmack und saure Reaction und gibt mit Wasser geschüttelt an letzteres die Säure ab, welche durch Chlorbaryum leicht nachgewiesen werden kann.

Kupfer und Zink kann aus den Geräthen und Gefässen, in welchen das Oel dar-

gestellt oder aufbewahrt wird, in dasselbe gelangen. Man schüttelt und digerirt das Oel in verdünnter Salzsäure, und prüft dann die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Kupfer und darauf nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zink.

Das Kupfer kann man auch aus dem Rückstande mittelst Salpetersäure ausziehen, der nach dem Verbrennen einer Probe des verdächtigen Oeles bleibt. Beim Zink wäre die vorgängige Zerstörung durch Verbrennen des Oeles nicht rathsam, weil dasselbe sich bei der hohen Temperatur reduciren und verflüchtigen könnte.

Rüböl (Rapsöl).

Dient vorzüglich als Brennmaterial, erstarrt in der Kälte schwerer als das Baumöl, hat auch ein etwas höheres specifisches Gewicht und gewöhnlich eine dunklere Farbe. Es wird sehr viel mit Thran verfälscht. Man erkennt diesen Zusatz an der schwächeren Leuchtkraft der Flamme und vorzüglich daran, dass sich am Dochte der Lampe sehr bald eine kohlehaltige Salzkruste absetzt, welche die Zufuhr des Brennmaterials hemmt und dadurch die Flamme ungleich macht und schwächt. Weniger zuverlässig ist es, aus einem Jodgehalte des Oeles die Verfälschung mit Thran auszumitteln, denn nicht jeder Thran ist jodhaltig. Wollte man das Oel auf einen Jodgehalt prüfen, so verseift man eine Probe desselben mit Kali, verkohlt die Seife, zieht die Kohle mit Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure und prüft, nachdem die grössere Menge des Salzes durch Krystallisation entfernt ist, die Mutterlauge auf Jod nach §. 138 pag. 99.

Die Schwefelsäure, welche zur Entfernung der schleimigen und färbenden Stoffe bei der Raffinirung des Oeles in Anwendung kommt, entdeckt man auf dieselbe Weise, wie beim Olivenöl angegeben wurde.

Milch.

Die chemischen Bestandtheile der Milch sind: Käsestoff, Fett, Milchzucker und Salze. Als mikroskopische Formelemente zeigen sich Kügelchen, welche aus einer Hülle von Käsestoff und aus einem fettartigen Inhalte bestehen und sich mittelst einer zur Milch gegebenen Glaubersalz- oder Kochsalzlösung auf einem Filter zum Theil sammeln und von den übrigen Bestandtheilen, jedoch nur unvollkommen trennen lassen. Verdünnte Essigsäure macht die Kügelchen schrumpfen, Kali löst die Hüllen auf. Frische Milch reagirt immer alkalisch, aber an wärmeren Orten und besonders bei Gewittern nimmt sie eine saure Reaction an, wobei der Käsestoff coagulirt. Die Gerinnung des Käsestoffes wird auch durch Mineralsäuren bewirkt, durch Zusatz von Alkalien aber wieder aufgehoben.

Die Zusammensetzung der Milch ist besonders in Beziehung ihres Fettgehaltes eine sehr wechselnde; nicht bloss das Alter des Thieres und die Nahrung, sondern sogar die Zeit des Melkens übt einen modificirenden Einfluss.

Der ausserordentliche Verbrauch an Milch in grösseren Städten veranlasst sehr häufige Verfälschungen derselben. Uebrigens sind diese nicht so mannigfach, wie man im Publicum allgemein annimmt, sondern sie beschränken sich zumeist nur auf eine Entziehung des Rahmes und auf einen Zusatz von Wasser. Durch letzteren wird die Milch in ihrer Beschaffenheit noch mehr verringert als durch die Hinweg-

nahme des Rahmes, denn er vermindert nicht bloss ihre schmackhaften Stoffe, sondern er verschlechtert sie auch. Man hat verschiedene Mittel empfohlen, durch welche die Beschaffenheit der Milch, ein Zusatz von Wasser oder eine Hinwegnahme von Rahm entdeckt werden könne. Die Ermittlung des specifischen Gewichtes, das bei der Milch zwischen 1027 und 1036 schwankt und bei normaler Milch gewöhnlich 1030 beträgt, verfehlt sehr oft ihren Zweck. Ebensovienig geben die Galactoskope und Galactometer bei Entdeckung der genannten Zusätze unter allen Umständen zuverlässige Resultate. Das Galactoscop von Donné beruht in seiner Construction 1. auf der Undurchsichtigkeit der Milchkügelchen und 2. darauf, dass eine Flüssigkeitsschichte, wenn sie denselben Grad der Undurchsichtigkeit zeigen soll, um so höher sein müsse, je weniger Milchkügelchen sie enthält. Das Instrument selbst besteht aus zwei Röhren, die durch eine feine Schraubenwindung, wie bei Lorgnetten, in einander zu schieben und an ihren entgegengesetzten Enden mit Plangläsern verschlossen sind. Eine kleine Oeffnung communicirt mit dem inneren Raume zwischen den beiden Gläsern. Durch diese giesst man die Milch ein, und bestimmt dann dessen Dichte nach der Höhe der Schichte, durch welche noch ein Kerzenlicht erkannt werden kann. Der Gradmesser an dem Instrumente dient zur bequemeren Bestimmung und Vergleichung. Indessen werden damit keine genauen Resultate erhalten, denn da man die Undurchsichtigkeit der Milch ihrem Fettgehalte proportional hält, so werden alle Zusätze verkannt, welche die Dichtigkeit der Milch zu erhöhen vermögen.

Ein anderes Instrument, um die Güte der Milch zu erproben, besteht in einem graduirten Probirglase, das mit einer Scala versehen ist und die Grade des Rahmes anzeigt, der in der Milch als specifisch leichtere Schichte obenauf schwimmt; gute Milch darf nicht unter 10 Theile Rahm auf 100 Theile Milch enthalten. Um die Abscheidung des Rahms zu befördern, setzt man der Milch 1 — 1½ Procent kohlenaures Natron zu. Aber auch diese Probe kann Irrthümer veranlassen, denn abgerahmte Milch gibt, wenn sie mit Gehirnschubstanz gut abgerieben wurde, eine specifisch leichtere Schichte, die der wahren Rahmschichte eben nicht sehr unähnlich ist.

Das einfachste Mittel, die Milch auf ihren normalen Wassergehalt zu erproben, besteht darin, dass man einen Tropfen derselben auf den Nagel des Daumens bringt, bleibt er hoch stehen, so ist die Milch natürlich, fließt er auseinander, so ist die Milch mit Wasser vermischt.

Um die Milch vor dem Sauerwerden einige Zeit zu bewahren oder schon saure wieder in süsse zu verwandeln, setzt man ihr häufig neutralisirende Mittel, vorzüglich Potasche, Soda, Kreide, Bittererde etc. zu. Da diese Zusätze nur in geringer Menge geschehen dürfen, wenn nicht der Geschmack verdorben werden soll, so haben dieselben keine Bedeutung. Indessen können sie sehr gesundheitsschädlich werden, wenn die Potasche unrein war und giftige Metalle enthielt. Es ist schon geschehen, dass die Milchverschleisserrinnen aus Glashütten ihre Potasche bezogen und dadurch ihre Milch unwissend mit Arsen vergifteten. Ein geringer Zusatz von Alkali lässt sich chemisch nicht nachweisen, weil schon die normale Milch Alkalien, Kalk und Bittererde enthält, grössere Mengen würden sich durch einen grösseren Aschengehalt der Milch verrathen. Die stärkere alkalische Reaction deutet gleichfalls den geschehenen Zusatz an, und dampft man eine Probe Milch, die man vorläufig, um den Käsestoff zu entfernen, mit Alcohol coagulirt hat, zur Trockene ab, so braust der Rückstand auf Zusatz einer Säure stark auf; der Serumrückstand der normalen Milch effervescirt mit den Säuren nicht.

Um der gewässerten Milch mehr Consistenz zu geben, wird die normale Milch mit einer Abkochung von Kleien, Gerste, Hafergrütze oder mit Reisswasser vermischt oder mit dünnem Stärkekleister versetzt. Die Ausmittlung aller dieser

Zusätze gelingt nur insoferne, als man entweder mikroskopisch oder chemisch die Gegenwart der Stärkekörnchen, die sich von den Milchkügelchen durch ihre Grösse und ovale Form unterscheiden, nachweist. Auf chemischem Wege lässt sich die Stärke in der Milch erst dann mittelst Jodtinctur entdecken, wenn man die Milch durch eine Säure coagulirt hat und darauf das abfiltrirte Serum prüft.

Zucker, Stärkegummi und Gummi werden wohl seltenere Zusätze sein, da die Preise dieser Stoffe als Fälschungsmittel zu hoch sind, die ersteren gehen nach Zusatz von Hefe rasch in Gährung über, welche sich durch die Entwicklung der Kohlensäure kundgibt. Das Gummi kann aus dem Serum der Milch durch Weingeist gefällt werden. Man setze zu einer grösseren Menge starken Alcohols das Serum und beobachte, ob sich ein reichlicher Niederschlag bilde.

Auch Emulsionen sind wenig wahrscheinliche Fälschungsmittel. Ordinäre Oele verrathen sich durch ihren Geschmack, und feinere kommen zu theuer.

Zerriebenes Gehirn wird mikroskopisch an den Resten von Membranen und Blutgefässen nachgewiesen; chemisch dadurch, dass man den Rahm mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet, den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser kocht und die filtrirte Lösung auf Phosphorsäure prüft (vergl. §. 145 pag. 104). Indess steht diese Prüfung der mikroskopischen Untersuchung nach.

Aus den Gefässen kann die Milch Metalle, Zink, Blei, Kupfer aufnehmen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Milch in Zinkgefässen nicht so schnell sauer wird als in hölzernen Kübeln, der Grund scheint darin zu liegen, dass das durch den Sauerstoff der Luft gebildete Zinkoxyd theils die freiwerdende Milchsäure bindet und dadurch die Gerinnung des Käsestoffes hemmt, theils mit diesem in Verbindung tritt und ihm dadurch die Eigenschaft eines Fermentes nimmt. Man weist die Metalle in dem eingedampften Rückstande der Milch dadurch nach, dass man denselben mit Salzsäure und chloresaurom Kali oxydirt und in die filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Blei und Kupfer fallen nieder, das Zink bleibt gelöst und kann durch Schwefelammonium in der abfiltrirten Lösung nachgewiesen werden (vergl. §. 36 pag. 29 fg.).

Ist die Milch in Folge von zufälligen oder epizootischen Krankheiten schlecht, unter welchen Umständen sie oft Eiter oder Blut enthält, so bietet sich das Mikroskop als ein grosses Hilfsmittel dar, um diese Stoffe von ihrem ersten Erscheinen an darin zu entdecken.

Die Milch der verschiedenen Thiere unterscheidet sich von einander weniger in qualitativer als in quantitativer Beziehung, wie sich aus folgendem Schema ergibt:

	Frauenmilch.	Kuh-	Esels-	Ziegenmilch.
Wasser	88.6	87.4	90.5	82.0
Butter	2.5	4.0	1.4	4.5
Zucker und lösliche Salze	4.9	5.0	6.4	4.5
Eiweisskörper und unlösliche Salze	3.9	3.6	1.7	9.0

Butter und Schmalzarten.

Die Butter ist, wie bekannt, das aus der Milch abgeschiedene Fett. Die Schmalzarten werden durch Ausschmelzen dess in dem Zellgewebe und in der Bauchhöhle der Thiere eingetragenen Fettes gewonnen. Sie enthalten als Hauptbestandtheil Olein mit Margarin oder Stearin gemengt; je mehr das erstere Fett vorwaltet, desto

weicher und leichtflüssiger ist die gewonnene Schmalzart. Enthält das Fett überwiegende Mengen von Margarin oder Stearin, so eignet es sich weniger zur Bereitung von Speisen, denen es einen talgartigen Geschmack verleiht.

Die Butter enthält nebst dem Elain und Margarin noch mehrere andere fette Säuren an Lippyl oxyd gebunden, ihnen verdankt sie ihre Eigenthümlichkeit in Geruch und Geschmack.

Die übrigen Fettarten unterscheiden sich von einander nur durch einen relativen Gehalt an den drei allgemein verbreiteten Fettarten (dem Olein, Margarin und Stearin) und verdanken ihren zuweilen ganz specifischen Geruch verschiedenen flüchtigen, bisher noch nicht isolirt dargestellten Beimengungen. Das Schweinefett besteht aus Olein und Margarin, der Bocks- und Hammelstalg enthält vorzüglich Stearin und etwas Hircinsäure, der Rindertalg ist ein Gemenge aller drei Fette, unter welchen das Stearin vorherrscht. Das Gänsefett ist an Consistenz dem Menschenfett sehr ähnlich, besteht aus Olein, Stearin und Margarin und einigen anderen flüchtigen fetten Säuren.

Alle Fettarten unterliegen dem Ranzigwerden und zwar um desto schneller, je mehr sie Zellgewebe oder eiweissartige Substanzen beigemischt enthalten. Sie nehmen dadurch eine saure Reaction an. Durch Zusatz von Kochsalz lässt sich diese Verderbniss des Fettes auf eine Zeit hintanhalten.

Die Verfälschungen der Fette geschehen entweder in der Absicht, ihr Gewicht zu vermehren oder ihnen ein empfehleres Aussehen zu geben. In ersterer Beziehung setzt man der Butter oder den Schmalzarten zerriebene Kartoffeln zu. Wird eine solche Butter in heissem Wasser, das man in einer Eprovette oder in einem engen Becherglase erhitzt, geschmolzen, so setzt sich der Kartoffelbrei zu Boden und verräth sich nach Zusatz von Jodtinctur an der blauen Färbung als stärkehaltige Substanz.

Auch geronnene Milch wird häufig der Butter oder den Schmalzarten zugesetzt, sie scheidet sich ebenfalls beim Ausschmelzen mit Wasser als Bodensatz ab und verräth sich einerseits durch den Geschmack, andererseits durch ihre Auflösbarkeit in Kalilauge, und durch die gelbe Färbung, die sie beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure annimmt, und die nach Zusatz von Alkali nicht verschwindet, sondern dunkler wird.

Gyps, Kreide, Schwerspath, Alaun bleiben beim Ausschmelzen in wenig Wasser als feuerbeständiger Rückstand, der Alaun krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten heraus. Ihre specielle Prüfung geschieht nach den §. 36 angegebenen Regeln. Eine grössere Menge Kochsalz, die man dem Fett zusetzte, um das Ranzigwerden zu verhüten, entdeckt sich durch den Geschmack und nach dem Zerschmelzen des Fettes in heissem Wasser dadurch, dass letzteres mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag erzeugt.

Gesundheitsschädliche Metalle, Kupfer und Blei, entdeckt man am sichersten dadurch, dass man eine Probe des Fettes im Platintiegel erhitzt und dann entzündet, die rückständige Kohle zieht man mit verdünnter Salpetersäure aus, die erhaltene Lösung wird auf bereits mehrfach erwähnte Art geprüft.

Die Butter, seltener das Rindschmalz, wird häufig gelb gefärbt, man benützt dazu den Safran, die Curcumawurzel, die Ringelblumen, den Orlean, ein gesundheitsschädliches Pigment ist der Saft des Schöllkrautes und der Ackeroder Butterblume (*ranunculus acris*). Schmilzt man die Butter in Wasser aus, so färbt sich dieses gelb und nach Zusatz von Alkali intensiver rothgelb oder braunroth, damit ist aber nur das gelbe Pigment überhaupt nachgewiesen, seine Muttersubstanz aber lässt sich bei der geringen Menge des Farbstoffes nicht mit Bestimmtheit ausmitteln.

Der färbende Stoff des Schöllkrautes schmeckt ausserordentlich bitter und wird weder durch Säuren noch durch Alkalien verändert.

K ä s e.

Die verschiedenen Käsearten unterliegen im frischen Zustande einer Art Gährung, wobei in einer Periode derselben ein sehr giftig wirkender Stoff auftritt, der im weiteren Verlaufe der Gährung wieder verschwindet. Es ist bisher nicht gelungen, dessen chemische Natur auszumitteln und ihn solcher Art der Analyse zugänglich zu machen.

Auf chemischem Wege ausmittelbare Verunreinigungen und Zusätze des Käses sind vorzüglich wieder die Metallgifte, welche theils zufällig, theils auch absichtlich mit dem Käse vermischt werden, um ihm ein älteres Ansehen zu geben. Man verkohlt entweder eine Portion des verdächtigen Käses, um in dem Rückstande mit Salpetersäure die Metalle auszuziehen oder man digerirt den zerriebenen Käse mit verdünnter Salpetersäure, dampft die abfiltrirte Lösung zur Trockene ein, glüht, um die mit in Lösung übergegangene organische Substanz zu zerstören und nimmt den Rückstand neuerdings in säurehaltigem Wasser auf, um damit die Reactionen auf die genannten Metalle vorzunehmen.

Man pflegt manche Käsearten (Chester) mittelst Orlean roth zu färben, da aber Orlean bisweilen mit Cochenille und diese mit Mennig verfälscht wird, so kommt auf solche Art auch Blei in den Käse und erhält hierdurch giftige Eigenschaften.

M e h l.

Das Mehl ist ein Gemenge von mehreren, theils stickstofffreien, theils stickstoffhaltenden organischen Substanzen und anorganischen Salzen, welche je nach den Körnergattungen, aus denen das Mehl gewonnen wird, sich von einander theils qualitativ, theils quantitativ unterscheiden.

Knetet man Weizenmehl unter Wasser so lange aus, bis letzteres nicht mehr milchig getrübt wird, so erhält man eine grauweiße zähe, dehnbare Masse als Rückstand, welche im Wasser weder anquillt, noch zergeht und von ihrer Eigenschaft, an trockenen Gegenständen haften zu bleiben, Kleber genannt wird. Der Kleber ist keine bestimmte chemische Verbindung, denn er lässt sich durch kochenden Alcohol in zwei Stoffe zerlegen, von denen der eine, in Weingeist lösliche, ganz vorzüglich die klebenden Eigenschaften zeigt, den Namen Pflanzenleim führt, während der andere ungelöst bleibt und Pflanzenfaserstoff genannt wird. Dem rohen Kleber sind gewöhnlich noch Stärke und Hülsenheile beigemischt.

Das von dem Kleber abgelaufene Wasser enthält theils aufgeschlämmte, theils gelöste Substanzen. Zu letzteren gehört ein eiweissartiger Stoff, der in der Siedhitze gerinnt, aber nur in geringer Menge vorhanden ist. Lässt man das von Kleber abgelaufene Wasser ruhig stehen, so setzt sich die angeschlämmte Stärke als körniger Bodensatz ab, über welchem gewöhnlich Kleberflocken liegen. Die Stärke beträgt dem Gewichte nach den grössten Theil des Mehles. Im überstehenden Wasser ist noch Gummi und Zucker enthalten, beide bleiben zurück, wenn die wässerige Flüssigkeit aufgekoht und dann abgedampft wird. Nur müssen die coagulirten Eiweissflocken

vor dem Eindampfen abfiltrirt werden. Der Zucker ist nicht ein unmittelbarer Bestandtheil des Mehles, er bildet sich gewöhnlich erst beim Befeuchten mit Wasser durch den Einfluss einer Säure aus der Stärke. Die Salze des Weizens betragen in den vollkommen trockenen Körnern $2\frac{1}{2}$, in dem frischen Samen gegen 2 Procent. Sie bestehen vorherrschend aus phosphorsauren Verbindungen. Die Hülse ist reich an Kieselerde.

Das Roggenmehl ist nicht so schön weiss wie das des Weizens, bildet mit Wasser einen weniger zähen Teig, dessen Kleber lässt sich von der Stärke nicht befreien, er zerschlämmt sich mit dieser im Wasser und scheint vorzüglich aus Pflanzenleim zu bestehen.

Das Heidekorn ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Roggen sehr ähnlich, sogar dessen Asche zeigt eine frappante Uebereinstimmung mit jener des Roggens. Die getrockneten Roggenkörner enthalten ungefähr 2.4, die des Buchweizens 2.1 Procent Asche.

Der Kleber des Gersten- und Hafermehls ist noch weniger bekannt als der des Roggens, er löst sich zum grossen Theil durch Vermittlung eines andern Stoffes auf und ist in viel geringerer Menge enthalten als im Roggen.

Das Maismehl gibt einen in Alcohol fast ganz löslichen Kleber, es enthält mehr Fett als die anderen Getreidearten. Die Samen geben $4\frac{1}{2}$ Procent eines gelben dickflüssigen Oeles.

Die Hülsenfrüchte enthalten, wie die Cerealien, in ihren Samen überwiegend Stärke, welche sich bloss durch einen kleinern Bau von jener unterscheidet, dagegen zeigt die eiweissartige Substanz der Leguminosen ganz andere Eigenschaften als der Kleber der Cerealien. Beim Auskneten des Breies bleiben bloss die Schalen auf dem Seihzeug zurück, und alles Kleberartige geht in Auflösung. Die Lösung aber klärt sich selbst nach längerem Stehen nicht, sondern sie bleibt immer trübe, wird leicht sauer und gerinnt dann schon nach 24 Stunden zu einer gallertartigen Masse. Bevor die Lösung sauer geworden ist, gerinnt sie beim Kochen nicht, sondern bildet dem Käsestoff ähnlich eine Haut auf der Oberfläche; Weingeist coagulirt die Lösung, auch Säuren erzeugen einen Niederschlag, der im Ueberschusse von Mineralsäuren unlöslich, von organischen Säuren aber löslich ist. Ammoniak und Aetzkali erzeugen keine Fällung, im Gegentheile, sie lösen die Niederschläge wieder auf.

Zucker scheint nur in einigen Arten der Hülsenfrüchte enthalten zu sein, z. B. in den Zuckererbsen, dagegen findet man constant Gummi, Schleim, Pectinsäure und eine wachsartige Substanz. Die Salze sind nahe dieselben, wie im Getreide, nur zeichnet sich die Asche durch einen grossen Reichthum an Alkalien und durch das Auftreten von mehr Schwefelsäure aus, welche in der Asche der Cerealien nur spurenweise gefunden wird.

Die Kartoffeln enthalten 23 — 30 Procente trockene Substanz, von welcher der grössere Theil die Stärke beträgt. Das Eiweiss erhebt sich kaum bis zu 3 Procent, von Asparagin enthalten die Kartoffeln nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes. Die Zellensubstanz der Kartoffel liegt zwischen der Stärke und Holzfaser in der Mitte und verwandelt sich leicht unter dem Einflusse von verdünnten Säuren in Zucker und Gummi. In warmem Wasser quillt sie zu einer durchscheinenden Gallerte auf.

Aus allen angeführten chemischen Verhältnissen der verschiedenen Mehlsorten ergibt sich wohl von selbst, dass der Versuch, die einzelnen Bestandtheile derselben direct zu bestimmen, nur ungenügend ausfallen könne. So lässt sich nur im Weizenmehl der Kleber von der Stärke vollständig abcheiden, doch in genügend

von den beigemengten Hülseentheilen reinigen. Bei allen übrigen Körnerarten dagegen ist es nicht möglich, ihn von den anderen Bestandtheilen zu trennen. Man hat deshalb bei allen Analysen der Körnerarten den Gehalt an stickstoffhaltigen und stickstofffreien Bestandtheilen nicht mehr, wie es in früherer Zeit geschah, nach quantitativen Trennungsmethoden bestimmt, sondern aus der Elementaranalyse berechnet, indem man hierbei voraussetzt, dass die eiweissartigen Stoffe überhaupt, so wie die stickstofffreien Bestandtheile, Stärke, Zucker, Gummi, Holzfaser dem Kohlen-, Wasser-(Stick-) und Sauerstoff nach einem und demselben atomistischen Verhältnisse gebunden enthalten. Die Stärke und den Zuckergehalt der Mehlarten bestimmt man durch Gährung aus der Menge Kohlensäure, die sich hierbei entwickelt. Eine obgleich nicht vollkommen genaue Trennung des Zuckers vom Gummi wird mittelst Weingeist bewerkstelligt, in welchem sich nur der erstere löst.

Um die wesentlichsten Bestandtheile des Mehles, den Kleber und die Stärke, auf eine möglichst einfache Art zu bestimmen, digerirt man eine gewogene Probe mit Ammoniak haltigem Wasser, in welchem sich der Kleber, der Zucker und das Gummi auflöst; hat man durch wiederholte Digestion alle löslichen Substanzen extrahirt, so bleibt die Stärke mit den Hülsepartikelchen ungelöst zurück, sie wird getrocknet und gewogen. Die ammoniakalische Lösung wird ebenfalls zur Trockene verdampft gewogen, dann mit kaltem Wasser extrahirt, um Zucker und Gummi zu entfernen, dann neuerdings getrocknet und das Gewicht des Rückstandes bestimmt, es gibt die Menge des Klebers, und zieht man es von der ersten Wägung ab, so erfährt man aus der Differenz die Menge des Zuckers und Gummi's.

Bei solchen quantitativen Bestimmungen ist es aber unerlässlich, vollkommenes trockenes Mehl der Analyse zu unterwerfen, denn sonst verliert man jeden Anhaltspunkt für die Beurtheilung der gefundenen Resultate. Die Stärke ist nämlich eine sehr hygroskopische Substanz, sie enthält in feuchter Luft aufhozwahrt 35% Wasser, und hält selbst in trockener Luft bei 20° Wärme noch 18% zurück; von diesem gibt sie im luftleeren Raume nur 9% an concentrirte Schwefelsäure ab, der Rest des Wassers lässt sich erst bei einer Temperatur von 185° vollkommen entfernen.

Es liegt auf der Hand, dass bei der Analyse eines und desselben Mehles sehr variable Zahlenverhältnisse erhalten werden, wenn es nicht im vollkommenen trockenen Zustande analysirt würde. Der Wassergehalt des Mehles kann bis 25 Procente betragen. Ein Umstand, der bei Beurtheilung der Nahrungsfähigkeit sehr zu beachten ist, und den die Mehlverschleisser, welche nicht nach dem Masse, sondern nach dem Gewichte ihre Waare abgeben, wohl zu bemerken verstehen. Nicht in feuchten dämpfen Gewölbern, sondern an luftigen Orten soll das Mehl vorrätzig gehalten werden. Feuchtes Mehl unterliegt leicht der Verderbniss. Man erkennt dasselbe daran, dass es beim Zusammendrücken in der Hand sich zu Klümpchen ballt, die nicht, wie es beim trockenen Mehl der Fall ist, bei ungleichem Druck zerstieben. Gutes Mehl soll nicht viel über 10% Wasser enthalten.

Das Mehl wird häufig aus gewissnächtiger Absicht theils mit Mineral- theils mit organischen Substanzen verfälscht.

Die mineralischen Zusätze sind meist kohlensaure oder schwefelsaure alkalische Erden und Sand, namentlich Kreide oder Gyps, seltener Schwefspath, Knochenasche u. dgl. Man erkennt diese in Wasser schwer oder unlöslichen Zusätze am einfachsten auf die Weise, dass man eine Probe des Mehles mit einer grösseren Wassermenge kocht, es scheidet sich ein anorganischer Bodensatz ab, der nach den Regeln der qualitativen Analyse (vergl. §. 34) weiter zu prüfen ist. Bezüglich der einzelnen Stoffe möge bemerkt werden, dass der Gyps schon aus dem Grunde eine

nicht so seltene Beimengung des Mehles ist, weil man häufig auf denselben Mühlen Gyps und Korn zu mahlen pflegt. Kocht man den in Wasser ungelösten Rückstand für sich mit Wasser, so geht ein Theil des Gypses in Lösung, und man erhält in dieser sowohl auf Zusatz von Chlorbaryum als von Oxalsäure einen Niederschlag. Die Krüde verräth sich durch das Aufbrausen, welches nach Zusatz von Salzsäure stattfindet; der Sand kann von weichen Mühlensteinen mehr zufällig, aber eben so gut absichtlich beigemischt sein; er bleibt in allen Lösungsmitteln ungelöst zurück und gibt sich durch seine Rauigkeit zu erkennen,

Hätte sich beim Aufschlemmen des Mehls im Wasser kein Bodensatz abgeschieden, und sollte demungeachtet nach anorganischen Beimengungen gesucht werden, so müsste man eine Probe des verdächtigen Mehles im Platintiegel verkohlen, die Kohle zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausziehen, und endlich veräschern. In der wässerigen Lösung findet man die alkalischen Salze, in der salpetersauren Lösung kann neben der phosphorsauren Kalk- und Bittererde des Mehles auch der Kalk enthalten sein, der von etwa beigemischter Kreide stammt; in der Asche sind die zugesetzten schwefelsauren alkalischen Erden, man kocht sie mit kohlen saurem Natron aus, um lösliche Verbindungen zu erhalten und prüft den aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen kohlen sauren Kalk oder Baryt auf bekannte Weise.

Unter den mineralischen Zusätzen des Mehles trifft man zuweilen auch kohlen saure Alkalien, um das Steigen des Teiges zu begünstigen, dann Alaun, um dem Backwerk, namentlich dem Brode, ein schöneres Aussehen zu geben. Kocht man das Mehl mit Wasser aus, so nimmt dieses bei Gegenwart von Soda oder Potasche eine alkalische Reaction und einen laugenhaften Geschmack an, braust nach dem Zusatz von Säuren und hinterlässt nach dem Verdampfen eine alkalische Salzmasse. War Alaun zugegen, so erzeugt Ammoniak in dem abfiltrirten Wasser einen weissen Niederschlag von Thonerde, und Chlorbaryum fällt aus der wässerigen Lösung schwefelsauren Baryt. Das Wasser schmeckt zusammenziehend, schrumpfend und gibt beim Verdunsten octaëdrische Alaunkrystalle.

Schädliche Metalle entdeckt man ebenfalls im Bodensatz beim Auskochen des Mehles mit Wasser, der Gang der Analyse ist §. 36 vorgezeichnet.

Ungleich schwerer und in mehreren Fällen unmöglich ist es, die organischen Verfälschungen des Mehles durch chemische Reagentien nachzuweisen, denn entweder sind ihre chemischen Eigenschaften nicht eruir, oder sie unterscheiden sich von jenen der normalen Bestandtheile des Mehles nicht.

Die meisten absichtlichen Verfälschungen des Mehles der Cerealien geschehen mit Kartoffelstärke, mit Maismehl, mit Buchweizen oder Leinsamen mehl.

Die Verfälschung mit Kartoffelstärke ist bei weitem die häufigste. Man hat mehrere Methoden empfohlen, durch welche sie bestimmt nachgewiesen werden könne. Die Kartoffelstärke charakterisirt sich durch eine deutlich erkennbare schalige Structur und durch den nahe an dem einen Ende der Längsachse des Kugelchens liegenden Nabel fleck. Die Stärke der Cerealien ist viel kleiner und zeigt diese Eigen thümlichkeiten im Baue nicht. Eine sehr aufmerksame mikroskopische Untersuchung ist also allein schon ausreichend, um diese Verfälschung auszumitteln. Da sie aber größere Gewandtheit in mikroskopischen Beobachtungen und kostspieligere Apparate voraussetzt, so ist sie nur von beschränkter praktischer Anwendbarkeit.

Man hat geglaubt, aus einem geringeren Klebergehalt des Mehles auf den Zusatz von Stärke schliessen zu können. Das Gewagte eines solchen Schlusses liegt

auf der Hand. Uebrigens wechselt der Klebergehalt der Cerealien ausserordentlich nach dem Standorte, der Pflege und der Jahreswitterung, er erhebt sich bisweilen auf 23% und sinkt bis auf 6% herab. Zudem ist der Kleber selbst eine Substanz von keineswegs sehr beständigen Eigenschaften, er enthält bald mehr, bald weniger in Alcohol löslichen Pflanzenleim, und zertheilt sich bei gewissen Beimengungen so, dass dessen mechanische Isolirung gar nicht ausführbar wird.

Ganz werthlos ist auch der Vorschlag, aus den Producten der trockenen Destillation auf die Beimengungen des Mehles zu schliessen, da die Stärke ein saures, die Eiweisskörper ein alkalisches Destillat geben, so hat man geglaubt, aus jenem auf die Beimengung von Stärke, aus diesem auf eine Fälschung mit Bohnen- oder Erbsenmehl schliessen zu können, indem man annahm, dass das Mehl der Cerealien bei der trockenen Destillation eine neutrale Flüssigkeit liefere, was aber nicht constant der Fall ist, weil eben das Verhältniss der Stärke zum Kleber sehr wechselt.

Nach einem anderen Verfahren sucht man die Kartoffelstärke im Mehl dadurch nachzuweisen, dass man eine Probe desselben im Mörser mit Wasser abreibt und dann filtrirt. Dabei werden die Stärkekörnchen so zerquetscht, dass viele derselben durchs Filter gehen und es erzeugt daher im Filtrate Jodtinctur, bei Gegenwart der Kartoffelstärke eine blaue Färbung, die Stärkekörnchen der Cerealien dagegen erleiden durch das Zerreiben keine Veränderung, und Jodtinctur färbt das von echtem Mehl abfiltrirte Wasser entweder gar nicht oder nur schwach weinroth. Da aber diese Unterscheidungsmethode bloss auf der leichteren Zertheilbarkeit der Kartoffelstärke beruht, und das hierzu nöthige mechanische Moment durch die Handhabung des Pistills sich nicht so sicher beschränken lässt, dass nicht auch zuweilen die Getreidestärke zertheilt werden könnte, so kann dasselbe immer nur zweifelhafte Resultate geben. Stärker abgeriebenes reines Mehl kann man für gefälschtes und dieses bei nicht genügender Zerquetschung für echtes halten, um so eher, als die kleineren Stärkekörnchen überhaupt durchs Filter gehen.

Nach einem anderen ziemlich zuverlässigen Verfahren lassen sich die verschiedenen Stärkekörner durch ihr Verhalten zu Wasser, das 1½ bis 2 Procent Aetkali enthält, unterscheiden. Gibt man in ein Uhrglas einige Stäubchen des verdächtigen Mehles und rührt man dieses mit wenigen Tropfen der verdünnten Kalilösung an, so schwellen die Körnchen der Kartoffelstärke an und dehnen sich zu grossen durchscheinenden Plaques aus, beim Befeuchten mit etwas Jodwasser werden sie durch eine Lupe von 20facher Vergrösserung schon deutlich sichtbar. Die Stärkekörnchen der Cerealien erleiden durch die so verdünnte Kalilauge keine Veränderung. In einem konischen Gefässe setzt sich die Kartoffelstärke vor der Stärke der Cerealien ab, sie wird also in der untersten Schichte am leichtesten aufgefunden.

Wurde Roggen- oder Weizenmehl mit dem Mehl von Kukuruz (Mais) oder Buchweizen verfälscht, so erhält man beim Auskneten einer Probe im Wasser aufgeschlammte Stärkekörnchen von eigenthümlicher polyëdrischer Form, die von den hornartigen Eiweisskörpern, in welchen sie eingebettet waren, ihre Gestalt erhielten; lässt man das Wasser, in dem die Stärke aufgeschlammmt ist, in einem konischen Gefässe absetzen, so nehmen die Stärkekörnchen des Fälschungsmittels die unteren Schichten ein. Maismehl färbt sich überdiess mit verdünnter Kalilauge gelb. In den anderen Mehlartern fehlt ein gelbes Pigment.

Beigemengtes Leinsamenmehl gibt bei der Digestion mit Wasser eine grössere Menge Schleim ab, man erhält daher durch basisch-essigsäures Bleioxyd eine reichliche Fällung, und Zusatz von Borax erzeugt im Wasser eine dicke, je nach der

Menge des Schleims fast feste Gallerte. Unter dem Mikroskop sieht man nach der Digestion einer Probe des verdächtigen Mehls mit verdünnter Kalilauge (von 14% Kaligehalt) kleine regelmässige, roth gefärbte Fragmente, welche von der Umhüllung des Kernes herrühren. Zieht man das gefälschte Product mit Aether aus und behandelt man den Rückstand der verdunsteten ätherischen Lösung mit concentrirter rauchender Salpetersäure, so wird er fest und färbt sich schön roth. Das Oel des Roggens zeigt diese Erscheinung nicht. Alle diese Reactionen zusammengenommen sind allerdings genügend, eine geschehene Verfälschung mit Leinsamenmehl höchst wahrscheinlich zu machen, vereinzelt beweisen sie aber wenig.

Um eine Beimengung von Hülsenfrüchtenmehl zu entdecken, hat man gleichfalls verschiedene Mittel in Vorschlag gebracht. Das Zellgewebe der Leguminosen widersteht mehr den mechanischen Einwirkungen als das der Cerealien, man trifft daher in dem Mehl der Hülsenfrüchte Fragmente von Zellen, welche mit einer Stärkern Lupe deutlich gesehen werden können, während das Mehl der Gramineen solche Bruchstücke nicht wahrnehmen lässt. Deutlicher noch wird diese Wahrnehmung, wenn man eine Probe Mehl auf den Objectträger einer Lupe bringt und sie dann mit Kalilösung, welche in 100 Theilen Wasser 13 Procente Kali enthält, anreibt. Korn- und Weizenmehl bilden eine gummige Masse, in der keine Bruchstücke wahrgenommen werden, das Mehl der Leguminosen euthält deren in grösserer Menge. Behufs der leichteren Auffindung ist es auch hierbei vortheilhaft, eine Probe Mehl in einem konischen Gefässe mit Wasser aufzuschlemmen und die zuerst gebildete Schichte des Bodensatzes zur Untersuchung zu verwenden.

Nach dem bisher Angeführten sieht man wohl von selbst, dass die Gegenwart von Zellenfragmenten kein Beweis für eine Fälschung mit dem Mehle der Leguminosensamen sein könne, denn auch das Buchweizen-, Mais- und Leinsamenmehl enthält Zellenüberreste, und das Mehl der Cerealien kann gleichfalls nicht zerriebene Zellen enthalten.

Man hat wegen dieser Zweideutigkeit in den Resultaten der mikroskopischen Prüfung auch noch chemische Beweismittel gesucht und sie in den Eigenschaften des Legumins zu finden geglaubt. Das Legumin löst sich in Wasser auf und lässt sich aus dieser Lösung durch Essigsäure fällen. Ein Niederschlag also, der durch Essigsäure in einem Wasser entsteht, welches mit Mehl abgerieben und dann filtrirt wurde, sollte ein Beweis für die Gegenwart des Legumins sein. Aber auch das Mehl der Cerealien enthält, wengleich geringe, Mengen einer in Wasser löslichen, eiweissartigen, durch Essigsäure fällbaren Substanz und selbst der Kleber kann sich in Wasser sehr fein vertheilen und dann durch Essig fällen lassen, wenn er seines Fettes beraubt oder sehr fettreich ist, denn es scheint, dass von einem bestimmten Fettgehalte der Kleber seine Eigenschaft erlange, zusammenhängende Massen zu bilden und dass ein Ueberschuss, so wie ein Mangel an Fett den Kleber hindert, einen innigeren Zusammenhang zu gewinnen, in welchen Fällen er also in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Es kann daher auch die chemische Analyse keinen sicheren Beweis für die Gegenwart von Leguminosenmehl liefern, und nur aus dem Geschmack und den Eigenschaften des Brotes und der anderen Speisen lässt sich die Wahrscheinlichkeit derartiger Zusätze vermuthen.

Nach einem anderen Verfahren soll man einen reinen Porzellantiegel an seinen Wänden mit der Vorsicht mit dem verdächtigen Mehl bestreuen, dass nichts davon auf den Boden des Tiegels gelange. Man lässt darauf einige Tropfen rauchender Salpetersäure auf den Tiegelboden fallen und erwärmt gelinde, bis die Säure verdampft ist; man gibt dann ganz auf gleiche Weise Ammoniak in den Tiegel und erwärmt

abemals. Das Mehl färbt sich durch die salpetersauren Dämpfe vom Boden gegen die Mündung des Tiegels zu gelb, die Ammoniakdämpfe erzeugen darauf im reinen Weizen- oder Roggenmehl bloss eine etwas dunklere Nuance von gelb, im Bohnen- oder Wickenmehl dagegen eine lebhaft rothe Farbe, die in einem Gemenge beider punctweise in der gelbgefärbten Masse eingetragen ist und wenn nicht schon mit blossem Auge, wenigstens mit der Lupe erkannt wird. — Diese Reaction ist ein allgemeines Erkennungsmittel für die Eiweisskörper, und verdankt ihren Ursprung der Bildung der Xanthoproteinsäure, welche mit den Alkalien tiefgelb gefärbte Verbindungen bildet. Insoferne hat auch sie nur einen bedingten Werth, indem es scheint, dass die Eiweisssubstanz der Leguminosen rascher Xanthoproteinsäure bildet, als die der Cerealien.

Endlich benützt man auch Eisenvitriollösung zur Entdeckung von Bohnenmehl, sie färbt einen Aufguss von reinem Mehl gelblich, mit Bohnen gefälschtes Mehl aber boutheilengrün.

Eine Methode endlich, um Mehlverfälschungen zu entdecken, besteht in der Aschenbestimmung des Mehles. Anhaltspuncte hierzu liefert die Erfahrung, dass Weizenmehl durchschnittlich 0.8, Roggenmehl 1.0, Bohnen- und Erbsenmehl 1.3, Leimkuchen 10 pCt. Asche liefert. Aber nicht bloss die Quantität der Asche, auch die Qualität soll dazu benützt werden. Man hat einen Werth darauf gelegt, in der Asche nachzuweisen, ob die phosphorsauren Salze zwei- oder dreibasisch sind, aber es ist ein arger Missgriff, hieraus die Fälschung ableiten zu wollen, denn die Constitution der phosphorsauren Salze einer Asche ist durch die Einäscherung und nicht in der Natur bedingt, mithin etwas ganz Zufälliges. Eher liesse sich aus dem Vorkommen der Schwefelsäure in der Asche ein Schluss auf beigemengte Mehlsorten, insbesondere von Leguminosen ziehen, denn diese Säure fehlt in der Asche der Cerealien fast gänzlich oder ist nur in sehr geringer Menge vorhanden, während sie in der Leguminosenasche 2 — 5 Procente beträgt.

Endlich möge noch erwähnt werden, dass das Mehl sogar mit feinen Sägespänen verfälscht worden ist; kocht man eine Probe mit verdünnter Kalilauge, so scheiden sich die Sägespäne unlöslich ab, während die normalen Bestandtheile in die Lösung übergehen.

Unreines oder verdorbenes Getreide liefert immer auch ein schlechtes Mehl. Dem Korn können verschiedene Unkrautsamen beigemischt sein, die beim Vermahlen in's Mehl übergehen. Es ist nicht möglich, dieselben auf chemischem Wege nachzuweisen, nur der Samen des Taumelloches (*Lolium temulentum*) gibt an Weingeist ein dunkelgrünes Harz ab, das zusammenziehend schmeckt und Brechreiz erzeugt. Reines Weizenmehl gibt allerdings auch eine harzige Substanz an Alcohol ab, aber ihr Geschmack ist süsslich, nicht unangenehm, und der Alcohol färbt sich um so weniger, je reiner das Mehl ist; enthält es indessen mehr weniger Pericarpium, so nimmt er gleichfalls eine dunklere Färbung an. Der ganze Versuch gibt daher nur zweideutige Resultate. Der dem Mehl beigemengte Samen von *Melampyrum arvense* ertheilt dem daraus gebackenen Brot eine röthlich-violette Färbung, und der Same von *Agrostemma githago* (Raden) färbt das Brot bläulich und ertheilt ihm einen scharfen, bitteren Geschmack.

B r o t.

Die Güte des Brotes hängt ausser von der richtigen Behandlung vorzugsweise von der Qualität des dazu verwendeten Mehles ab. Die Bestandtheile des Mehles, welche bei der Brotbereitung die Hauptrolle spielen, sind der Kleber, die Stärke, der Zucker. Je nach den quantitativen Verhältnissen dieser Bestandtheile erlangt das daraus bereite Brot, abgesehen von den verschiedenen Zusätzen, eine besondere Qualität. Uebrigens wird durch den in seinen chemischen Details noch wenig bekannten Process des Brotbackens in den relativen Mengenverhältnissen der Mehl- und Brobestandtheile ein wesentlicher Unterschied herbeigeführt. Der Klebergehalt bleibt gewöhnlich ziemlich unverändert, dagegen nimmt der Stärkegehalt bedeutend ab und die Menge des Gummis, so wie auch des Zuckers zu. Ein Theil des letztern wird aber während der Gährung in Alcohol und Kohlensäure zersetzt. Der Kleber bildet vermöge seiner Zähigkeit gleichsam das Skelett des Brotes und bedingt nebst den von der Wärme ausgedehnten Gasarten (Kohlensäure vorzüglich und Wasserdampf) die lockere Beschaffenheit des Brotes.

Das Brot kann ebenfalls, wie das Mehl, auf mannigfache Art verunreinigt oder verfälscht werden. Enthielt das Korn viel Unkraut, so erhält das daraus bereite Gebäck eine fehlerhafte Beschaffenheit bezüglich des Geschmacks, Geruchs, der Farbe, Consistenz, dem Feuchtigkeitsgrade u. dgl. Auf chemischem Wege lässt sich die Art der Beimengung nicht eruiren.

Die absichtlichen Zusätze von Bohnen- oder Erbsen-, Wicken-, Leinsamenmehl, Kartoffelstärke sind gleichfalls im Brote noch schwerer nachzuweisen, wie im Mehle selbst, die Untersuchung wird übrigens auf dieselbe Art geführt. Das Leguminosenmehl gibt dem Brote eine grössere Schwere und Härte. Da dessen eiweissartige Substanz beim Backen nicht zerstört wird, so lässt sie sich durch Salpetersäure und Ammoniak auch noch im Brote nachweisen. Man muss zu dem Behufe das verdächtige Brot gut mit Wasser abkneten, dann durch ein Seidenzeug filtriren und das Filtrat absetzen lassen, die wässerige Schichte wird vom gebildeten Bodensatz abgehoben, bis zum Syrup eingedampft und darauf nach dem Erkalten mit Alcohol von 40° digerirt die alcoholische Flüssigkeit verdampft man in einer engen Schale, und gegen das Ende der Evaporation suche man die dick gewordene Flüssigkeit durch passende Bewegungen der Schale an den Wänden auszubreiten. Ist diess gelungen, so lässt man erkalten und wäscht den Rückstand mit Aether, um alles Fett zu entfernen, endlich prüft man denselben mit rauchender Salpetersäure und darauf mit Ammoniak auf die Weise, wie beim Mehl angegeben wurde. Bei Gegenwart von Bohnen- oder Wickenmehl nimmt der geprüfte Rückstand streifenweise, wenn er aus Weizenbrot erhalten wurde, eine rosen- bis purpurrothe, wenn er aus Roggenbrot bestand, eine ziegelrothe Färbung an. (Donny.)

Das Kartoffelmehl macht das Brot weniger elastisch, weich, feuchter, und begünstigt das Schimmeln. Durch das Mikroskop lassen sich auch noch im Brote die grösseren Körnchen der Kartoffelstärke, jedoch nicht mehr so leicht wie im Mehl, erkennen, weil auch die Stärke des Roggens sich ausgedehnt und dadurch grössere Durchmesser erlangt hat.

Die Verfälschungen des Brotes mit anorganischen Substanzen werden ebenso nachgewiesen, wie die ähnlichen Verfälschungen des Mehles. Man kann das Brot in einer gläsernen Reibschale gut mit Wasser zu einem dünnen Brei abreiben und in einem

Spitzglase das Gemenge sich absetzen lassen. Die unlöslichen anorganischen Beimengungen nehmen im Bodensatze wegen ihres grösseren specifischen Gewichtes den untersten Raum ein, die löslichen finden sich im abfiltrirten Wasser.

Als die häufigsten derartigen Zusätze mögen genannt werden: kohlen-saure Alkalien, um dem Brote eine porösere Beschaffenheit zu geben, zugleich auch um die Feuchtigkeit besser zurückzuhalten und dadurch dem Brote ein grösseres Gewicht zu verschaffen, kohlen-saure Magnesia aus ähnlichen Gründen, auch um dem stark sauren Brote die Säure zu nehmen. Durch Alaun und Kupfervitriol bezweckt man dem Brote ein besseres Aussehen zu geben, der Kupfervitriol soll auch die Verarbeitheit eines schlechteren oder gemischten Mehles begünstigen und die Anwendung einer grösseren Wassermenge gestatten. Zinkvitriol gibt dem Brote eine schönere weisse Farbe. Bleiweiss soll das Gewicht vermehren. In Staaten, wo die medicinische Polizei nur halbwegs gehandhabt wird, können wohl kaum derlei gesundheitsschädliche Zusätze vorkommen.

Da indess die Landleute das Korn häufig vor der Verderbniss bei der Aussaat dadurch zu schützen suchen, dass sie dasselbe mit Kupfervitriollösung, mit Arsenik u. dgl. Auflösungen von Giften benetzen, so ist es wohl möglich, dass solches Korn, wenn es zu Mehl vermahlen wird, sehr gesundheitsschädliche Wirkungen erlangt.

Eine andere Quelle, wodurch das Brot mit giftigen Metallen verunreinigt werden kann, kann aus dem zum Backen verwendeten Feuerungsmaterial entspringen, wenn nämlich dazu altes, mit Metallfarben angestrichenes Holz verbraucht wird.

Als Surrogate kommen bei der Brotherbeitung noch in Anwendung: Die Queckenwurzel, die Kohl-, Runkel- und Stoppelrübe, Eicheln, Kürbiskerne. Sie alle verringern die Nahrungskraft des Brotes, ohne gesundheitsschädlich zu sein. Auf chemischem Wege lassen sich diese Zusätze nicht zuverlässig nachweisen.

S t ä r k e a r t e n .

Man unterscheidet im gewöhnlichen Leben die Stärke, wie sie aus verschiedenen Pflanzen gewonnen wird, mit verschiedenen Namen: als Kartoffelstärke, Weizenstärke, Pfeilwurzelmehl (Arrow-root) und Sago. In Beziehung auf die chemische Zusammensetzung und das chemische Verhalten bieten diese Stärkemehlarten keinen Unterschied dar, sie können daher auch nicht von einander durch chemische Mittel unterschieden werden. Dagegen zeigen sie in Beziehung auf ihren Bau oder auf die bei der Darstellung erhaltenen Formen und physikalischen Eigenschaften bemerkenswerthe Unterschiede. Insbesondere ist die Grösse der Stärkekörner je nach ihrem Ursprung aus den verschiedenen Pflanzen sehr verschieden, wiewohl nicht unbeachtet bleiben darf, dass auch die Körner in demselben Organe derselben Pflanze sehr ungleich sind. Nach Payen's Untersuchungen muss man, um den Längenraum einer Linie auszufüllen, folgende Zahlen von Stärkekörnern neben einander legen: von

Kartoffelstärke	13 — 18	}	Körner.
Arrow-root	18		
Sago des Handels	36		
der Stärke der Saubohnen	27		
— — — Linsen	60		
— — — Weissen Bohnen	50		
— — — Erbsen	50		

von der Stärke des weissen Weizen	55	} Körner.
— — — — — Mais	83	
— — — — — Hirse	250	

Die Stärkekörnchen haben eine zwiebelartige Structur und zeigen concentrische Ringe, die in einem Punkte, dem Nabelflecke, zusammenlaufen. Nur die Kartoffelstärke zeigt diese Structur deutlich, bei den anderen Stärkearten sind meist nur Rudimente davon wahrzunehmen.

Die Form der Körnchen ist im allgemeinen eine rundliche, knollenartige, oft ovale oder abgeplattete. Bei den Hülsenfrüchten zeigen sie starke Einbiegungen, während bei dem Weizen die Körner mehr eine linsenförmige Gestalt besitzen. Sind sehr viele Körnchen in einer Zelle eingeschlossen, so platten sie sich durch den gegenseitigen Druck zu Vielecken aus, so z. B. bei dem Mais, wo die Körnchen nach aussen so dicht in den Zellen liegen, dass das Ganze wie eine hornartige Masse erscheint.

Die Eigenschaften der Stärke hängen aufs innigste mit der Structur der Körner zusammen. Die äussere Schichte — die Hülle — widersteht den äusseren Einflüssen; insbesondere dem des Wassers, viel stärker als die inneren Schichten; zerquetscht man die Hülle der Stärke, indem man sie zwischen zwei Glasplatten zusammendrückt, so sieht man nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser die inneren Schichten zergehen, während die zerrissene Hülle bleibt. Gleiches findet beim Abreiben der Stärke mit Wasser statt. Es ist bereits früher angeführt worden, dass die Stärke eine sehr hygroskopische Substanz ist und bis 35 Procent Feuchtigkeit enthalten kann. Wird solche Stärke auf 150° erwärmt, so rinnen die Körner zu einer gallertartigen Masse — Kleister — zusammen. Das Gleiche findet statt, wenn man Stärke überhaupt mit Wasser bis zum Siedepunct des letzteren unter fleissigem Umrühren erhitzt. Man erhält eine dicke, schleimige Flüssigkeit, die je nach der angewandten Wassermenge entweder nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt, oder flüssig bleibt, aber ihr schleimiges Aussehen, das sie beim Beginn der Kleisterbildung erhalten hat, nach Vollendung des Processes verliert. Hierbei fand eine Zerreissung der Hülle und ein Zergehen des Inhaltes statt.

Das Stärkemehl der Pfeilwurzel ist blendend weiss und wird aus verschiedenen Pflanzen der Familie der Scitamineen dargestellt, eine grössere Nahrhaftigkeit als den übrigen Stärkemehlorten kommt demselben nicht zu. Die verschiedenen Sorten, welche man im Handel trifft, zeichnen sich durch eine von einander abweichende Gestalt der Körner aus. In physikalischer Hinsicht ist das Arrowroot der Kartoffelstärke am ähnlichsten, die Körnchen glänzen perlmutterartig und sind nur wenig kleiner als die von Kartoffelstärke. Mit 90 Theilen Wasser gibt es einen schlüpfrigen flüssigen Kleister, während Kartoffelstärke mit der gleichen Wassermenge einen zusammenhängenden Kleister bildet. Diese entwickelt beim Anrühren mit Salzsäure den Geruch nach Ameisensäure, jenes nach Vicebohnen.

Der echte Sago wird aus dem Marke der Sagopaine gewonnen und erhält seine Gestalt dadurch, dass man das noch feuchte Satzmehl durch Metallsiebe quetscht und unmittelbar die durchgepressten Klümpchen auf heisse Kupferplatten fallen lässt, es verwandelt sich dadurch das Klümpchen in Kleister, der sogleich zu den rundlichen unregelmässigen, durchscheinenden Körnchen eintrocknet. Der meiste Sago wird auf ähnliche Art künstlich aus Kartoffelstärke dargestellt. Man unterscheidet weissen, rothen und grauen Sago. Die Farben hängen von dem mehr weniger sorgfältigen Auswaschen der abgesetzten Stärke, vielleicht auch von einer ungleich hohen Temperatur beim Austrocknen und die rothe Farbe von den Hüllen der Stärkekörner selbst ab. Sowohl die Lösung als die aufgequollenen Körner des Sago werden durch

Jod indigblau. Der echte Sago zergeht in heissen Flüssigkeiten nicht, sondern quillt nur an, so zwar, dass die einzelnen Körner getrennt bleiben, und durchsichtige Perlen von einer steifgallertartigen Consistenz bilden. Es hält schwer, dem Kartoffelsago dieselbe Härte wie dem ausländischen zu ertheilen, er hat immer mehr Neigung beim Kochen wie Kleister zu zergehen.

Aus allem bisher angeführten geht wohl deutlich hervor, dass sich die verschiedenen Stärkearten weniger durch chemische Hilfsmittel als nach ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden und erkennen lassen. Die Grösse der verschiedenen Stärkekörnchen und insbesondere die ovale, concentrisch-schalige Structur, so wie der Nabelfleck, charakterisiren die Kartoffelstärke so vollkommen, dass sie mit Leichtigkeit unter anderen Stärkekörnern entdeckt wird. Und sie allein ist es nur, mit welcher Verfälschungen der anderen, im Preise höher stehenden Sorten vorkommen können.

Beimengungen von Mehl zur Stärke erkennt man wohl am besten an der rosenrothen Färbung, welche eine Probe annimmt, die mit Wasser und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul bis zum Kochen erhitzt wird. Reine Stärke färbt sich nicht roth. Ein Klebergehalt der Stärke verräth sich auch durch die Schaumbildung, welche beim Kochen einer Probe mit einer grösseren Menge Wasser auftritt. Verfälschungen der Stärke mit Kreide, Gyps, weissem Thon u. dgl. bis zu 15 und selbst 20 Procent sind nicht so selten. Man erkennt sie leicht an dem grösseren Aschengehalte, der bei Einäscherung der reinen Stärke nicht ein $\frac{1}{2}$ Procent übersteigt. Erhitzt man eine Probe der verdächtigen Stärke unter öfterem Umrühren bis 100° , so wird sie in Wasser löslich, und lässt die Beimengungen als Rückstand, der nach den bereits bekannten analytischen Regeln geprüft wird.

Der künstliche rothe Sago wird mit Bolus gefärbt, eine eingäscherte Probe enthält dem entsprechend Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde.

Zuckerarten.

Die verschiedenen Zuckerarten unterscheiden sich nach ihrer Zusammensetzung von einander bloss durch einen ungleichen Gehalt an Wasser, das sie entweder in höherer Temperatur oder in ihren Verbindungen mit anderen Körpern abzugeben vermögen.

Der Rohrzucker, wegen seiner leichteren Krystallisirbarkeit auch krystallisirbarer Zucker genannt, findet sich in den Stammgebilden mehrerer Pflanzen, so im Saft des Ahorn-, Birken-, Palmen-, Nussbaum-, Mais- und Zuckerrohrstammes, ferner in den Runkelrüben und in den Knollen mancher Pflanzen. Der aus dem Zuckerrohr dargestellte Zucker kommt in verschiedenen Graden von Reinheit in den Handel. Das ganz unreine, aus dem versottene Saft zuerst gewonnene Krystallmehl führt den Namen Moscovade, Roh-, Puder- oder Kistenzucker, die daraus dargestellte reinste Sorte führt den Namen Raffinade, die aus den Syrupen noch weiter gewonnenen Sorten heissen nach abnehmender Reinheit Melis-, Lumpen-, Farin- oder Kochzucker. Der Rohrzucker wird durch Säuren leicht verändert, er geht in Traubenzucker über. In sauren Pflanzensäften findet man daher nie Rohrzucker, sondern entweder eine noch krystallisirbare Zuckerart, den sogenannten Krümmel- oder Traubenzucker, oder nicht krystallisirbaren, Frucht- oder Schleimzucker; alle diese Arten sind durch

einen grösseren Wassergehalt von dem Rohrzucker unterschieden. Der Frucht- und noch mehr der Schleimzucker ist mit anderen Pflanzenstoffen, insbesondere mit Gummi und Extractivstoffen und verschiedenen Salzen verunreinigt.

Der Milchzucker findet sich nur in der Milch, hat mit dem Traubenzucker dieselbe Zusammensetzung gemein, löst sich sehr langsam in Wasser, von dem er bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile erfordert, in Alcohol ist er unlöslich, verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Traubenzucker, Salpetersäure bildet aus ihm Schleimsäure, er geht nur sehr langsam in die geistige Gährung über, und erfordert davon mehr als die doppelte Hefenmenge, welche für den gewöhnlichen Zucker zur Einleitung der Gährung nöthig ist.

Der Stärkezucker ist nur Kunstproduct, und wird aus dem Stärkemehl durch Behandlung mit Säuren oder durch den Röstungsprocess dargestellt. Er ist in stärkerem Weingeist unlöslich, färbt sich mit Jod roth-violett, und reducirt eine alkalische Kupferlösung beim Erwärmen.

Die verschiedenen Zuckerarten lassen sich von einander durch folgende Reactionen unterscheiden: 1. Versetzt man eine Zuckerlösung mit Alkali und darauf tropfenweise mit schwefelsaurem Kupferoxyd so lange, als noch der entstandene Niederschlag sich wieder löst, so erleidet der Rohrzucker keine Veränderung, man mag das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen lassen oder auch kochen, erst nach längerer Zeit bemerkt man, dass sich ein grün-gelber oder gelber Niederschlag abscheidet. War aber der Rohrzucker längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt die Reduction des Kupferoxyds so leicht ein wie beim Traubenzucker. Der Frucht- und Traubenzucker, so wie auch der Milchzucker, scheiden besonders beim Erwärmen rasch ein gelbrothes Pulver ab. Das Gleiche bewirkt der Stärkezucker.

Rohrzucker schwärzt sich sehr rasch beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, Traubenzucker erfährt keine sichtbare Veränderung. Alkalien zerlegen den Traubenzucker unter stark brauner Färbung, während sie den Rohrzucker nicht merklich verändern, selbst dann nicht, wenn man die Flüssigkeit kocht.

Der Milchzucker unterscheidet sich von allen anderen Arten dadurch, dass er, mit Salpetersäure oxydirt, nicht Zuckersäure, sondern Schleimsäure liefert.

Die Syrupe, welche aus den verschiedenen Zuckerarten bereitet werden, oder als Nebenproducte abfallen, zeigen die Reactionen ihrer Muttersubstanz.

Der Zucker kann, besonders in neuerer Zeit, wo man die kostspielige Knochenkohle bei der Raffinirung so viel wie möglich entbehrlich zu machen sucht, fremdartige und gesundheitsschädliche Beimengungen erhalten, auch aus gewinnsüchtiger Absicht verfälscht werden.

Die Verfälschungen des Rohrzuckers mit Traubenzucker, von dem $2\frac{1}{2}$ mal so viel nöthig ist, um demselben Volumen Wasser die gleiche Süßigkeit zu theilen, wird am verlässlichsten durch die Reaction mit Kali und mit schwefelsaurem Kupferoxyd entdeckt. Eine Trennung beider lässt sich dadurch versuchen, dass man die Zuckerlösung mit Kochsalz versetzt; der Traubenzucker krystallisirt mit diesem verbunden in grossen Doppelpyramiden heraus, der Rohrzucker bildet dagegen mit Kochsalz eine schwer krystallisirbare, an der Luft zerfliessende Verbindung.

Die Verfälschung des Rohrzuckers mit Stärkezucker ist nur bei den schlechteren Sorten möglich. Der Niederschlag, welcher entsteht wenn eine gesättigte, wässrige Lösung des verdächtigen Zuckers in sehr concentrirten Alcohol gegossen wird,

färbt Jod violettroth, und reducirt beim Erwärmen Kupfersalz. Meist ist noch unveränderte Stärke dem Fälschungsmittel beigemengt, sie blieb bei der Behandlung des zu prüfenden Zuckers mit Wasser ungelöst, lässt sich aber in kochendem Wasser lösen und daraus mit Jodtinctur und Zusatz von wenig Chlorcalciumlösung mit tief blauer Farbe fällen. Hierdurch wird die vorgenommene Fälschung unzweifelhaft erwiesen. Die Reaction mit Kupfersalz ist für sich allein nicht entscheidend.

Verunreinigt kann der Zucker bei der Raffinirung werden:

1. Mit Kalk oder Gyps. Jener geht in die wässrige Lösung und kann darauf durch Kleesäure gefällt werden, dieser bleibt grösstentheils ungelöst, man erkennt ihn auf bereits wiederholt angegebene Weise.

2. Mit schweren Metalloxyden, namentlich mit Blei, theils aus bleihaltenden Gefässen (wenn die Hutfornen einen Bleihaltigen Anstrich haben), theils von der Raffinirung mittelst basisch-essigsäurem Bleioxyd; da in jüngerer Zeit auch das schwefelsaure Zinnoxid bei der Zuckerfabrikation empfohlen wird, so liegt auch die Möglichkeit vor, dass der Zucker sinnbältig werde. Man entdeckt die beigemengten Metalle am besten dadurch, dass man eine Probe verkohlt, und die Kohle, wenn man nach Blei sucht, mit Salpetersäure, wenn man nach Zinn sucht, mit Königswasser auszieht, und die erhaltenen Lösungen nach den bei den entsprechenden Metallen angegebenen Weisen prüft.

Auch Zink und Thonerde kann in den Zucker kommen. Ihre Entdeckung unterliegt keinen Schwierigkeiten. Hat man die vorgenannten Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt, so gibt die davon abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt wurde, mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, der nach §. 36 weiter zu prüfen ist.

3. Mit salpetersauren Salzen, besonders mancher Rübenzucker. Solcher Zucker verpufft auf glühenden Kohlen.

Der raffinirte Zucker könnte mittelst Smalte seine ins bläuliche nuancirnde Farbe erhalten haben. Ein so verunreinigter Zucker lässt beim Auflösen in Wasser einen blauen Bodensatz zurück, der bei weiterer Prüfung sich als eine Kobaltverbindung zu erkennen gibt.

Der Rohrzuckersyrup wird häufig mit andern Syrupabfällen versetzt. Man entdeckt die fremden Zuckerarten durch ihre oben angegebenen Reagentien. Der Stärkesyrup, welcher am häufigsten als Fälschungsmittel dient, hat wenig Süsigkeit und enthält nicht selten Schwefelsäure oder Gyps. Chlorbaryum gibt in der wässrigen Lösung in solchen Fällen einen Niederschlag.

H o n i g.

Der Honig besteht aus 3 verschiedenen Zuckerarten, aus einer nicht näher bekannten freien Säure, aus Schleim, etwas Wachs, Mannastoff und Kalksalzen. Man unterscheidet Jungfernhonig, der bei gelinder Wärme von selbst aus den Waben fliesst, und den gemeinen Honig, der durch Auspressen der Waben gewonnen wird. In Wasser ist der Honig vollkommen löslich, Weingeist nimmt aus dem Honig eine braune, klebrige Masse auf, und lässt den Traubenzucker grosstentheils zurück, wenn anders nicht ein grosser Ueberschuss von Weingeist genommen wurde.

Zuweilen nimmt der Honig einen widrig unangenehmen Geruch, und selbst ge-

sundheitsschädliche Eigenschaften an, wenn er von manchen Pflanzen, z. B. von *Ammannium ursinum*, *Azalea pontica*, *Melanthus major*, *Rhododendron ponticum*, den *Aconitum*-arten u. s. w. gesammelt wird.

Der Honig wird häufig mit Mehl oder Stärke, mit Wasser, mit Leim oder Tragantgummi vermischt. Das Wasser macht ihn dünnflüssig und vermindert sein specifisches Gewicht unter 1.425. Mehl oder Stärke machen den Honig beim Kochen so dick, dass er sich nicht coliren lässt, der Zusatz sammelt sich beim Vermischen des Honigs mit Wasser auf dem Boden des Gefäßes, und wird durch Jodtinctur leicht erkannt. Stärkesyrup und Möhrensaff lassen sich höchstens nach dem veränderten Geschmacke erkennen. Mit Tragant oder Leim verfälschter Honig ist nicht körnig, und die zur Syrupdicke gekochte Masse gerinnt nach einiger Zeit zu einer Gallerte, diese bleibt auch beim Auflösen des eingedickten Honigs in Weingeist zurück. Etwa aus den Gefäßen aufgenommene Metalle werden in dem durch Verkohlen einer Probe erhaltenen Rückstand aufgefunden.

Conditoreiwaaren und eingemachte Früchte.

Theils Unkenntniß der Zusammensetzung der Farbstoffe, theils gewissenlose Gewinnsucht veranlaßt sehr häufig Zuckerbäcker und Victualienhändler ihre Erzeugnisse mit giftigen Farben zu versehen. Beispiele von Vergiftungen in Folge des Genusses von gefärbten Zuckersachen oder anderen Esswaaren fehlen selbst in der neuesten Zeit nicht, wo doch die sanitätspolizeiliche Aufsicht diesen Gegenständen besonders zugewandt ist. Man hat zum Gelbfärben die verschiedenen Arten von Bleigelb, namentlich das Chromblei, das Auripigment und Realgar, das Gummigutt; zum Grünfärben die Kupferpräparate, insbesondere das arsenigsaure Kupferoxyd oder eine Mischung aus Indigo und chromsaurem Bleioxyd; zum Rothfärben Mennig und Zinnober; zum Blaufärben die arsenhaltende Smalte und Kupferoxydhydrat haltende Farben verwendet.

Man entdeckt diese Farbstoffe, wenn man den gefärbten Anstrich von seiner Unterlage abißt, und dann wenn man nach den anorganischen Stoffen sucht, die Masse zur Zerstörung der organischen Stoffe mit Salzsäure und chloresaurem Kali bei ganz gelinder Wärme digerirt, und nachdem alles freie Chlor entwichen ist, die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt. Die weitere Behandlung geschieht nach den §. 36 angegebenen Regeln. Hat man nicht Ursache auf Arsen Rücksicht zu nehmen, so kann man die Substanz verkohlen und die Kohle mit Salpetersäure ausziehen.

Bestand das Färbemittel aus Gummigutt, so digerire man die Masse in Wasser, man erhält eine gelbe Emulsion, die zur Trockenheit gebracht und mit Weingeist darauf behandelt, das Gummigutt an den Alcohol abgibt; setzt man der weingeistigen Lösung Wasser zu, so trübt sie sich durch Abscheidung eines lebhaft gelb gefärbten Niederschlages. Ammoniak färbt die Flüssigkeit roth; auch Kali löst das Gummigutt und scheidet es auf Zusatz einer Säure wieder ab.

Um die grüne Mischung von Indigo und Chromblei zu entdecken, wäscht man die Farbe von dem Gegenstande mittelst eines Pinsels und Wasser ab, es fällt das Chromblei zu Boden, während der Indigo in der Flüssigkeit einige Zeit suspendirt bleibt. Die blaue Farbe, welche nach Zusatz von Chlorwasser rasch verschwindet,

und beim Kochen mit wenig Salpetersäure in braungelb übergeht oder sich fast ganz entfärbt, geben den Indigo deutlich zu erkennen.

In den gefärbten Papieren findet man die Mineralfarben nach dem Veräschern von Proben in dem Aschenrückstände. Arsenhaltende Papiere digerirt man mit Salzsäure und chloresurem Kali, oder destillirt man mit Kochsalz und Schwefelsäure.

Bei eingemachten Früchten kommt sehr oft der strafbare Missbrauch vor, dass man durch Einlegen von Kupfer der Frucht seine schöne grüne Farbe zu geben sucht. Schön grün gefärbte, in Essigsäure eingemachte Früchte sind immer verdächtig. Man entdeckt die Färbung in einem Kupfersalze am einfachsten dadurch, dass man in die Früchte ein blankes Eisen steckt und 12—24 Stunden damit in Berührung lässt. Kapern, und überhaupt mehr trockene Früchte, feuchte man früher mit etwas salzsäurehaltigem Wasser an. Hat man auf diese Art keine Kupferflecken erhalten, so findet man wohl noch zuweilen Kupfer in solchen Früchten, wenn man sie veräschert und die Asche prüft, aber bei so geringen Spuren des entdeckten Giftes bleibt dem Zweifel Raum, ob diese Minima von Kupfer nicht während der Vegetation vom Boden aus in die Frucht gelangt seien.

T h e e.

Im Handel erscheinen zwei Hauptarten Thee: grüner und schwarzer, von beiden gibt es eine grosse Menge von Sorten, deren ungleiche Beschaffenheit im Geruch, Geschmack, Farbe, Form u. dgl. theils von ungleichen, klimatischen Einflüssen, unter welchen die Theepflanze gedeiht, theils von der ungleich weit fortgeschrittenen Entwicklung der Blätter und von der verschiedenen Einsammlungszeit, theils von der ungleichen Zubereitungsweise bedingt wird. Sowohl der grüne, als der schwarze Thee kann von den Blättern derselben Staude gesammelt sein. Der grüne Thee wird durch Welken der Blätter im Wasserdampf, darauffolgendes Rollen und Trocknen in heissen Pfannen erhalten; der schwarze Thee ist das Resultat der Röstung der Theeblätter in den eisernen Pfannen über freiem Feuer, die dabei angewendete Temperatur darf nicht höher steigen, als sie von den Händen des Arbeiters vertragen werden kann, der das Rollen und Kneten des Thees vornimmt. Schon während dem Rösten, noch mehr aber beim Kneten schwitzt ein dicklicher Saft aus, diesem Umstande verdankt der schwarze Thee seinen mildereren Geschmack und seine geringere, aufregende Wirkung auf das Nervensystem. Der grüne Thee hält von diesem Saft mehr zurück.

Der schwarze Thee enthält gegen 8, der grüne ungefähr 10% Wasser, die Aschenbestandtheile betragen in beiden Sorten 4.7—5.5%, sie enthalten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kalk, Kali, Eisenoxyd, Kieselerde. Die Gefäss- und Zellsubstanz beträgt bei den grünen Sorten 17—18, bei den schwarzen 27—28 Procent. Neben den allen Pflanzen gemeinsamen Stoffen: Wachs, Gummi, Harz, Blattgrün, sind als charakteristische Stoffe im Thee enthalten ein flüchtiges Oel, Gerbstoff und (Thein) Caffein.

Die Gerbsäure ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, färbt Eisensalze schwarz, und beträgt in den grünen Sorten 18, in den schwarzen 13—15 %.

Das flüchtige Oel verharzt leicht an der Luft, und hat den Geschmack des Thees. Die grünen Sorten enthalten ungefähr 1, die schwarzen $\frac{1}{2}$ %.

Das Caffein ist im Thee an die Gerbsäure gebunden, im heissen Wasser leicht

löslich, beträgt nie unter 6%. Neben dem Caffëin enthält der Thee noch eine eiweissartige Substanz, die durch die Gerbsäure unlöslich zurückgehalten wird.

Der Thee erleidet manche Zusätze und Verfälschungen. Schon die Chinesen pflegen die minderen, zur Ausfuhr bestimmten Sorten zu färben, um das helle Grün der edelsten Theesorten nachzuahmen. Sie gebrauchen dazu einen gelben Pflanzenfarbstoff, den sie mit Berlinerblau abreiben, dem tiefen Blau des letzteren geben sie durch zugesetztes Glaspulver, Kaolin, Gyps u. dgl. einen helleren Ton. Mittelst des Mikroskops lässt sich die aufgetragene Farbe leicht erkennen. Schüttelt man den Thee mit kaltem Wasser, so lässt sich der Farbstoff vollkommen beseitigen, die gewaschenen Blätter erscheinen darauf nach dem Trocknen dunkel, mit glatter, wenig runzlicher Oberfläche. Aber auch eine verdünnte Lösung von kohlen-saurem Kupferoxyd in Ammoniak oder ein Gemisch aus Indigo und chromsaurem Bleioxyd wird als Färbemittel benützt. Erstere Fälschung lässt sich nachweisen wenn man den verdächtigen Thee mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht, und die Lösung nach bekannter Art auf Kupfer prüft. Der letztere Zusatz wird beim Auskneten des Thees in Wasser, wobei das chromsaure Bleioxyd sich als schwerer Bodensatz absetzt und der Indigo aufgeschlemmt bleibt, sehr leicht entdeckt.

Beimengungen anderer Pflanzenblätter (die der Schlehe werden am meisten benützt) sind nur durch die naturhistorischen Merkmale auszumitteln. Schon gebrauchten Thee benützt man gleichfalls als Fälschungsmittel, man pflegt dabei um den fehlenden Gerbstoff zu ersetzen, Catechu, und um dem Aufguss mehr Farbe zu geben, Campecheholzfasern zuzusetzen. Ein aus so gefälschtem Thee bereiteter Aufguss färbt sich nach Zusatz von Ammoniak roth, und gibt mit Bleizucker einen sich bald blau färbenden weissen Niederschlag.

K a f f e e.

Der Kaffee enthält 12% hygroscopisches Wasser, 34% Cellulose, 10 — 13% Fett, 15.5 Zucker, Dextrin und eine vegetabilische Säure, 10% Legumin und Caffëin, 3.5 — 5 kaffeegerbsaures Caffëinkali, 3% einer stickstoffhaltigen Substanz, 0.8% freies Caffëin, 0.001% festes, flüchtiges Oel, 0.002% eines aromatischen, flüssigen, wohl-schmeckenden, in Wasser löslichen Bestandtheiles und eines weniger löslichen, aromatischen Stoffes, 6.60% Asche.

Um geringere Sorten Kaffee kaufscheinbarer zu machen, greift man häufig zu verschiedenen Färbemitteln, durch welche man ihm eine bläuliche oder meergrüne Farbe zu ertheilen sucht. Sehr gewöhnlich lassen die Kaufleute den Kaffee durch Schwanken in Säcken mit Kupfermünzen abreiben, oder sie wählen wenig Berliner- oder Waschblau, oder Eisenvitriol. Beim Abreiben einer Probe mit einem reinen weissen, angefeuchteten Tuche lässt sich der blaue Farbezusatz leicht erkennen. Durch Ausziehen der Kaffeebohnen mit verdünnter Salpetersäure erhält man die Metalle gelöst. Ihre qualitative Bestimmung geschieht auf bekannte Art.

Kaffeemehl wird oft mit Cichorien- oder anderen Surrogatkaffeearten verfälscht, es wird dadurch feucht, lässt sich ballen, schmeckt säuerlich bitter, gibt man es auf Wasser, so setzt sich in bräunlichen Streifen ein Bodensatz ab, reines Kaffeemehl bleibt an der Oberfläche.

Als Kaffe-surrogate gebraucht man vorzüglich gebrannte Cichorienwurzeln und getrocknete gelbe Rüben, nebst einer Unzahl von anderen Ersatzmitteln, ge-

brannte Eicheln, Mais, Feigen, Gerste etc. Uebrigens erfreut sich sogar noch der Cichorienkaffee vor seinen Mitconcurrenten des Vorranges selbst verfälscht zu werden, und zwar mit dem Mehl von Hülsenfrüchten, Eicheln u. dgl. Ein so bereiteter Aufguss färbt Eisensalze schwarz. Die mikroskopische Untersuchung weist die den Leguminosen eigenthümliche Stärke nach.

C h o c o l a d e.

Ist ein Fabricat aus den Cacaobohnen mit Zucker und aromatischen Zusätzen bereitet. Die Bohnen enthalten 43—53 % eines mild schmeckenden Fettes, ferner Eiweiss, Gerbsäure, Stärke und Theobromin, das dem Caffein ganz ähnlich ist.

Die häufigste Verfälschung der Chocolate geschieht mit Mehl oder Stärke. Sie erhält dadurch einen teigigen Geschmack, und verwandelt sich mit Wasser gekocht nach dem Erkalten in eine Gallerte. Jodtinctur erzeugt im wässerigen Absud eine blaue Färbung, reine Chocolate wird durch Jod nur braungelb gefärbt. Zuweilen entzieht man den Cacaobohnen ihr Fett und ersetzt es durch Oel oder thierisches Fett. Ein geübter Geschmack und Geruch lässt die geschehene Fälschung vermuthen. Als Färbemittel hat man Ocher, Mennig u. dgl. verwendet. Sie bleiben beim Kochen als Rückstand, löst man diesen in Salzsäure, die man zur Zerstörung der organischen Substanz mit chloorsaurem Kali mischt, so lassen sich die metallischen Zusätze nach den bereits angegebenen Methoden leicht finden.

Kochgeräthe.

Eine häufige Ursache von der Verderbniss an sich guter Nahrungsstoffe liegt in den Gefässen, die zur Aufbewahrung oder Zubereitung derselben dienen.

Die hölzernen Gefässe, wenn sie durch Auslaugen und Abbrühen von allen löslichen Stoffen gereinigt wurden, treten keinen gesundheitsschädlichen Stoff an die Speisen oder Getränke ab, welche in denselben sich befinden, aber wegen ihrer Porosität ziehen sich häufig Substanzen in das Geschirr, die nach und nach durch den Einfluss der Luft eine Zerlegung erleiden und dadurch jene Nahrungsstoffe verunreinigen oder verderben, welche in ihnen aufbewahrt werden. Gefässe von weichem Holz begünstigen insbesondere die Pilzbildung, sie theilen den Nahrungsmitteln fremdartige Gerüche und Geschmack mit, und veranlassen Fäulniss und Gährung. Nur dichtes feinjähriges Holz hindert das tiefere Eindringen von Flüssigkeiten, und es sollte daher nur solches für Gefässe verarbeitet werden. Buchenholz ist ganz geeignet, nur sollte man es vor dem Gebrauche gut auslaugen.

Unter den üblichen Metallgeschirren nehmen die Silbergefässe in Bezug auf Unschädlichkeit den ersten Rang ein. Da aber aus chemisch reinem Silber die Gefässe nicht bereitet werden, sondern immer mit Kupfer legirtes Silber in Anwendung kommt, so können derartige Geschirre den Speisen giftige Eigenschaften mittheilen, welche in denselben längere Zeit bei Zutritt der Luft und Gegenwart einer Säure oder eines Fettes aufbewahrt werden. Lässt man gewöhnliches silbernes Silber mit ganz verdünnten Säuren in Berührung, so sieht man schon nach einigen Stunden an der Stelle, wo Metall, Säure und Luft sich berühren, einen grünen Kranz

von gebildetem Kupfersalz, und nach längerer Zeit wird die Menge des aufgelösten Kupfers so bedeutend, dass sie an dem Gefässe einen wägbaren Gewichtsverlust erzeugt. Aber nicht bloss Säuren, auch Fette und Oele veranlassen Grünspanbildung. Man soll deshalb selbst in silbernen Gefässen derartige Nahrungstoffe nicht längere Zeit stehen lassen.

Noch bei weitem gesundheitsschädlichere Wirkungen können durch kupferne Gefässe verursacht werden, und eine schlechte Verzinnung solcher Geschirre ist noch um vieles nachtheiliger, als ein gar nicht verzinntes Gefäss. Bezüglich der leichten Auflösbarkeit des Kupfers verweisen wir auf pag. 255, §. 354, bezüglich der Verzinnung muss aber hier bemerkt werden, dass nur chemisch-reines Zinn einen vollkommen unschädlichen Ueberzug gibt, mit Blei legirtes Zinn schützt viel weniger das Gefäss vor der auflösenden Wirkung der Säuren und Salze, und bringt ein zweites, eben so der Gesundheit feindliches Metall, als das Kupfer selbst ist, mit den Nahrungstoffen in Berührung. Verwerflich ist auch das Verfahren Derjenigen, welche um am Zinne zu sparen das Kupfergefäss zuerst mit Blei und dann erst mit Zinn überziehen, solche Verzinnung fällt leicht ab und bietet keinen Schutz. Man hat mehrere Kennzeichen angeben, durch welche eine Verzinnung mit reinem Metall von jeder anderen unterschieden werden könne.

Man gibt an, dass die echte Verzinnung lebhaft, fast silberweiss glänze, an die Finger beim Reiben nicht abfärbe u. dgl. Aber stark im Gebrauche stehende Gefässe verlieren immer ihren Glanz und etwas fettige, oder überhaupt nicht ganz blank gescheuerte Gefässe färben an den Fingern schon beim mässigen Reiben ab. Auch mit wenig Blei legirtes Zinn hat noch den Zinnglanz, derselbe wird mehr matt und bläulich erst dann wenn ansehnlichere Mengen Blei zur Legirung dienen. Es ist daher immer zweckentsprechender, verzinnte Geschirre auf einen etwaigen Bleigehalt mit chemischen Agentien zu prüfen. Man koche in denselben Essig und lasse dann die Flüssigkeit mehrere Stunden im Gefässe bei Zutritt der Luft. Gibt sie mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen und mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, so ist die Gegenwart des Bleies dargethan. Etwa gleichzeitig gelöstes Kupfer entdeckt man durch Ammoniak an der blauen Färbung. Um die zwei letztgenannten Reactionen deutlicher zu erhalten, ist es angemessen, die Lösung vorher durch Abdunsten zu concentriren.

Auch Zinküberzüge sind bei Kupfergeschirren verwerflich. Man entdeckt sie in der Essigsäure, welche mit dem Gefässe einige Zeit in Berührung war, an dem weissen Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit hervorbringt.

Noch verwerflicher sind Messinggefässe, sie geben ihre beiden Bestandtheile Zink und Kupfer an Säuren, Fette und Salze ab.

Nicht zulässig zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen sind Packfongefässe, denn auch ihre 3 Bestandtheile Kupfer, Nickel, Zink werden bei Zutritt der Luft von den meisten Nahrungslüssigkeiten aufgelöst; wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Packfongegenstand mit Salzen oder Säuren in Berührung bringt, und dann diese Substanzen auf die 3 Metalle prüft. Gewöhnlich findet man an dem Metallgegenstande selbst einen grünspanartigen Ueberzug.

Emallirte Eisen- und glisirte Töpfergeschirre können durch einen Bleigehalt gesundheitsschädlich werden. Die Glasur der Thongefässe ist häufig so bleihaltig, dass man selbst nach mehrmal wiederholtem Auskochen solcher Geschirre mit kochsalz- und essighältigem Wasser immer noch dieses Metall in Lösung erhält (vergl. pag. 264, §. 366), wenn in solchen Gefässen Speisen gekocht werden,

die überhaupt lösend auf Metalloxyde wirken. Sogar die Milch wird, ungeachtet der Menge phosphorsaurer Salze und anderer auf Bleioxyd präcipitirend wirkender Bestandtheile, bleihältig, wenn man sie 12—24 Stunden in schlecht glasierten Gefässen stehen lässt. Thongeschirre, welche den strengeren Prüfungen widerstehen, trifft man unter den gegenwärtig im Handel vorkommenden eben nicht sehr häufig. Uebrigens muss doch dem Umstande eine Aufmerksamkeit gewidmet werden, dass neue Thongeschirre meist etwas überschüssiges Bleioxyd enthalten, das nicht zur Bildung der Glasur, sondern zum leichteren Flüssigwerden derselben, und so zur Ersparung an Brennmaterial zugesetzt wurde. Es lässt sich durch einmaliges oder höchstens durch wiederholtes Auskochen mit Salzwasser und Essig entfernen, und dann wird der Topf für den weiteren Gebrauch ganz unschädlich, weil das mit der Kieseelerde verbundene Blei nicht sogleich aufgelöst wird. Es wäre deshalb sehr zu empfehlen, dass entweder die Töpfer oder das Publicum hierauf aufmerksam gemacht, und zur Vornahme dieser Reinigung etwa erstere verpflichtet würden. Ein Topf, der an Essig durch Schwefelwasserstoff fällbares Bleioxyd abgibt, selbst nachdem er wiederholt auf eben erwähnte Art gereinigt wurde, ist jederzeit verwerflich.

Inhalt.

Einleitung.

Seite

1

- §. 1. Stellung des Sachverständigen zum Untersuchungsrichter. §. 2. Aerzte und Chemiker als Sachverständige §. 3. Aufgabe des Gerichtschemikers. §. 4. Begriff: Gerichtliche Chemie. §. 5. Chemisches Gutachten, Eigenschaften im Allgemeinen. §. 6. Nothwendigkeit einer strengen Prüfung desselben. §. 7. Der Weg, auf dem das Gutachten erhalten wurde, muss bis ins kleinste Detail angegeben werden. §. 8. Normalmethoden und Schemen sind unpraktisch. §. 9. Die forensisch chemische Untersuchung wird nach den Methoden der analytischen Chemie überhaupt geführt, nur die Formbestimmungen weichen zuweilen ab. §. 10. Umfang der chemischen Untersuchung, §. 11, die nur in neuen Gefässen und mit reinen Materialien gemacht werden darf. §. 12. Kohle als Entfärbungsmittel verwerflich. §. 13. Ueberhaupt gehe man mit der grössten Umsicht vor. §. 14. Gesetzlich sollen immer zwei Chemiker die Untersuchung führen. §. 15. Formelles bei der Untersuchung. §. 16. Instruction der Aerzte bei Aufnahme des Thatbestandes. §. 17. Bemerkungen hierzu. §. 18. Unzulässigkeit quantitativer Bestimmungen. §. 19. Die Fragen des Richters geben nicht die ausschliessende Directive für den Umfang der Untersuchung. §. 20. Einsicht in die Acten ist unentbehrlich 11

Allgemeine Anleitung zur Vornahme gerichtlich chemischer Untersuchungen.

14

- §. 21. Nähere Bezeichnung. §. 22. Eintheilung der chemischen Operationen. §. 23. Vorbereitende Operationen. Mechanische Scheidung, Ausmittlung der physikalischen Eigenschaften. §. 24. Trennung durch Wärme und Lösungsmittel. §. 25. Zerstörung organischer Stoffe. Methoden 15
- Einleitende Prüfung. §. 26. Vorprüfung. §. 27 flüssiger, §. 28 fester Substanzen. §. 29. Bestimmung ihrer Löslichkeitsverhältnisse 18
- Eigentliche Untersuchung. §. 30. Vorbemerkungen. §. 31. Anwendung allgemeiner und specieller Reagentien 22
- Entdeckung der Basen. §. 32—33. Trennung nach Gruppen. §. 34. Cautele. §. 35. Die unentbehrlichsten Apparate 24
- §. 36. Analytischer Gang 26
- Entdeckung der Säuren. §. 37—39. 33
- Untersuchung der in Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen. §. 40. 35
- Allgemeine Anleitung zur Entdeckung der wichtigeren Pflanzenbasen. §. 41. Schwierigkeiten. §. 42. Allgemeine Fällungsmittel. §. 43. Flüchtige und nicht flüchtige Pflanzenbasen. §. 44. Unterscheidung der flüchtigen, §. 45 der fixen Basen von einander. §. 46. Analytischer Gang 36

Untersuchung der Gasarten. §. 47—50. Beschreibung der nöthigen Apparate. §. 51. Eintheilung in von Wasser absorbirbare und nicht absorbirbare Gase. §. 52. Analytisches Verfahren 42

Ueber Gifte und Vergiftung in gerichtlich chemischer Beziehung.

§. 53—55. Erläuterungen. §. 56. Begriffsbestimmung des Wortes Gift. §. 57—62. Wirkungsweise der Gifte. §. 63—64. Verbreitung der Wirkungen. §. 65. Localisation der Gifte. §. 67. Die Gifte können selbst einer Zersetzung im Organismus unterliegen. §. 68. Modificirende Umstände. §. 69 und 70. Der Chemiker muss auch eine Kenntniss von den pathologischen Erscheinungen besitzen, welche bei den verschiedenen Giften auftreten. §. 71. Aus den Bestandtheilen des Organismus entstehen unter den gewöhnlichen Umständen, weder in Folge pathologischer, noch chemischer Prozesse, Gifte von bestimmtem chemischen Charakteren (Blausäure). §. 72—74. Einschmuggelung der Gifte in Leichen. Imbibitionsphänomene 46

Classification der Gifte. §. 75. 60

Vom Beweise der Vergiftung im Allgemeinen. §. 76. Die chemische Analyse kann für sich allein den Beweis einer geschehenen Vergiftung nicht herstellen. §. 77, 78, 79. Die beobachteten Symptome während des Lebens, die Veränderungen an der Leiche, und in manchen Fällen Versuche an den Thieren ergänzen den chemischen Befund. §. 80. Bezeichnung der Umstände, unter welchen der chemische Befund in seiner Beweiskraft unvollständig wird. §. 81. Die Versuche an Thieren haben nur bedingten Werth. §. 82—84. Zeugenwahrnehmungen, forensische Fragen 61

Säuren und Säure bildende Elemente.

Schwefelsäure. §. 85—88. Chemische Eigenschaften. §. 89. Reactionen auf die Schwefelsäure und ihre Verbindungen. §. 90 und 91. Wirkungen auf den Organismus. §. 92—94. Ausgänge und Folgen. §. 95. Modificirende Umstände. §. 96 und 97. Antidote. §. 98. Lethale Gaben. §. 99 und 100. Ausmittlung der Schwefelsäure in Gemengen, §. 101 und 102 nach der Anwendung von Gegenmitteln durch quantitative Bestimmung, §. 103 bei exhumirten Leichen, §. 104 bei chronischem Verlaufe der Vergiftung. §. 105. Entdeckung von Schwefelsäureflecken auf Gegenständen 69

Salpetersäure. §. 106—108. Eigenschaften. §. 109. Reactionen. §. 110. Wirkungen auf den Organismus. §. 111. Antidota. §. 112. Lethale Gaben. §. 113. Die zuverlässigsten Testmittel. §. 114. Auffindung der Salpetersäure. §. 115 bei exhumirten Leichen, §. 116 an Gegenständen 81

Salzsäure. (Chlorwasserstoffsäure.) §. 117. Eigenschaften. §. 118. Reactionen. §. 119. Wirkungen auf den Organismus. §. 120. Antidote. §. 121. Nachweisung dieser Säure in Gemengen, §. 122 bei exhumirten Leichen, §. 123 im Falle der Anwendung von Gegenmitteln. §. 124. Quantitative Bestimmung 88

Königswasser. §. 125 Eigenschaften und Wirkungen. §. 126. Auffindung 93

Chlor- und Chlorwasser. Chlorige. §. 127. Eigenschaften. §. 128. Erkennungsmittel. §. 129. Wirkungen auf den Organismus. §. 129. Aufstreuen im Marme. §. 131. Antidote. §. 132. Nachweisung 94

	Seite
Brom. §. 133. Eigenschaften. §. 134. Wirkungen. §. 135. Erkennungsmittel. Auffindung	96
Jod. §. 137. Eigenschaften. §. 138. Reactionen. §. 139. Wirkungen auf den Organismus §. 140. Gegenmittel. §. 141. Entdeckung von Jod in Gemengen	98
Flusssäure. §. 142 und 143.	102
Phosphorsäure. §. 144 und 145. Eigenschaften und Erkennungsmittel. §. 146. Wirkungen. §. 147. Nachweisung	103
Phosphor. §. 148. Eigenschaften. §. 149. Wirkungen und lethale Dosis. §. 150. Pathologische Veränderungen. §. 151. Antidota. §. 152. Chemische Ausmittlung	105
Kohlensäure und Kohlenoxyd. §. 153.	111
Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. §. 154 und 155.	113
Oxalsäure, Kleesäure, Sauerkleesäure. §. 156. Eigenschaften und Reactionen §. 157. Wirkungen auf den Organismus. §. 158. Antidota. §. 159. Auffindung in Gemengen, §. 160 bei exhumirten Cadavern	114
Essigsäure. Radicalessig. §. 161. Eigenschaften und Entdeckungsmittel. §. 162. Wirkungen auf den Organismus §. 163. Nachweis	117
Weinsteinsäure. §. 164. Eigenschaften und Testmittel. §. 165. Wirkungen	119
Citronensäure. §. 166	120
Cyan. §. 167.	121
Cyanwasserstoffsäure, Blausäure. §. 168. Vorkommen. §. 169. Eigenschaften. §. 170. Reactionen. §. 171. Verbindungen mit Basen. §. 172. Die sichersten Entdeckungsmittel. §. 173. Wirkungen und tödtliche Gaben. §. 174. Symptome nach Vergiftungen. §. 175. Leichenbefund. §. 176. Antidota. §. 177 und 178. Schwierigkeiten bei Aufbringung entscheidender Beweise für eine beabsichtigte Vergiftung. §. 179 und 180. Auffindung des Giftes, §. 181 — 183 dabei zu beachtende Vorsichten. §. 184. Ausmittlung bei blausauren Salzen. §. 185 und 186. Quantitative Bestimmung	121
Blausäurehaltige Wässer §. 187 enthalten §. 188 sehr wechselnde Mengen Blausäure, daher sind §. 189 ihre Wirkungen äusserst variabel	137
Amygdalin. §. 190. Zersetzung in Blausäure. §. 191. Nachweis	139
Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Jod. §. 192. Chlorcyan. §. 193. Bromcyan. §. 194. Jodcyan. §. 195. Nachweis unsicher	141

M e t a l l e .

Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und deren giftige Verbindungen.

Kali, Kaliumoxydhydrat. §. 196. Eigenschaften. §. 197. Reactionen	143
Natron. §. 198 und 199. Unterscheidende Merkmale	144
Kohlensaures Kali — kohlensaures Natron. §. 200. Eigenschaften. §. 201. Wirkungen auf den Organismus. §. 202. Antidota. §. 203. Nachweisung bisweilen nicht mehr zuverlässig. §. 204 und 205. Verfahren. §. 206. Nach dem Gebrauch von Gegenmittel	145
Bleichflüssigkeit. §. 207 und 208. Eigenschaften und Erkennungsmittel. §. 209 Wirkungen. §. 210. Antidota. §. 211. Nachweis	150
Cyankalium. §. 211—214. Bestandtheile des künftlichen und Prüfung dessel-	

	Seite
ben auf den Cyangehalt. §. 215. Eigenschaften. §. 216. Entdeckungsmittel.	
§. 217. Wirkungen. §. 218. Auffindung in Gemengen	151
Salpeter. §. 119. Eigenschaften. §. 220. Wirkungen. §. 221. Entdeckung .	154
Alaun. §. 222. Eigenschaften. §. 223 und 224. Reagentien auf Thonerdever-	
bindungen überhaupt. §. 225. Wirkungen des Alauns. §. 226. Nachweis .	155
Ammoniak. Kohlensaures Ammoniak. §. 227. Eigenschaften des Am-	
moniak. §. 228. Reactionen. §. 229. Bei Anwesenheit organischer Stoffe.	
§. 230. Eigenschaften des kohlensauren Ammoniaks. §. 231. Wirkungen	
des Ammoniaks auf den Organismus §. 232. Antidota. §. 233. Entdeckung	
des Ammoniaks	157
Salmiak. §. 234.	160
Baryt. §. 235 — 237. Eigenschaften und Testmittel. §. 238. Wirkungen. §. 239.	
Chemischer Nachweis	161
Strontianerde. §. 240.	163
Kalkerde. §. 241. Eigenschaften §. 242. Reagentien und Wirkungen. §. 243.	
Nachweis	163
Bittererde. §. 244.	165
Schwefellebern. §. 245. Allgemeine Bemerkungen. §. 246. Erkennungsmittel.	
§. 247. Wirkungen. §. 248. Gegenmittel. §. 249. Entdeckung in Gemengen	165

Schwere Metalle.

Arsen. Bemerkungen. §. 250.	168
Arsenmetall. §. 251 — 253. Eigenschaften	168
Arsenige Säure. §. 254. Eigenschaften. §. 255. Reagentien. §. 256. Gränzen	
ihrer Empfindlichkeit. §. 257. Technische Verwendung der arsenigen Säure	170
Wirkungen der arsenigen Säure. §. 258. §. 259. Symptome nach Vergif-	
tungen. §. 260. Leichenbefund. §. 261. Tödliche Gaben. §. 262. Effecte	
kleinerer Dosen. §. 263. Ausscheidung der arsenigen Säure aus dem Orga-	
nismus begünstigt durch Opium. §. 264. Verbreitung des Giftes in allen	
Geweben. §. 265. Einfluss auf die Fäulniss vergifteter Thierstoffe. §. 266.	
Vehikel bei der Darreichung. §. 267. Gegenmittel	174
Arsensäure. §. 268. Eigenschaften. §. 269. Reagentien. §. 270. Verhalten der	
Arsensalze in der Glühhitze	180
Arsenwasserstoff. §. 271. Allgemeine Bemerkungen. §. 272. Entstehungs-	
weise. §. 273. Eigenschaften. §. 274. Marsh'scher Apparat. §. 275 —	
276. Cautelen bei dessen Gebrauch. §. 277. Prüfung der Metallflecken. §. 278.	
Angbliche Bildung des Arsenwasserstoffes während der Fäulniss	182
Chlorarsen §. 279.	193
Schwefelarsen. §. 280. Eigenschaften. §. 281. Bildung aus den Sauerstoff-	
verbindungen innerhalb des Organismus. §. 282. Giftige Wirkungen. §. 283.	
Reduction des Schwefelarsens	194
Jodarsen. §. 284.	196
Arsenpräparate. §. 285.	198
Ausmittlung des Arsens bei Vergiftungen. §. 286 — 290. Allgemeine	
Vorschriften und Cautelen, die bei dem praktischen Verfahren zu beachten	
sind. Aufzählung der wichtigeren Untersuchungsmethoden und deren kriti-	
sche Beleuchtung. §. 291. Methode des Verfassers. §. 292. Methode nach	

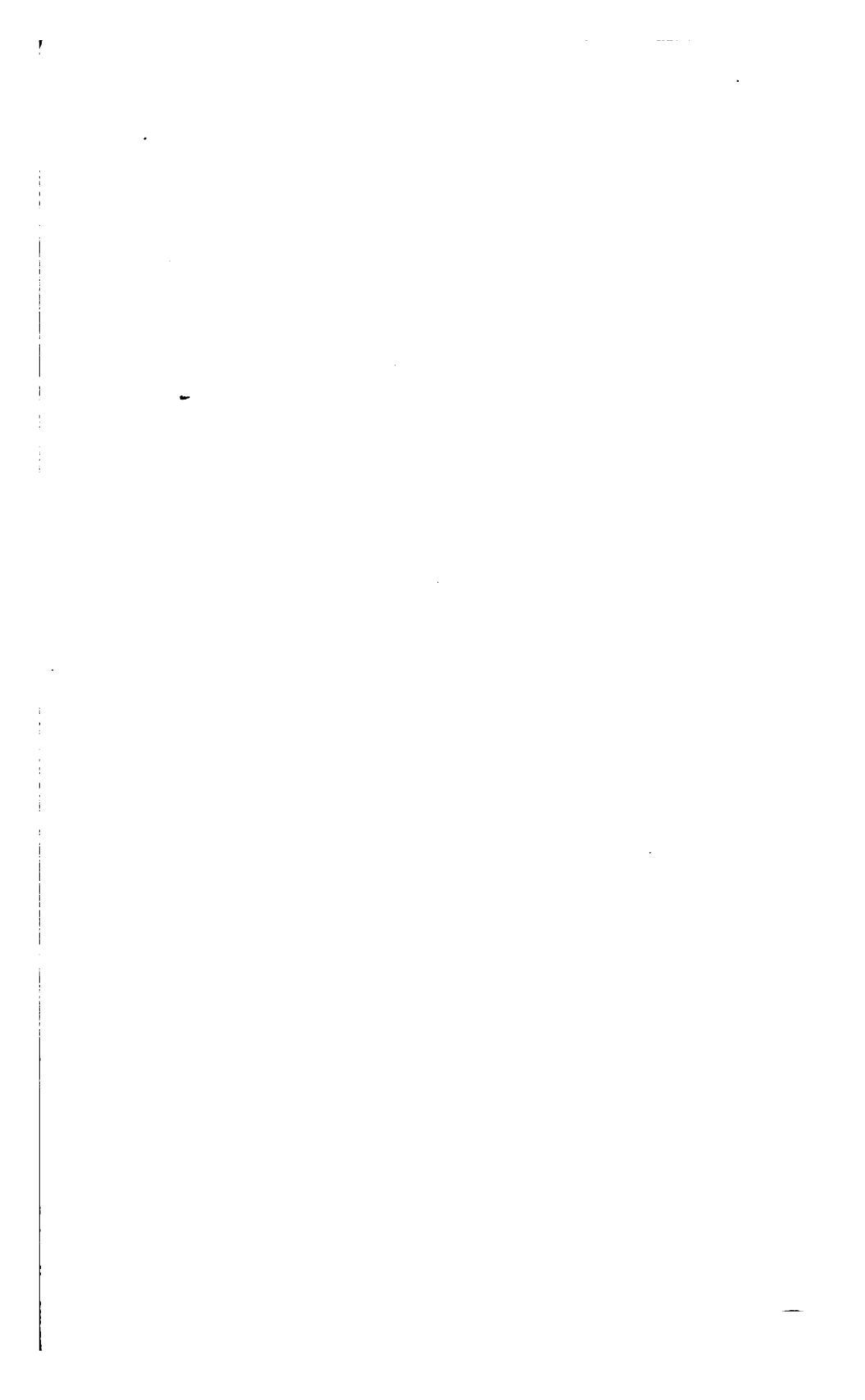
Fresenius und Babo. §. 293. Methode von Jacquelain und Orfila, modificirt durch Wöhler. §. 294. Pettenkofer's Verfahren. §. 295. Methode von H. Reinsch. §. 296. Verfahren von Flandin und Danger. §. 297. Wöhler's Methode bei faulen Cadavern. §. 298. Quantitative Bestimmung des Arsens. §. 299. Complicationen veranlasst durch den Gebrauch arsenhaltender Arzneimittel, §. 300; durch arsenhaltige Gegenmittel §. 301; durch vorgeschrittene Fäulniss bei exhumirten Leichen §§. 302 und 303; durch arsenhaltige Kirchhoferde §. 304	199
Antimonpräparate. §. 305. Vorbemerkungen	223
Antimon. §. 306	223
Antimonoxyd. §. 307	224
Antimonchlorid. §. 308. Eigenschaften. §. 309. Reactionen	225
Brechweinstein. §. 310	227
Antimonsäure. §. 311	228
Schwefelantimon. §. 312	228
Allgemeine Wirkungen der Antimonpräparate auf den Organismus. §. 313. Symptome, Leichenbefund, lethale Dosen. §. 314. Gegenmittel	229
Ausmittlung des Antimons. §. 315—316. Unter gewöhnlichen Verhältnissen. §. 317. Bei faulen Cadavern. §. 318. Der saure Bestandtheil der Antimonverbindungen ist nicht immer nachweisbar.	231
Zinnpräparate. §. 319. Eigenschaften des Metalls. §. 320. Eigenschaften und Reagentien des Zinnoxyduls. §. 321. Des Zinnoxyds	234
Zinnchlorür. §. 322	236
Zinnchlorid. §. 323. Wirkungen des Zinns auf den Organismus. §. 324. Nachweis. §. 325	237
Cadmium. §. 326	238
Quecksilberpräparate. §. 327	239
Quecksilberoxydul. §. 328	239
Quecksilberoxyd. §. 329	240
Quecksilberchlorid. §. 330	240
Quecksilberchlorür. §. 331	241
Jodverbindungen des Quecksilbers. §. 332	242
Cyanquecksilber. §. 333	242
Schwefelquecksilber. §. 334	243
Weisser Präcipitat. §. 335	243
Wirkungen der Quecksilberpräparate auf den Organismus. §§. 336 und 337. Allgemeines. §. 338. Symptome. §. 339. Leichenbefund. §. 340. Ablagerung in den Geweben. §. 341. Zersetzungsprocesse der Mercurialien innerhalb des Organismus. §. 342. Lethale Dosen. §. 343. Antidote	248
Chemische Ausmittlung bei Vergiftungen. §. 344. Vorbemerkungen. §. 345. Untersuchung flüssiger, §§. 346 und 347. breiartiger und fester Stoffe. §. 348. Zuverlässigstes Verfahren. §. 349. Untersuchung exhumirter Leichen. §. 350. Complicationen durch den arzneilichen Gebrauch von Mercurialien. §. 351. Quantitative Bestimmung. §. 352. Einbringung des Giftes nach dem Tode. §. 353. Ausmittlung der als Gift gebrauchten Mercurialverbindung	255
Kupfer. §. 354. Allgemeine Bemerkungen	256

	Seite
Kupferoxyd. §. 355	256
Kupfersalze. §. 356	257
Wirkungen des Kupfers auf den Organismus. §. 357. Leichenbefund. §. 358. Lethale Dosen. §. 359. Antidota. §. 360	258
Nachweis des Kupfers in organischen Gemengen. §. 361. Vorbemerkungen. §. 362. Verfahren. §. 363. Vorkommen des Kupfers im Organismus. §. 364. Quantitative Bestimmung. §. 365. Auffindung in faulen Cadavern	259
Bleiverbindungen. §. 366. Allgemeines	264
Bleioxyd. §. 367	265
Mennig. §. 368	266
Bleisalze. §. 369	267
Wirkungen auf den menschlichen Organismus. §. 370. §. 371. Leichenbefund. §. 372. Lethale Dosen und Gegenmittel	268
Auffindung des Bleies in organischen Gemengen. §. 373. Vorbemerkungen. §. 374. Verfahren. §. 375. Quantitative Bestimmung	269
Wismuth. §. 376. Eigenschaften und Reactionen der Wismuthverbindungen. §. 377. Wirkungen auf den Organismus. §. 378. Nachweis	272
Silber. §. 379. Eigenschaften des Metalls. §. 380. Höllestein. §. 381. Wirkungen. §. 382. Auffindung des Silbers	274
Gold. §. 383. Eigenschaften. §. 384. Reactionen. Nachweis. §. 385	276
Zinkpräparate. §. 386. Eigenschaften. §. 387. Reactionen. §. 388	277
Zinksalze. §. 389. Wirkungen. §. 390. Ausmittlung. §. 391. Quantitative Bestimmung	278
Eisen. §. 392. Allgemeines. §. 393. Eisenoxydulverbindungen. §. 394. Eisenoxydsalze	280
Mangan. §. 395	283
Nickel. §. 396. Kobalt. §. 397	283
Chrom. §. 398. Reactionen auf Chromoxydlösungen. §. 399	285
Chromsäure. §. 400. Reactionen. §. 401. Wirkungen. §. 402. Nachweis	286
Uran. §. 403	288
Metalllegierungen. §. 404	288
Organische Gifte und Verbindungen von bestimmten chemischen Charakteren.	
Opiumbasen. §§. 405 und 406. Bestandtheile des Opium	290
Morphin. §§. 407 und 408. Eigenschaften und Reactionen	291
Narcotin. §. 409	293
Codein. §. 410	293
Die übrigen Opiumbasen. §. 411	295
Wirkungen des Opiums und seiner giftigen Basen auf den menschlichen Organismus. §. 412. Symptome. §. 413. Leichenbefund und lethale Dosis. §. 414. Antidota	297
Nachweis des Opiums oder seiner giftigen Basen in Gemengen. §. 415. Vorbemerkungen. §§. 416 und 417. Verfahren beim Nachweis des Opiums. §. 418. Auffindung des Morphins. §. 419. Bei faulen Stoffen	297
Hyoscyamin. §. 420. Eigenschaften. §. 421. Wirkungen und Nachweis	303
Daturin. §. 422. Eigenschaften. §. 423. Wirkungen. §. 424. Nachweis	304

	Seite
Atropin. §. 425. Eigenschaften. §. 426. Wirkungen. §. 427. Nachweis	305
Nicotin. §. 428. Eigenschaften. §. 429. Wirkungen. §. 430. Nachweis	308
Coniin. §. 431. Eigenschaften. §. 432. Wirkungen. §. 433. Entdeckung	310
Solanin. §. 434	312
Aconitin. §. 435. Eigenschaften. §. 436. Wirkungen	313
Colchicin. §. 437. Eigenschaften. §. 438. Wirkungen und Nachweis	314
Veratrin. §. 439. Eigenschaften. §. 440. Wirkungen	315
Strychnin. §. 441. Eigenschaften und Reactionen. §. 442. Wirkungen. §. 443. Antidota. §§. 444 und 445. Auffindung	316
Brucin. §. 446. Eigenschaften und Reactionen. §. 447. Wirkungen	319
Chinin und Cinchonin. §. 448. Charakteristik der Chinin-, §. 449. Cinchoninverbindungen	321
Emetin. §. 450. Eigenschaften. §. 451. Aufzählung einiger wenig chemisch charakterisirten Pflanzenstoffe	322
Campher. §. 452. Eigenschaften. §. 453. Wirkungen	323
Canthariden. §. 454. Physiographie. §. 455. Wirkungen. §. 456. Ausmittlung	324
Alcohol. §. 457. Eigenschaften. §. 458. Wirkungen. §. 459. Nachweis	326
Aether. §. 460. Eigenschaften. §. 461. Wirkungen auf den Organismus	327
Chloroform. §. 462. Eigenschaften. §. 463. Ausmittlung. §. 464. Andere anästhetisch wirkende Stoffe.	328
Blutflecken. §. 465—467. Erkennungsmittel	331
Samenflecken. §. 468. Flecken von Schleim. §. 469. Meconiumflecken. §. 470	333
Ausmittlung verfälschter Schriftzüge. §. 471—472	335
Anhang.	
Prüfung der wichtigeren Nahrungsstoffe auf ihre Echtheit und Güte. Wasser	341
Alcoholische Flüssigkeiten.	
Wein	345
Branntwein und Liqueure	348
Bier	351
Essig	354
Olivenöl	356
Rüböl	358
Milch	358
Butter und Schmalzarten	360
Käse	362
Mehl	362
Brot	369
Stärkearten	370
Zuckerarten	372
Honig	374
Conditoreiwaaren und eingemachte Früchte	375
Thee	376
Kaffee	377
Chocolade	379
Kochgeräthe	378

Wien, 1852.

Gedruckt bei J. P. Sollinger's Witwe.





— de ma
de la
de la
de la