Die Prüfung chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittelung in Gemengen : ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen für Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter.

Contributors

Duflos, Adolf, 1802-1889.
Harvey Cushing/John Hay Whitney Medical Library

Publication/Creation

Breslau : Hirt, 1867.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/tasbjc2a

License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by the Harvey Cushing/John Hay Whitney Medical Library at Yale University, through the Medical Heritage Library. The original may be consulted at the Harvey Cushing/John Hay Whitney Medical Library at Yale University. where the originals may be consulted.
This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org



YALE UNIVERSITY

LIBRARY

Bequest of

RUSSELL H. CHITTENDEN

Yale 1875 S

TRANSFERRED TO
YALE MEDICAL LIBRARY

S.S.S.

Digitized by the Internet Archive
in 2012 with funding from
Open Knowledge Commons and Yale University, Cushing/Whitney Medical Library

http://www.archive.org/details/dieprfungchemisc00dufl

DIE

PRÜFUNG CHEMISCHER GIFTE.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Die Prüfung chemischer Gifte,

ihre Erkennung im reinen Zustande

und

Ermittelung in Gemengen.

Von

Adolf Duflos,

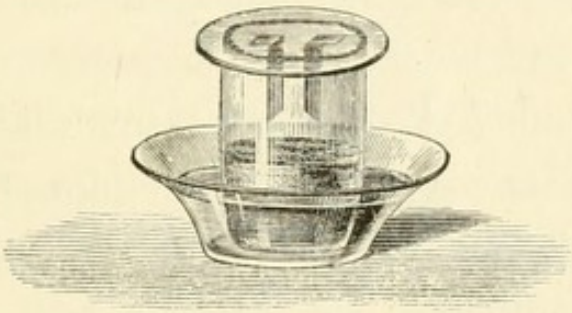
Dr. der Philosophie und der Medicin, Königlichem Geheimen Regierungsrathe und Professor.

Ein Leitfaden

bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen

für

Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter.



Mit vierzig

in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen.

Ferdinand Hirt,

Verlags- und Königliche Universitäts-Buchhandlung.

Breslau, 1867.

Das Recht der Uebertragung dieser Schrift in fremde Sprachen
behält sich der Verleger vor.

RA1201
867D

44-R.H. Chittenden

Papier von F. Hendler zu Alt-Friedland.
Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.
Holzschnitte von Mezger und Probst in Braunschweig.

VORWORT.

Während einer 25jährigen Wirksamkeit als akademischer Lehrer habe ich Veranlassung gehabt, die Lehre von den Eigenschaften der wichtigsten, im Handel und in den Gewerben verbreitetsten chemischen Gifte und deren Ermittelung alljährlich vorzutragen und durch Versuche zu erläutern. Sowohl hierdurch, als auch im Verlaufe zahlreicher, auf amtlichem Wege veranlasster Untersuchungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie ist mir vielfach Gelegenheit gegeben worden, diesen Gegenstand nach allen Seiten hin zu prüfen.

Um den vielseitig mir kundgegebenen Wünschen ehemaliger Zuhörer, welche dem pharmaceutischen und dem ärztlichen Fache angehören, zu entsprechen, habe ich den wesentlichen Inhalt jener Vorträge in dem vorliegenden Werkchen niedergelegt, die Operationen selbst durch bildliche Darstellung der in den Vorlesungen und

in der Praxis benutzten Apparate veranschaulicht, darin aber ausschliesslich nur solche Reactionen und Verfahrungsweisen aufgenommen und empfohlen, von deren Angemessenheit und hinreichender Beweiskraft ich durch eigene Erfahrung vollgültig überzeugt worden bin.

In der Regel ist vorzugsweise der Apotheker zur Uebernahme und Ausführung gerichtlich-chemischer Untersuchungen berufen. Dies setzt aber nicht blos eine genaue Kenntniss der hier in Betracht kommenden chemischen Verhältnisse der betreffenden Körper voraus, sondern erfordert auch eine gewisse Uebung in der Handhabung der Gegenstände selbst und in der Ausführung der nöthigen Operationen, welche nur auf dem Wege der Praxis durch vorangegangene vielfache Selbstprüfungen genügend erworben werden kann.

Als Leitfaden zu dienen bei solchen praktischen Uebungen, ist daher auch ein hauptsächlicher Zweck des vorliegenden Buches, und der unterzeichnete Verfasser kann es seinen jüngern Fachgenossen nicht genug an's Herz legen, die darin beschriebenen Verhältnisse und Reactionen, durch welche die abgehandelten Körper wesentlich charakterisirt und erkenntlich sind, wiederholt zu prüfen und hervorzurufen, um, so viel wie möglich, die Kenntniss aller Momente und Bedingungen sich zu eigen zu machen, wodurch Abweichungen irgend welcher Art veranlasst werden können.

Die Functionen des Gerichtsarztes und des Criminalrichters sind wesentlich anderer Art, sie haben Beide

mit der chemischen Untersuchung, überhaupt mit der Feststellung des chemischen Bestandes nichts zu thun. Nichtsdestoweniger dürften aber doch Beide in vielen Fällen ein grosses Interesse daran haben, die Erscheinungen und Verhältnisse, welche zur Erkennung auch sehr kleiner Spuren gewisser Gifte führen, aus eigener Belehrung zu kennen und von der Beschaffenheit und Schärfe der zur Hervorrufung dieser Erscheinungen angewandten Mittel sich zu überzeugen. Aus solchem Grunde ist daher auch das Büchlein dem Gerichtsarzte und dem Criminalrichter zur Kenntnissnahme empfohlen, und darin jede ausführlichere chemische Erörterung vermieden, welche dem eigentlichen Zwecke desselben fern steht.

Unter den bei erkannter Vergiftung als Gegengift empfohlenen Mitteln sind selbstverständlich nur solche zu verstehen, welche den Zweck haben, das noch vorhandene Gift mehr oder weniger unschädlich zu machen, somit dessen weitere nachtheilige Wirksamkeit zu paralysiren, nicht aber bereits eingetretene Beschädigungen des Organismus zu beseitigen, denn letzteres ist allein Sache des Arztes, auch verschieden je nach der Art und Intensität der Beschädigung und der Individualität des Beschädigten.

Annaberg im Erzgebirge, am 2. Juni 1867.

Dr. Adolf Duflos.

Uebersicht des Inhalts.

Seite

§ 1—2. Einleitung 1

§ 3—12. Chloroidische Gifte . . . . . 1—16

Allgemeine Charakteristik. Gegenmittel. Chlor. Chloralkalien oder Bleichsalze. Brom. Bromkalium. Iod. Iodkalium.

§ 13—21. Saure Gifte . . . . . 17—36

Wirkungsweise und Gegenmittel. Schwefelsäure. Salpetersäure. Salzsäure. Kleesäure. Weinsäure. Citronsäure. Essigsäure. Ermittelung in organischen Gemengen.

§ 22—25. Alkalische Gifte . . . . . 37—41

Wirkungsweise und Gegenmittel. Aetzkali. Aetznatron. Aetzammoniak. Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak. Aetzkalk. Aetzbaryt. Aetzstrontian. Schwefelleber. Ermittelung in organischen Gemengen.

§ 26—28. Salzige Gifte . . . . . 42—52

Salpeter. Sauerkleesalz. Salmiak. Alaun. Chlorbaryum. Kohlensaurer Baryt. Chromsaures Kali. Ermittelung in organischen Gemengen.

§ 29—34. Phosphor . . . . . 53—72

Wirkungsweise. Gegenmittel. Charakteristische Eigenthümlichkeiten. Ermittelung in organischen Gemengen nach Scheerer, Lipowitz, Mitscherlich, Blondlot und Düsart.

§ 35. Metallische Gifte überhaupt 73

Allgemeines Gegenmittel.

§ 36—48. Arsenikalische Gifte . . . . . 74—112

Specielles Gegenmittel. Metallisches Arsen. Arsenlegirungen. Arsenige Säure. Arsenigsaure Salze. Arsenikalische Malerfarben und damit gefärbte Gegenstände. Arsenikalisches Fliesspapier. Arsensäure. Arsensaure Salze. Arsensäurehaltige Glasgalle. Arsensäurehaltiges Glas. Arsensäurehaltige Malerfarbe. Gelbes und rothes Schwefelarsen. Ermittelung von Arsen in organischen Gemengen nach Marsh, Schneider und Wöhler.

§ 49—52. Spiessglanzgifte . . . . . 112—121

Antimonmetall. Antimonlegirungen. Giftige Antimonpräparate. Deren Verhalten gegen Reagentien. Ausmittelung von Antimon in organischen Gemengen.

Seite

§ 53—55. Bleiische Gifte . . . . . 121—132
Bleimetall. Bleilegirungen. Bleioxyde. Bleisalze. Bleiische Chromfarben. Ermittelung von Blei in organischen Gemengen.

§ 56—57. Wismuthgifte . . . . . 132—134
Wismuthmetall. Wismuthlegirungen. Wismuthoxyd. Wismuthweiss. Ermittelung von Wismuth in organischen Gemengen.

§ 58—61. Kupfergifte . . . . . 134—143
Kupfermetall. Kupferlegirungen. Kupfersalze. Kupferfarben. Ermittelung von Kupfer in organischen Gemengen.

§ 62—64. Zinkische Gifte . . . . . 143—149
Zinkmetall. Zinksalze. Zinkische Malerfarben. Ermittelung von Zink in organischen Gemengen.

§ 65—69. Quecksilbergifte . . . . . 149—161
Quecksilbermetall. Quecksilberlegirungen. Erkennung des Quecksilbers auf trockenem und auf nassem Wege. Quecksilberpräparate. Deren Ermittelung in organischen Gemengen.

§ 70—71. Silbergifte . . . . . 161—163
Reines Silber. Legirtes Silber. Salpetersaures Silberoxyd. Ermittelung von Silber in organischen Gemengen.

§ 72. Goldgifte . . . . . 163—164
Reines Gold. Legirtes Gold. Chlorgold. Ermittelung von Gold in organischen Gemengen.

§ 73—76. Cyangifte . . . . . 163—175
Giftige Cyanpräparate. Gegenmittel. Cyanwasserstoff oder Blausäure. Blausäurehaltige Wässer und Oele. Künstliches Bittermandelöl. Cyankalium. Cyanzink. Ermittelung von Cyangiften in organischen Gemengen.

§ 77—89. Giftige Alkaloide . . . . . 176—199
Ursprung und Zusammensetzung. Gegenmittel. Coniin. Nicotin. Anilin. Morphin. Strychnin. Brucin. Veratrin. Atropin. Ermittelung alkaloidischer Gifte im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 90. Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vorhanden sind . . . . . 200—202

§ 91. Einiges betreffend die Abfassung des Berichtes über die Ausführung und das Ergebniss einer gerichtlich-chemischen Untersuchung . . . . . 203—204

Register . . . . . 205—208

Uebersicht

der in den Text dieses Buches aufgenommenen Abbildungen.

Fig.
1. Apparat zur Ermittelung von Iod in organischen Gemengen.
2. u. 3. Apparat zur Ermittelung freier Schwefelsäure in organischen Gemengen durch Destillation.
4. Erkennung und Unterscheidung der Fruchtsäuren mittelst concentrirter Schwefelsäure.
5. Apparat zur Prüfung organischer Gemenge auf Mineralsäuren.
6. Spritzflasche.
7. Apparat zur Prüfung organischer Gemengen auf saure Gifte überhaupt.
8. Apparat zur Prüfung auf Salmiak.
9. Apparat zum Nachweise des Verhaltens von Phosphor im Wasserstoffgasstrome.
10. Apparat zur Erkennung von Phosphor nach Blondlot.
11. Apparat zur Erkennung von Phosphor nach Scheerer.
12. u. 13. Apparate zur Erkennung von Phosphor nach Lipowitz.
14. Apparat zur Erkennung von Phosphor nach Mitscherlich.
15. u. 16. Apparat zur Prüfung organischer Gemenge auf Phosphor durch nascirenden Wasserstoff.
17. u. 18. Apparat zur Erkennung metallischen Arsens auf trocknem Wege.
19. u. 20. Apparate zur Erkennung von arseniger Säure auf trocknem Wege.
21. u. 22. Apparate zur Reduction von Schwefelarsen auf trocknem Wege.
23. Apparat zur Erkennung von Arsen durch Ueberführung in Chlorarsen.
24. u. 25. Apparat zur Erkennung von Arsen durch Ueberführung in Arsenwasserstoffgas.
26. Einfacher Marsh'scher Apparat.
27. wie 23.
28. Apparat zur Prüfung organischer Gemenge auf Arsen durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure.
29. Apparate zur Reduction von Schwefelarsen auf trocknem Wege.
30. Apparat zur Reduction von Quecksilberverbindungen auf trocknem Wege.
31. Apparat zur Behandlung von Quecksilberverbindungen mit Salzsäure.
32. Apparat zur Erhitzung amalgamirten Eisendrahts.
33. Kautschuckpipette.
34. Apparat zur Reduction von Schwefelquecksilber im Wasserstoffgasstrome.
35. Apparat zur Erkennung von Blausäure durch Ueberführung in Rhodanammonium.
36. Apparat zur Erkennung von Cyanzink.
37. Apparat zur Prüfung organischer Gemengen auf Cyangifte überhaupt.
38. Apparat behufs Erkennung gleichzeitig vorhandener Cyanwasserstoffsäure und Chlorwassertoffsäure.
39. wie 33.
40. Apparat zum Abdunsten über Aetzkalk.

In dritter, wesentlich verbesserter und vermehrter Bearbeitung erschien vom Verfasser dieser Schrift:

DIE

PRÜFUNG CHEMISCHER ARZNEIMITTEL

und

chemisch-pharmaceutischer Präparate.

Ein Leitfaden

bei analytischen Untersuchungen, wie bei Visitation der Apotheken.

Uebersicht des Inhalts:

Aceton.
Acetum.
concentratum.
destillatum.
glaciale.
Ligni empyreumaticum.
plumbicum.
purum.
pyrolignosum.
pyroxylicum.
saturninum.
Acidum aceticum.
dilutum.
arseniosum.
benzoicum.
boricum.
borussicum.
bromhydricum.
chlorhydricum.
citricum.
cyanhydricum.
formicum.
gallotannicum.
hydrobromatum.
hydrochloratum.
hydrocyanatum.
hydroiodatum.
iodhydricum.
lacticum.
muriaticum.
nitricum.
fumans.
nitroso-nitricum.
oxalicum.
phosphoricum.
glaciale.
siccum.
stibiosum.
succinicum.
sulfuricum crudum.
dilutum.
purum.
tannicum.
tartaricum.
Valerianicum.
Aconitinum.
Aerugo.
Aether.
aceticus.
anaestheticus Aranii.
chlorhydricus chloratus.
spirituosus.
Aethiops antimonialis.
martialis.
mineralis.
Aethylenchlorid.
Alcohol Amyli.
Vini.
Alloxan.
Alumen.
ustum.
Alumina.
Ammoniacum aceticum solutum.
benzoicum solutum.
carbonicum.
pyroleosum.
solutum.
causticum solutum.
cuprico-sulfuricum.
hydrochloratum.
ferratum.
hydroiodatum.
succinicum solutum.
Ammonium carbonicum.
chloratum.
iodatum.
molybdaenicum.
nitricum.
phosphoricum.
Amygdalinum.
Amylen.
Anilinum.
Antimonium = Stibium crudum.
diaphoreticum.
Aqua Amygdalarum amararum.
arsenicalis.
Calcariae.
Aqua chlorata.
destillata.
Magnesiae carbonicae.
pura.
Argentum foliatum.
nitricum fusum c. Kali nitrico purum.
purum.
Argilla pura = Alumina.
Arsenicum album.
flavum.
rubrum.
Arsenium.
chloratum.
iodatum.
sulfuratum.
Atropium.
sulfuricum.
valerianicum.
Auripigmentum.
Auro-Natrium chloratum.
Aurum foliatum.
Azoxybenzid.
Baryta muriatica.
sulfurica.
Baryum chloratum.
Benzin = Benzol.
Bismuthum.
hydrico-nitricum.
valerianicum.
Bittermandelöl, künstl.
Borax.
Braunsteinprüfung.
Bromum.
Brucinum.
Butyrum Antimonii.
Cadmium.
sulfuricum.
Calcaria.
carbonica animalis.
chlorata.
hypochlorosa.
hypophosphorosa.
phosphorica.
soluta.

Calcaria sulfurica.
usta.
Calcium chloratum.
stibiato-sulfuratum.
sulfuratum.
Calomel.
Calx antimonii c. sulfure.
Carbonium sulfuratum.
Cerussa.
Chinarinde, Prüfung.
Chinioideum.
Chinium.
hydrochloratum.
sulfuricum.
valerianicum.
Chlorarsen.
Chlorelayl.
Chloroauras natricus.
Chloretum ferricum.
Chloridum stibiosum solutum.
Chloroformium.
Chlorum solutum.
Cinchonium.
hydrochloratum.
sulfuricum.
Cineres clavellati.
Cinnabaris.
Cobaltum.
in testis.
Codeinum.
Coeruleum berolinense.
Coffeinum.
Colchicinum.
Conchae praeparatae.
Coniinum.
Cortex Chinae Calisayae.
Cuprum.
aceticum.
ammoniacale.
oxydatum.
sulfuricum.
Cyanetum ferrico-kalicum.
ferroso-kalicum.
Digitalinum.
Emetinum.
Eupion.
Extractum ferri pomatum.
Fel tauri depuratum.
Ferro-Kali tartaricum crudum.
purum.
Ferro-Kalium cyanatum flavum.
rubrum
Ferro-Natrum phosphoricum.
Ferrum.
ammonico-chloratum.
chloratum fuscum.
viride.
solutum.
cyanatum coeruleum.
hydricum.
in aqua.
Hydrogenio reductum.
iodatum.
Ferrum iodatum saccharatum.
oxydatum.
aceticum solutum.
siccum.
fuscum.
hydricum.
hypophosphorosum.
oxydato-oxydulatum.
arsenicum.
phosphoricum.
oxydatum phosphoricum.
pyrophosphoricum.
sulfuricum solutum.
oxydulatum lacticum.
sulfuricum.
phosphoricum album.
caeruleum.
pulveratum.
reductum.
sesquichloratum.
solutum.
Flores Benzoës.
Martis = Ferrum sesquichloratum.
Sulfuris = Sulfur purum.
Globuli Tartari martiati.
Glycerinum.
Graphites.
Hepar Sulfuris calcareum.
kalinum.
Hydrargyrum.
amidato-bichloratum.
bichloratum corrosivum.
biiodatum rubrum.
bromatum corrosivum.
mite.
chloratum mite.
cyanatum.
iodatum flavum.
rubrum.
viride.
oxydatum nitricum.
solutum.
rubrum.
oxydulatum aceticum.
nigrum.
nitricum.
solutum.
phosphoricum.
tartaricum.
santonicum.
sulfuratum nigrum.
rubrum.
et Stibium sulfurata.
Indicum.
Iodum.
Kali aceticum.
solutum.
arseniosum solutum.
bicarbonicum.
bitartaricum.
borussicum.
carbonicum crudum.
depuratum.
purum.
Kali carbonicum solutum.
causticum.
chloricum.
hydricum fusum.
purum.
siccum.
solutum.
hypermanganicum.
nitricum.
nitropicricum.
stibicum.
sulfuricum.
tartaricum.
boraxatum.
Kalium bromatum.
chloratum.
cyanatum crudum.
purum.
iodatum.
sulfuratum crudum.
purum.
Kermes minerale.
Kreosotum.
Lapis calaminaris.
causticus.
Limatura ferri.
Liquor Ammonii acetici.
benzoici.
carbonici.
pyroleosi.
caustici.
succinici.
anodynus.
Chlori = Chlorum solutum.
Ferri chlorati.
oxydati acetici.
sulfurici.
sesquichlorati.
Ferro-Natri pyrophosphorici.
Hollandicus.
Hydrargyri oxydati nitrici.
oxydulati nitrici.
Kali acetici.
carbonici.
caustici.
hydrici.
mercurialis.
Natri hydrici.
Plumbi hydrico-acetici.
Stibii chlorati.
Lithargyrum.
Lithium oxydatum carbonicum.
Magisterium Bismuthi.
Zinci.
Magnesia alba.
carbonica soluta.
citrica.
hydrico-carbonica.
sulfurica.
tartarica.
usta.
Manganum aceticum.
carbonicum.
chloratum.

Manganum muriaticum.
oxydatum nativum.
Mercurius cinereus.
corrosivus.
dulcis.
nitrosus liquidus.
solubilis Hahnemanni.
praecipitatus albus.
Minium.
Morphium.
aceticum.
hydrochloratum.
muriaticum.
Narcein.
Narcotin.
Natrium chloratum.
iodatum.
stibiato-sulfuratum.
Natro-Kali tartaricum.
Natrum aceticum.
biboricum.
bicarbonicum.
bitartaricum.
carbonicum.
acidulum.
chloratum.
chloricum.
choleinicum.
dithionosum.
ferropyrophosphoricum.
hydricum.
solutum.
hypophosphorosum.
nitricum.
phosphoricum.
pyrophosphoricum.
santonicum.
subsulfurosum.
sulfuricum.
Nicotinum.
Nitrophenyl.
Nitrobenzil.
Nihilum album.
Oleum Amygdalarum aethereum.
Arsenici.
Martis.
Sinapis aethereum.
Operment.
Opium.
Oxalium.
Papaverin.
Paramorphin.
Phenol.
Phenylsäure.
Phenylamin.
Phenylum.
Phosphorus.
Pigmentum indicum.
Plumbum.
aceticum.
hydrico-aceticum solutum.
-carbonicum.
iodatum.
oxydatum.
rubrum.
Pottasche, Prüfung.
Propylamin.
Rauschgelb.
Realgar.
Regulus Antimonii.
Resina Jalapae.
Saccharum Saturni.
Sal acetosellae.
ammoniacum martiatum.
communis.
digestivus Sylvii.
Gemmae.
Seignetti.
Salicin.
Santoninum.
Sapo medicatus.
Scherbencobalt.
Solutio arsenicalis.
Fowleri.
Spiritus aethereus.
Aetheris acetici.
chlorati.
Aetheris nitrosi.
Ammonii caustici Dzondii.
Amyli.
Ferri chlorati aethereus.
Nitri dulcis.
Spiritus pyroaceticus.
Salis dulcis.
Vini.
rectificatissimus.
rectificatus.
Stannum.
Stibio-Calcium sulfuratum.
-Natrium sulfuratum.
-Kali tartaricum.
Stibium.
chloratum solutum.
oxydatum.
sulfuratum aurantiacum.
nigrum.
rubrum.
Strychnium nitricum.
Sulfidum arseniosum.
stibiosum.
stibicum.
Sulfostibias natricus.
Sulfur auratum.
depuratum.
sublimatum.
praecipitatum.
Tartarus boraxatus.
crudus.
depuratus.
emeticus.
martiatus.
stibiatus.
Thebain.
Tinctura nervina Bestucheffii.
Trimethylamin.
Tubera Jalapae.
Urea.
Veratrinum.
Zincum.
aceticum.
chloratum.
cyanatum.
ferro-cyanatum.
muriaticum.
oxydatum.
sulfuricum.
valerianicum.

Der erste Abdruck dieser dritten Auflage der **Prüfung chemischer Arzneimittel** erschien ausschliesslich als „Besondere Ausgabe für den Kreis der Zuhörer, wie für persönliche Freunde des Verfassers," ohne in den Buchhandel zu gelangen. Der vorliegende zweite Abdruck der dritten Bearbeitung kostet 1 Thlr.

Auch ist eine Anzahl der oft noch begehrten zweiten Auflage des Buches vorhanden, welche zum ermässigten Preise von 15 Sgr. abgegeben wird.

Verlag von Ferdinand Hirt in Breslau.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Im Interesse einer erleichterten Anschaffung und möglichst weiten Verbreitung besteht für die nachstehenden, älteren Werke des Verfassers auf unbestimmte Zeit der beigefügte, wesentlich ermässigte Preis:

Die

wichtigsten Lebensbedürfnisse,

ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen,

mit gleichzeitiger Berücksichtigung

der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte.

(Polizeilich-gerichtliche Chemie.)

Zweite, neu bearbeitete und bereicherte Auflage.

Ladenpreis: 2 Thlr.
Ermässigter Preis: 1 Thlr.

Die

chemischen Arzneimittel und Gifte,

ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung.

Zweite, vermehrte und verbesserte Ausgabe.

Auch unter dem Titel:

Pharmakologische Chemie.

Ein Handbuch
für akademische Vorlesungen und zum Gebrauche für praktische und gerichtliche Aerzte und Wundärzte.

Ladenpreis: 3 Thlr.
Ermässigter Preis: 1 Thlr.

Chemisches Apothekerbuch. Grössere Ausgabe. Theorie und Praxis der pharmaceutischen und analytischen Experimental-Chemie. Dritte Ausgabe. In zwei Bänden. Ladenpreis: 7½ Thlr. Ermässigter Preis: 3 Thlr.

Pharmaceutische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches erster Theil einzeln. Dritte Ausgabe. Ladenpreis: 4½ Thlr. Ermässigter Preis: 2 Thlr.

Analytische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches zweiter Theil einzeln. Dritte Ausgabe. Ladenpreis: 3 Thlr. Ermässigter Preis: 1 Thlr.

Anfangsgründe der Chemie. Anorganische und organische Chemie. Mit 150 Abbildungen. Ladenpreis: 1½ Thlr. Ermässigter Preis: 25 Sgr. Einzeln: Anorganische Chemie, statt: 25 Sgr. nur 15 Sgr.; Organische Chemie, statt 20 Sgr. nur 10 Sgr.

R. Büttner's Hülfstabellen für den praktischen Cursus der qualitativ-chemischen Analyse. Cart. 20 Sgr. Ermässigter Preis: 10 Sgr.

Bis zum Widerruf der ermässigten Preise werden diese bei Bestellungen von jeder Buchhandlung des In- und Auslandes gewährt.

Ferdinand Hirt's Verlag in Breslau.

Dr. Friedrich Wimmer's botanische Schriften.

Salices Europaeae. Recensuit et descripsit Dr. Fridericus Wimmer. 8 maj. Geh. 1866. Preis: 3 Thlr.

Dr. Friedrich Wimmer's Flora von Schlesien preussischen und österreichischen Antheils oder vom oberen Oder- und Weichsel-Quellen-Gebiet. Nach natürlichen Familien mit Hinweisung auf das Linné'sche System. Vierte Ausgabe, erweitert durch die während des letzten Jahrzehnts neu aufgefundenen Arten und Standorte. Nebst einem Gesammt-Register der Standorte. Erscheint im Beginn des Jahres 1868.

Schlesische Flora. Nach dem Linné'schen System bearbeitet auf Grund der vierten, nach natürlichen Familien geordneten Ausgabe von Dr. Friedr. Wimmer's Flora von Schlesien. Erscheint 1868.

Dr. Friedrich Wimmer's Beiträge zur Flora von Schlesien, zur Geschichte und Geographie derselben, verbunden mit einer Anleitung zu botanischen Excursionen in Schlesien, zum Sammeln, Bestimmen, Trocknen und Aufbewahren der Pflanzen, einem alphabetischen Nachweis ihrer Standorte, einem Verzeichniss der wichtigsten Höhenpunkte der Sudeten, wie des Teschnischen Gebirges und einer Profilkarte. Nebst einer Uebersicht der fossilen Flora Schlesiens von Dr. H. R. Göppert. 1845. Ladenpreis: 1 Thlr. Im Interesse der Käufer der späteren, neuen Auflagen der „Schlesischen Flora", als ein Ergänzungsband derselben, zum ermässigten Preise von ½ Thlr.

Atlas des Pflanzenreichs. In nahe an tausend Abbildungen von Pflanzen und Bäumen, wie von — nach den Zonen geordneten — Baum- und Pflanzen-Gruppen. Nach Zeichnungen von Koska, v. Kornatzky, Haberstrohm, Georgy und Baumgarten, in Holzschnitt ausgeführt von E. Kretzschmar. Mit erläuterndem Text. Bearbeitet von Dr. Friedr. Wimmer. Geheftet: 1⅔ Thlr.; gebunden: 1⅚ Thlr.

Das Pflanzenreich. Anleitung zur Kenntniss desselben nach dem Linné'schen System, unter Hinweisung auf das natürliche System. Nebst einem Abriss der Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie. Bearbeitet von Dr. Friedr. Wimmer. Mit mehr als 600 naturgetreuen Abbildungen. Erscheint bis zum Jahre 1868 in neunter Bearbeitung.

Das Pflanzenreich. Anleitung zur Kenntniss desselben nach dem natürlichen System, unter Hinweisung auf das Linné'sche System. Nebst einer Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie. Siebente Bearbeitung von Dr. Friedr. Wimmer. Mit 560 naturgetreuen Abbildungen. Geheftet 20 Sgr.; gebunden 22½ Sgr.

Theophrasti Eresii historia plantarum. Emendavit, cum adnotatione critica edidit Dr. Fridericus Wimmer. Geheftet. Ladenpreis 3 Thlr.; auf unbestimmte Zeit zum ermässigten Preise von 1 Thlr.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung des In- und Auslandes.

CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.

THEORIE UND PRAXIS

DER IN PHARMACEUTISCHEN LABORATORIEN VORKOMMENDEN PHARMACEUTISCH-, TECHNISCH- UND ANALYTISCH-CHEMISCHEN ARBEITEN,

VON

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Philosophie und der Medicin,
Königlichem Geheimen Regierungs-Rathe und Professor.



FÜNFTE BEARBEITUNG.

Nebst Hülfstabellen für die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien
und
vergleichender Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopöen von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland,
wie der von
Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein.

Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen
und
einem Spectralbilde nach Bunsen und Kirchhoff.

In einem, neunundfünfzig Bogen gr. 8 umfassenden Bande.

Verlag von Ferdinand Hirt in Breslau.

Die nachfolgenden Seiten gewähren eine umfassende Uebersicht des Inhalts.

Uebersicht des Inhalts

der fünften Bearbeitung

des „Chemischen Apothekerbuches“ von Dr. Adolf Duflos.

I. Chemische Grundbegriffe.

Definition und Gegenstand der Chemie. Die atmosphärische Luft. Der luftförmige Aggregatzustand. Gase und Dämpfe. Mariotte'sches Gesetz. Dichtigkeit der atmosphärischen Luft. Das Barometer. Absolutes Gewicht der atmosphärischen Luft. Dessen Abhängigkeit von der Temperatur. Das Thermometer. Gemengtheile der atmosphärischen Luft.

Vom Sauerstoff. Vorkommen. Entdekkung. Gewinnung. Eigenschaften. Oxydation. Das Verbrennen. Das Athmen. Das Verwesen. Feuererscheinung ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Unvollkommene Oxydation. Mittelbare Oxydation. Desoxydation. Mannigfaltigkeit d. Oxydations - Producte. Sauerstoffsäure. Sauerstoffbasen. Sauerstoffsalze. Einfache und zusammengesetzte Radicale. Gepaarte Säuren und gepaarte Basen. Nomenclatur der Sauerstoffsalze. Sättigungscapacität. Zersetzung und Erzeugung der Sauerstoffsalze. Salze im weiteren Sinne, deren Eintheilung nach Berzelius. Aeltere Ansicht von den Salzen.

Vom Wasser.

Physikal. Verhältnisse des Wassers. Der tropfbarflüssige Aggregatzustand. Verhalten des Wassers zur Wärme. Das Gefrieren. Ueberschmelzung. Das Schmelzen. Latente Wärme. Krystallisation. Krystallsysteme. Dimorphie. Wärmecapacität. Specifische und relative Wärme. Calorimeter. Das Sieden. Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke. Thermobarometer. Papin'scher Topf. Leidenfrost'sches Phänomen. Dampfwärme. Das Verdampfen. Hygrometer. Einfluss der Wärme auf das Volum des Wassers. Gewicht im Allgemeinen. Absolutes Gewicht. Metrisches Maass und Gewicht. Preuss. Maass und Gewicht. Specifisches u. relatives Gew. Pyknometer. Aräometer. Hydrostatische Waage.

Chem. Verhältnisse des Wassers. Zusammensetzung und deren Nachweis durch Analyse und Synthese. Verbindungen. Hydratwasser. Krystallwasser. Das Wasser als Lösungsmittel. Kältemischungen. Gesätt. Lösungen. Verdrängung. Wechselzersetzung chemischer Verbindungen in wässeriger Lösung. Präcipitation. Filtration. Verhalten des Wassers zu luftförmigen Körpern. Beschaffenheit der im Wasser enthaltenen Luft. Verschiedenartigkeit der natürlichen Wässer. Weiches u. hartes Wasser. Mineralwasser. Destillirtes Wasser. Destillationsapparate. Das Wasser als Vermittler chemischer Vorgänge.

Vom Wasserstoffe. Gewinnung. Eigenschaften. Diffusion. Knallgas. Anwendung als Reductionsmittel.

Von den Verbindungsverhältnissen der chemischen Elemente und deren Ausdrucksweise. Chem. Aequivalente. Tabellarische Uebersicht derselben. Deren Feststellung. Thermische und elektrolytische Aequivalente. Chemische Zeichenschrift und Formeln.

Classification der chemischen Elemente.

Allotropie u. Isomerie. Heteromerie. Metamerie. Polymerie.

Entstehung u. Umwandelung zusammengesetzter Körper. Gährung. Gährmittel od. Fermente. Fäulniss. Contagien.

II. Angewandte Chemie.

A. Ametalle.

Sauerstoff. Ozon. Antozon. Wasserstoffhyperoxyd.

Fluor. Fluorwasserstoffsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure.

Schwefel. Vorkommen. Erkennung. Eigenschaften. Sulfosäuren. Sulfobasen. Sulfosalze. Schwefelmetalle. Sauerstoff-Verbindungen. Gerein[illegible]chwefel. Schwefelmilch.

Schwefelsäure (rauchende, wasserleere, englische, reine). Schwefelsäuresalze.

Schwefelige Säure. Unterschwefelsäure. Unterschwefelige Säure. Tri-, Tetra- und Pentathionsäure.

Schwefelwasserstoff.

Selen.
Selenige Säure. Selensäure.

Tellur.
Tellurige Säure. Tellursäure.

Chlor.
Vorkommen und Gewinnung. Chlorwasser. Chlorometrie. Chlorosäuren. Chlormetalle. Chlorosalze. Chlor und organische Körper. Chlorsauerstoffverbindungen. Chlorschwefel.

Chlorwasserstoff.

Brom.
Bromwasserstoff. Brommetalle. Bromsauerstoffverbindungen.

Iod.
Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Iodwasser. Iodtinctur. Iodstärke. Iodsyrup. Iodwasserstoff. Iodmetalle. Iodsalze. Iodsauerstoffverbindungen. Iod und Schwefel. Iod u. Chlor. Iod und Brom.

Phosphor.
Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Erkennung von Phosphor in organischen Gemengen. Phosphorlösungen. Rother Phosphor. Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Wasserstoff und Metallen.

Phosphorsäure.
Vorkommen. Gewinnung als Educt, als Product durch dunkele u. durch feurige Oxydation, mittelst Salpetersäure. Metaphosphorsäure. Pyrophosphorsäure. Offic. Phosphorsäure. Phosphorsäuresalze.

Bor und Borsäure.

Kiesel und Kieselsäure.
Kieselsäuresalze. Glas. Chlorsilicium.

Kohlenstoff.
Vorkommen. Erkennung und Bestimmung. Organische Elementaranalyse. Pharmaceutische Zubereitungen (mineralische Kohle oder Graphit, vegetab. Kohle, Thierkohle, Schwammkohle), Sauerstoffverbindungen.

Kohlensäure.
Kohlensäuregas. Kohlensaures Wasser. Kohlensäuresalze. Kohlenoxydgas. Chlorkohlenoxyd- oder Phosgengas.

Kohlenstoffsulfid.
Kohlenstoffsulfidsalze. Schwefelkohlenstoff-Schwefelwasserstoff. Xanthogensäure.

Kohlenstoff und Chlor.
Zweifach-Chlorkohlenstoff. Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Einfach-Chlorkohlenstoff. Schwefeligsaurer Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.
Camphene. Alkoholene. Kohlenwasserstoffgase. Kohlenwasserstoffradicale.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Kohlenhydrate.
Die Zuckerarten (Fruchtzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Schleimzucker, Milchzucker). Die Glycoside (Salicin, Populin, Phlorhizin, Arbutin, Aesculin). Die unächten Zucker (Mannit, Glycyrrhizin, Quercit).
Die Gummiarten.
Die Stärkemehlarten. Dextrin. Vorgang bei der Brotbereitung. Lichenin. Inulin.
Die Zellensubstanz. Unterscheidung der verschiedenen organischen Fasern. Vegetabilisches Pergament. Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle. Collodium. Korksubstanz. Holzsubstanz. Producte der trocknen Destillation des Holzes.
2. Die Pectinkörper.
Pectin. Pectose. Pectinsäure. Pectase. Pectasinsäure. Fruchtgelées.
3. Die nichtflüchtigen Fettstoffe und Wachse.
Vorkommen, Gewinnung u. Reinigung. Unterscheidung als Talg, Schmalz, Butter, Oel. Trocknende und nicht trocknende Oele. Verseifung. Chem. Constitution. Verschiedene Arten von Seifen. Glycerin. Dessen Ueberführung in Propionsäure, Acrolein, Acrylsäure, Hydrine. Die Wachsarten. Prüfung des Bienenwachses.
4. Die flüchtigen Fettstoffe.
Vorkommen, Gewinnung allgemeine Eigenschaften und Prüfung. Elementare Zusammensetzung. Sauerstofffreie u. sauerstoffhaltige ätherische Oele (Campherarten. Unächte Campher). Schwefelhaltige ätherische Oele (Myronsäuren. Allylrhodanür u. dessen Umwandelungsproducte. Sinapinverbindungen u. deren Derivate). Die Theere und die gemengten ätherischen Brandöle. Die sauerstofffreien homogenen Brandöle (die Paraffine, das Naphthalin, die Hydrüre der Alkoholradicale). Die sauerstoffhaltigen Brandöle (die Phenole, Kreosote, Guajacole).
5. Die Harze, Balsame und Kautschuckstoffe.
Weich- und Hartharze. Gummiharze. Balsame (Perubalsam. Flüssiger Styrax. Copaivabalsam). Harzige Glycoside (Jalappen- u. Scammoniumharz). Kautschuck. Viscin.
6. Alkohole, Aldehyde, Aethere, Alkoholene u. s. w.
Die Alkohole im Allgemeinen und deren chemische Verhältnisse. Die

verschiedenen Gruppen von Alkoholen. Die einsäurigen Alkohole (Methyl-, Benzyl-, Cinnamyl- und Allylalkohole). Der Holz- oder Methylalkohol. Der Wein- oder Aethylalkohol u. dessen officinelle Arten. Der Fusel- oder Amylalkohol.

Die Aldehyde im Allgemeinen u. deren chemische Verhältnisse. Der Wein- oder Acetaldehyd (Acetal. Acetaldehydammoniak. Aldine).

Die Aethere (saure und neutrale, einfache und zusammengesetzte). Haloidäthere. Cyanäthere. Mercaptane. Doppeläthere. Metallhaltige Aethere. Wein- od. Aethyläther. Salpeteräther. Essigäther. Ameisenäther. Butteräther. Baldrianäther. Amyl-Essigäther u. s. w. *Spiritus Aetheris chlorati.* Chloräthyl. Aren'scher Aether. Chlormethyl. Chloroform. Iodäthyl.

Die Alkoholene im Allgemeinen. Aethylen. Chloräthylen. Sumpfgas od. Methylhydrür. Amylen.

7. Die organischen Säuren. Ursprung. Eintheilung. Chemische Constitution. Gepaarte, abgeleitete u. substituirte organische Säuren.

Oxalsäure und oxalsaure Salze.

Weinsäure.
Weinsäuresalze. Metaweinsäure. Isoweinsäure. Tartralsäure. Weinsäureanhydrid. Brenz-Weinsäure. Tartronsäure. Trauben-Säure. Rechts- u. linksdrehende Wein-Säure. Desoxalsäure.

Citronsäure.
Aconitsäure. Itaconsäure. Citronsäure.

Aepfelsäure.
Brenzäpfelsäure. Inactive Aepfelsäure.

Milchsäure.
Milchsäureanhydrid. Lactid. Alanin.

Ameisensäure.
Ameisensäuresalze. Ameisengeist.

Essigsäure.
Essig. Concentrirter Essig. Concentrirteste Essigsäure. Essigsäuresalze. Aceton. Alkarsin.

Buttersäure.

Baldriansäure.

Benzoësäure.
Vorkommen und Entstehung. Gewinnung auf trockenem u. auf nassem Wege. Benzoësäureanhydrid. Benzoësäuresalze. Substituirte Benzoësäuren (sulfoxylirte, nitrirte, amidirte Benzoësäure, amidacetoxylirte Benzoësäure oder Hippursäure, deren Vorkommen und Ueberführung in Benzoëäure und Glycocole, acetylirte Benzoësäure od. Zimmtsäure, deren Vorkommen und Gewinnung).

Bernsteinsäure.
Vorkommen und Erzeugung. Bernsteinsäureanhydrid. Bernsteinsäuresalze. Beziehung der Bernsteinsäure zum Asparagin. Amidobernsteinsäure.

Santoninsäure oder Santonin.
Santoninsaures Natron. Santoninsaures Quecksilberoxydul.

Gallusgerbsäure.
Gallussäure. Pyrogallussäure. Metagallussäure. Eichengerbstoff. Catechugerbstoff. Kinogerbstoff. Caffeegerbstoff. Caffeesäure.

Gallensäure.
Cholalsäure. Glycocholalsäure. Taurocholalsäure. Taurin, dessen Entstehung aus Isäthionamid. Gallenfarbestoffe. Gallenfett od. Cholesterin. Gallenconcremente. Bezoare. Lithofellinsäure.

Stickstoff.
Entdeckung. Vorkommen. Gewinnung. Erkennung. Quantitative Bestimmung. Chem. Verhalten.

Stickstoff und Sauerstoff.

Salpetersäure.
Nitroverbindungen. Salpetersäuresalze. Quantitative Bestimmung.

Rothe Salpetersäure.
Untersalpetersäure. Salpeterige Säure. Stickoxyd. Stickoxydul.

Stickstoff u. Wasserstoff.
Ammoniak. Amid. Ammonium. Ammoniumsalze. Deren Ueberführung in Amide und Nitrile. Ueberführung der Amide in Aminsäuren. Amethane.

Officin. Ammoniumpräparate.
Salmiakgeist. Kohlensaures Ammoniumoxyd. Essigsaures Ammoniumoxyd. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd. Schwefelammonium. Chlorammonium. Iod- und Brom-ammonium.

Substituirte Ammoniake oder Aminbasen.
Erzeugung. Aethylirte Aminbasen (Aethylamin. Methylamin). Phenylirte Aminbasen (Anilin. Toluidin). Aethylirte Anilinbasen. Anilide. Anilidsäuren. Substituirte Aminbasen.

Natürliche Pflanzenbasen oder Alkaloide.
Vorkommen. Chemische Constitution. Allgem. Eigenschaften.

Opiumalkaloide.
Morphin (Gewinnung. Verhalten gegen Reagentien. Aequivalent. Salze). Codein. Narkotin. Meconin. Meconsäure.

Strychnosalkaloide.
Strychnin (Verhalten gegen Reagentien. Aequivalent. Salze). Brucin. Kakothelin.

Chinaalkaloide.
Vorkommen. Gewinnung Quantitat. Prüfung der Chinarinde. Cinchonin u. Cinchoninsalze. Chinin . Chininsalze. Chinidin. Cinchonidin. Aricin. Chinioidin. β Chinin. Chinasäure. Deren Ueberführung in Chinon u. Benzoësäure. Chinagerbsäure. Chinaroth. Chinovin.

Alkaloide aus Solaneen. Solanin. Atropin. Atropinsalze. Tropin. Atropasäure. Nicotin.
Coniin und Conhydrin.
Veratrin.
Colchicin.
Aconitin.
Caffein und Theobromin.

Stickstoff u. Kohlenstoff.

Cyan.
Erzeugung. Gewinnung. Eigenschaften. Cyanmetalle.

Cyanwasserstoff.
Offic. Blausäure. Amygdalin. Bittermandelwasser. Benzoin. Benzil. Benzhydramid. Bittermandelöl. Unächtes Bittermandelöl oder Nitrophenyl. Blausäurefreies Bittermandelöl od. Benzaldehyd. Dessen künstliche Erzeugung.

Cyansauerstoff od. Cyansäure.
Cyansaures Ammoniumoxyd. Harnstoff. Dessen Vorkommen und künstl. Erzeugung. Dessen Ueberführung in Cyansäurehydrat (Cyanursäure. Cyamelid. Allophansäure). Aethylirte Harnstoffe. Sinapolin. Rhodallin. Metallhaltige Harnstoffe. Kreatin. Kreatinin. Sarkosin.

Harnsäure.
Vorkommen. Gewinnung Erkennung. Salze. Chemische Constitution. Umsetzungs - Producte (Alloxan. Alloxansäure. Alloxantin. Muraxid. Parabansäure). Beziehungen zu Caffein und Theobromin (Cholestrophan. Amelinsäure).

B. Metalle.

Kalium.

Vorkommen. Gewinnung Eigenschaften. Bestimmung.
Kaliumoxydhydrat.
Aetzkalilauge. Trockenes Aetzkali. Geschmolzenes Aetzkali. Chemisch reines Aetzkali.
Kohlensaures Kali.
Potasche (Alkalimetrie). Gereinigtes kohlensaures Kali. Reines kohlensaures Kali.
Zweif.-kohlensaures Kali.
Schwefelsaures Kali.
Salpetersaures Kali.
Salpeterigsaures Kali.
Chlorsaures Kali.
Saures kleesaures Kali.
Saures weinsaures Kali.
Roher Weinstein. Gereinigter Weinstein. *Liquor pyrotartaricus. Sal tartari.*
Neutrales weinsaures Kali.
Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd.
Weinsaures Kali-Natron.
Boraxweinstein.
Essigsaures Kali.
Schwefelkalium.
Schwefelleber. Kaliumsulfhydrat.
Chlorkalium.
Bromkalium.
Iodkalium.
Cyankalium.
Kalium-Eisencyanür.
Wasserstoff - Eisencyanür.
Kalium-Eisencyanid.
Wasserstoff - Eisencyanid. Nitro-Kalium-Eisencyanid. Nitro - Natrium-Eisencyanid. Nitro - Wasserstoff - Eisencyanid. Liebig's Cyankalium.
Rhodankalium.
Rhodan. Rhodanammonium (Melan. Melamin. Ammelin. Ammelid). Rhodanwasserstoff. Allylrhodanür.

Natrium.

Natriumoxyd. Natriumsalze. Bestimmung.
Natriumoxydhydrat.
Natronlauge. Natronkalk.
Einfach-kohlensaures Natron.
Zweif. - kohlensaures Natron.
Schwefelsaures Natron.
Carlsbadersalz. Wasserleeres saures schwefelsaures Natron.
Unterschwefeligsaures Natron.
Phosphorsaures Natron.
Pyrophosphorsaures Natron.
Unterphosphorigsaures Natron.
Salpetersaures Natron.
Chlorsaures Natron.
Chlornatron.
Borsaures Natron.
Essigsaures Natron.
Rothsalz.
Saures weinsaures Natron.
Chlornatrium.
Iodnatrium.

Lithium.

Lithiumoxyd. Kohlensaures Lithion.

Caesium u. Rubidium.

Spectralanalyse.

Baryum.

Baryumoxyd. Baryumsalze. Bestimmung.
Baryumoxydhydrat.
Baryumhyperoxyd.
Schwefelsaurer Baryt.
Chlorbaryum.
Kohlensaurer Baryt.
Salpetersaurer Baryt
Chlorsaurer Baryt.

Strontium.

Strontianoxyd. Strontiumsalze. Quantitative Bestimmung.
Strontianhydrat.
Kohlensaurer Strontian.
Chlorstrontium.
Salpetersaurer Strontian.
Chlorsaurer Strontian.

Calcium.

Calciumoxyd. Calciumsalze. Quantitative Bestimmung.
Gebrannter Kalk.
Kalkwasser.
Kohlensaurer Kalk.
Phosphorsaurer Kalk.
Unterphosphorigsaurer Kalk.
Schwefelsaurer Kalk.
Unterchlorigsaurer Kalk.
Chlorkalk. Chlorkalkprüfung.
Chlorcalcium.
Schwefelcalcium.
Calciumsulfhydrat.
Rhusma.

Magnesium.

Magnesiumoxyd. Magnesiumsalze. Quantitative Bestimmung.
Gebrannte Magnesia.
Kohlensaure Magnesia.
Magnesiawasser.
Schwefelsaure Magnesia.
Weinsaure Magnesia.

Citronsaure Magnesia.

Alumium.

Vorkommen. Darstellung.
Alumiumoxyd.
Alumiumoxydsalze.
Alumiumoxydhydrat.
Alaun.
Alaune. Gebr. Alaun. Concentrirter Alaun.

Beryllium.

Beryllerde (Süsserde. Glycinerde).

Zirkonium.

Zirkonerde.

Thorium.

Thorerde.

Yttrium. Terbium. Erbium.

Yttererde. Terbinerde. Erbinerde.

Cer. Lanthan. Didym.

Titan.

Titanerze. Titanoxyd. Titansäure.

Tantal. Niob.

Tantalite.

Chrom.

Chromerze. Chromsauerstoffverbindungen.
Chromsäure.
Rothes chromsaures Kali.
Gelbes chromsaures Kali.
Quantitat. Bestimmung.

Vanadin.

Vanadinsäure.

Uran.

Uranerze. Uransäure.

Mangan.

Manganerze. Mangansalze.
Braunstein.
Braunsteinprüfung.
Schwefelsaures Manganoxydul.
Kohlensaures Manganoxydul.
Essig- u. baldriansaures Manganoxydul.
Manganchlorür.
Uebermangansaures Kali.
Titrirte Lösung zur Eisenbestimmung.

Eisen.

Eisenerze. Eisengewinnung. Eisensauerstoffverbindungen. Eisenoxydulsalze. Eisenoxydsalze. Quantitat. Eisenbestimmung.
Eisenpulver. Reducirtes Eisen.
Schwarzes Eisenoxydul.
Eisenmohr nach Lemery. Eisenmohr nach Wöhler. Eisenoxydul-oxyd.
Eisenoxyd. Eisenoxydhydrat.
Breiiges Eisenoxydhydrat.
Schwefelsaures Eisenoxydul.
Schwefelsaures Eisenoxyd
Blaues phosphorsaures Eisen.
Weisses phosphorsaures Eisenoxyd.
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.
Essigsaures Eisenoxyd.
Eisenweinstein.
Stahlkugeln.
Weinsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd.
Citronsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd.
Milchsaures Eisenoxydul.
Eisen und Chlor.
Eisenchlorür. Eisenchlorid. Eisensalmiak. Eisentinctur.
Eisen und Iod.
Syrupus ferri iodati. Ferrum iodatum saccharatum.
Eisen und Cyan.
Eisencyanür-cyanid.
Reines Berlinerblau.
Turnbull's Blau. Basisches Berlinerblau.
Käufliches Berlinerblau.
Eisen und Schwefel.
Natürliches Schwefeleisen. Hydratisches Schwefeleisen. Geschmolzenes Schwefeleisen.

Zink.

Zinkerze. Zinkgewinnung. Zinksalze.
Zinkoxyd.
Tutia. Weisses Nicht.
Schwefelsaures Zinkoxyd.
Zinkvitriol oder Gallitzenstein.
Essigsaures Zinkoxyd.
Baldriansaures Zinkoxyd.
Chlorzink.
Iodhaltiges Chlorzink oder Schulze'sches Reagens.
Zink und Cyan.
Reines Cyanzink. Zink-Eisencyanür. Kaliumhaltiges Zink-Eisencyanür.

Indium.

Kobalt.

Kobalterze. Kobaltsalze.

Nickel.

Nickelerze. Nickelsalze. Nickellegirungen (Neusilber).

Kupfer.

Kupfererze. Kupfergewinnungsprocess. Kupfersalze. Quantitative Bestimmung.
Kupferoxyd.
Liquor antimiasmaticus.
Schwefelsaures Kupferoxyd.
Blauer Vitriol. Kupfersalmiak.
Essigsaures Kupferoxyd.
Grünspahn. Kupferfarbe. *Lapis divinus.*

Cadmium.

Cadmiumsalze. Schwefelsaures Cadmiumoxyd. Chlor-, Brom- und Iodcadmium.

Thallium.

Blei.

Bleierz. Bleigewinnung. Bleisauerstoffverbindungen. Bleisalze. Quantitative Bestimmung.
Bleiglätte.
Mennige.
Bleiweiss.
Reines kohlens. Bleioxyd.
Essigsaures Bleioxyd.
Bleiessig. Bleiwasser. Anderthalb - basisches essigsaures Bleioxyd.
Chlorblei.
Iodblei.

Wismuth.

Wismutherze. Gewinnung. Legirungen (leichtflüssige Metallgemische).

Wismuthoxyde. Wismuthsalze.
Basisch - salpetersaures Wismuthoxyd.
Baldriansaures Wismuthoxyd.

Zinn.
Zinnerze. Gewinnung. Verhalten zu Säuren. Zinnoxyde. Zinnchlorür. Zinnchlorid. Musivgold.

Wolfram.

Molybdän.
Molybdänsäure. Molybdänsaures Ammoniumoxyd.

Antimon.
Antimonerze. Gewinnung als rohes und als reines Antimonmetall. Verhalten gegen Säuren und Reagentien.
Antimon und Sauerstoff.
Antimonige Säure od. Antimonoxyd.
Algerothpulver. *Flores Antimonii. Vitrum Antimonii.*
Antimonsäure.
Antimonium diaphoreticum. Kali stibicum. Nitrum stibiatum. Materia perlata.
Metantimonsäure. Metantimonsaures Natron.
Weinsaures Antimonoxyd-Kali.
Antimon und Chlor.
Antimonig es Chlorid (*Butyrum Antimonii*). Antimonchlorid.
Antimon und Iod.
Antimon und Schwefel.
Schwarzes Schwefelantimon.
Cinis Antimonii. Vitrum Antimonii. Crocus Antimonii. Hepar Antimonii.
Braunrothes Schwefelantimon.
Mineralkermes auf nassem Wege, auf trockenem Wege. Reines amorphes Schwefelantimon.
Antimonsulfid oder Goldschwefel.
Schlippe'sches Salz. Spiessglanzseife. Schwefelspiessglanzkalk.

Arsen.
Vorkommen. Erkennung im Allgemeinen. Marsh'sche Probe. Quantitative Bestimmung.
Arsenige Säure.
Verhalten gegen Reagentien. Arsenigsaure Salze. *Solutio arsenicalis.*
Arsensäure.
Bereitung. Verhalten gegen Reagentien. Arsensaure Salze. *Aqua arsenicalis. Ferrum arsenicum.*
Arsen und Chlor.
Arsen und Iod.
Arsen und Schwefel.
Gelbes Schwefelarsenik. Rothes Schwefelarsenik. Königsgelb.

Osmium.

Ruthenium.

Rhodium.

Iridium.

Palladium.
Palladiumchlorür als Reagens.

Platin.
Platinerz. Platinchlorid. Platinsalmiak. Platinschwamm. Platinmohr.

Gold.
Gewinnung. Gemünztes Gold. Bijouteriegold. Reines Gold. Verhalten gegen Säuren und Reagentien. Goldpurpur. Photographisches Goldsalz.
Gold und Sauerstoff.
Goldoxydul. Goldsäure. Knallgold.
Gold und Chlor.
Goldchlorid. Chlorgoldsaures Chlornatrium, reines und kochsalzhaltiges.
Gold und Iod.
Gold und Cyan.
Kalium-Goldcyanür.

Silber.
Vorkommen u. Gewinnung. Brandsilber. Gemünztes Silber. Bijouteriesilber. Reines Silber.
Silber und Sauerstoff.
Silbersalze. Berthollet's Knallsilber.
Salpetersaures Silberoxyd.
Höllenstein. Zeichendinte. Brugnatelli's Knallsilber.
Schwefelsaures Silberoxyd.
Silber und Chlor.
Silber und Brom.
Silber und Iod.
Silber und Cyan.
Cyansilberkalium.

Quecksilber.
Vorkommen und Reinigung. Quecksilbermohre. *Aqua mercurialis.* Erkennung im Allgemeinen.
Quecksilber und Sauerstoff.
Verhalten gegen Reagentien.
Quecksilberoxyd.
Quecksilberstickstoff.
Salpetersaures Quecksilberoxyd.
Schwefelsaures Quecksilberoxyd.
Phosphorsaures Quecksilberoxyd.
Dessen Verhalten gegen Kochsalzlösung u. hierauf gegründete maassanalytische Bestimmung des Quecksilberoxyds.
Knallquecksilber.
Quecksilberoxydul.
Mercurius solubilis Hahnemanni. Mercurius cinereus Blackii.
Salpetersaures Quecksilberoxydul.
Essigsaures Quecksilberoxydul.
Phosphorsaures Quecksilberoxydul.
Weinsaures Quecksilberoxydul.
Quecksilber und Chlor.
Quecksilberchlorid.
Bereitung auf trocknem und auf nassem Wege. Alembrothsalz.
Weisses Quecksilberpräcipitat.
Quecksilberchlorür.
Bereitung auf trocknem und auf nassem Wege. *Mercurius cinereus Moscati. Mercurius cinereus Saunderi.*
Quecksilber und Iod.
Quecksilberiodür.
Quecksilberiodid.
Kalium - Quecksilberiodid. Geoghegan'sches Salz.
Quecksilber und Cyan.
Paracyan. Scheele'sche Blausäure. Gegengift gegen Cyanquecksilber.

Cyan - Quecksilber als Reagens.
Quecksilber u. Schwefel.
SchwarzesSchwefelquecksilber.
Aethiops narcoticus. Aethiops mineralis. Aethiops antimonialis.
Rothes Schwefelquecksilber oder Zinnober.
Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.
Solutio Donovani.

III. Chem. Analyse.

Chemische Analyse im Allgemeinen.

Chemische Analyse auf trocknem Wege.

Das Löthrohr.
Die Löthrohrflamme.
Die Unterlage bei Löthrohrversuchen.
Löthrohrreagentien.
Prüfung im Glaskolben.
Prüfung in der offenen Röhre.
Prüfung auf der Kohle.
Prüfung auf dem Platindrahte.

Chemische Analyse auf nassem Wege.

Prüfung mit Wasser.
Prüfung mit Reagenspapieren.
Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.
Prüfung mit Schwefelwasserstoff.
Prüfung mit Schwefelammonium.
Prüfung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd.
Prüfung mit phosphorsaurem Ammoniumoxyd.
Prüfung auf Alkalien.
Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen.
Prüfung mit salpetersaurem Baryt.
Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.
Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul.
Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxyd.
Prüfung von in Wasser unlöslichen Körpern.
Prüfung metallischer Körper.

Anhang.

Prüfung der Harnsteine.
Prüfung des Guano.

IV. Hülfstabellen für die Praxis der pharmaceutischen Laboratorien.

I. Tabelle über Spannkraft und Dichte des Wasserdampfes bei Temperaturen zwischen — 20 und + 30 nach dem Versuche von Regnault.

II. Tabelle zur Vergleichung d. Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammengewichte u. dem ehemaligen preussischen Landesgewichte.

III. Tabelle zur Vergleichung des Medicinalgewichts verschiedener Länder mit dem Grammengewichte.

IV. Tabelle zur Verwandelung des preuss. Medicinalgewichts in französisches Grammen- u. neues preussisch.Landesgewicht (Zollgewicht).

V. Tabelle zur Verwandelung des neuen preuss. Civilgewichts in Grammengewicht und preuss. Medicinalgewicht.

VI. Tabelle zur Verwandelung des Grammengewichts in preuss. Medicinalgewicht und in neues Civilgewicht (Zollvereinsgewicht).

VII. Reductions-Tabelle der Aräometergrade von Baumé, Cartier und Beck auf specif. Gewichte bei 12½ ° C. Temperatur:
1) Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.
2) Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

VIII. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei 15,55 ° C. nach Fownes.

IX. Tabelle über das specif. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an $HOSO^3$ u. an wasserfreier Schwefelsäure bei 15 ° C. nach Bineau.

X. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem specif. Gewicht bei 15,55° C. nach Ure.

XI. Tabelle über den Gehalt der flüssigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und trocknem Chlorwasserstoff bei verschiedenem spec. Gewichte bei 15,55°C. nach Demselben.

XII. Tabelle über den Gehalt der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

XIII. Tabelle über den Gehalt der Aetzkalilösung an wasserleerem Kali (Kaliumoxyd) bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XIV. Tab. über den Gehalt einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XV. Tab. über den Gehalt einer Auflösung von kohlensaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XVI. Tab. über den Gehalt einer Auflösung von Chlornatrium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XVII. Tabelle über den Gehalt einer Lösung von Chlorammonium an aufgelöstem Salze bei ver-

schiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XVIII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Chlorcalcium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XIX. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Chlorbaryum an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XX. Tab. über den Gehalt einer Auflösung von schwefelsaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXI. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von schwefelsaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an krystallisirtem und wasserleerem Salze bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XXIII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von salpetersaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXIV. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Weinsäure an Weinsäurehydrat bei verschiedenen specif. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXV. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen specif. Gewichten bei 14° C. nach Carius.

XXVI. Tabelle über den Siedepunkt wässeriger Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt nach Legrand.

Gesetz, betreffend das Preuss. Medicinal-Gewicht (mit 1. Jan. 1868 in Kraft tretend).

V. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate.

I. Der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopöen von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland.

II. Der Pharmacopée française und der Pharmacopoea Germaniae.

III. Der Pharmacopoea Borussica, Ed. VI. u. VII., mit den Pharmacopöen von Hannover, Hessen u. Schleswig-Holstein.

VI. Alphabetische Uebersicht der vorkommenden deutschen u. lateinischen Benennungen.

I. Uebersicht der vorkommenden deutschen Benennungen.

II. Uebersicht der vorkommenden lateinischen Benennungen.

Der vorliegenden, den Schülern des Verfassers als ein Vermächtniss gewidmeten neuen Bearbeitung des chemischen Apotheker-Buches liegt dieselbe Tendenz zu Grunde, welche in dem Vorworte zur früheren Ausgabe ausgesprochen wurde, nämlich dem angehenden Pharmaceuten als Leitfaden bei seinen academischen und Privat-Studien, dem praktischen Apotheker als Führer und Rathgeber bei seinen chemischen Arbeiten zu dienen.

Möge das Werk, welches gleichsam den Schlussstein der schriftstellerischen Thätigkeit des Verfassers bildet, unter seinen zahlreichen, im deutschen Vaterlande allerwärts zerstreuten pharmaceutischen Freunden und Schülern eine günstige Aufnahme finden, letzteren auch zur freundlichen Erinnerung an den ehemaligen Lehrer dienen, und ihnen ein Mittel sein, dessen mündliche Worte den eigenen Jüngern zugänglich zu machen. Eine Menge neuer, in den Text eingedruckter Holzschnitte, für deren Beigabe ich dem mir eng befreundeten Verleger zu grossem Danke verpflichtet bin, wird dazu dienen, die bei den Vorlesungen vorgeführten und benutzten Apparate zu veranschaulichen und deren Construction dem Principe nach und nach Maassgabe der zu Gebote stehenden Mittel zu erleichtern.

Annaberg im Erzgebirge, im Juni 1867. Dr. Adolf Duflos.

Einleitung.

§ 1. Chemische Gifte nennt man gewisse chemische Zubereitungen, welche, in assimilirbarer Form dem lebenden Körper zugeführt, eine die Gesundheit, d. h. den normalen Zustand des lebenden Organismus, mehr oder minder gefährdende Störung gewisser organischer Functionen hervorrufen, sei es nun dadurch, dass sie auf das Organische zerstörend einwirken (z. B. die concentrirten Mineralsäuren, die Alkalien), oder selbst in die Organisation der Gewebe eingehen (z. B. Bleioxyd), wodurch diese in dem einen wie in dem andern Falle zur Ausübung ihrer Functionen mehr oder weniger unfähig werden; oder endlich dadurch, dass sie die Assimilation der Blutbestandtheile oder des atmosphärischen Sauerstoffs hemmen oder in abnormer Weise steigern, in Folge chemischer oder sogenannter katalytischer Einwirkung auf diese letzteren (z. B. Arsenik und Blausäure). Was unter chemischen Giften zu verstehen

Von diesen beiden letzteren Körpern können derartige merkwürdige Einflüsse ausserhalb des Organismus in ausgezeichneter Weise wahrgenommen werden. Uebergiesst man z. B. chemisch reines Zink mit kalter verdünnter reiner Schwefelsäure, so ist die Einwirkung anfangs sehr gering, wird aber sofort sehr stürmisch beim Hinzugeben einer ganz geringen Menge von aufgelöster arseniger Säure.

Werden verdünnte Lösungen von Kleesäure und Iodsäure zusammengegeben, so ist in kurzer Zeit eine wechselseitige Reaction und Zerlegung wahrnehmbar, die Mischung färbt sich durch abgeschiedenes Iod bräunlich und Blasen von Kohlensäuregas steigen auf, bis endlich bei angewandten richtigen Verhältnissen die wech-

selseitige Zerlegung eine vollständige ist (nämlich $IO^5 + 5C^2O^3 = I + 10CO^2$). Hat man jedoch sogleich von vornherein ein Minimum Blausäure der Mischung zugefügt, so ist in verschlosssenen Gefässen auch nach Wochen und Monaten eine Zerlegung in der vorerwähnten Weise nicht wahrzunehmen. Bleibt aber das Gefäss unverschlossen, so verdunstet allmälig die Blausäure und die Reaction tritt ein (Millon). — Worauf diese eigenthümliche Wirksamkeit der Blausäure beruhe ist uns unbekannt. Wir nennen dieselbe eine katalytische, nicht in dem Sinne, dadurch eine Erklärung davon zu geben, sondern vielmehr als Eingeständniss unserer Unkenntniss.

Aehnlich nun verhält es sich mit der so ausserordentlich giftigen Wirkung, welche die Blausäure auf den thierischen Körper ausübt, denn auch deren Grundursache ist uns gänzlich unbekannt. Möglicher Weise könnte sie aber ebenfalls darin liegen, dass durch dieselbe im lebenden Organismus die Sistirung gewisser chemischer Vorgänge, von deren Fortdauer auch die Fortdauer des Lebens abhängig, so z. B. die Assimilation des eingeathmeten Sauerstoffs, veranlasst würde.

Eintheilung der chemischen Gifte.

§ 2. Gewöhnlich werden die chemischen Gifte je nach der Art der Wirkung, welche sie auf den lebenden Körper ausüben, eingetheilt und demnach scharfe, ätzende, narkotische Gifte u. s. w. unterschieden. Die Wirkung eines Giftes ist aber sehr oft eine mehrfach complicirte, und kann auch je nach der Form, in welcher das Gift dem Organismus zugeführt wird, eine sehr verschiedene sein, und nicht immer lassen sich ausserdem die primären Wirkungen von den secundären, d. h. von den resultirenden, genügend unterscheiden. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit ist daher eine solche Eintheilungsweise nicht gut durchführbar, und zur Zeit eine vorzugsweise auf chemische Principien basirte vorzuziehen. Dem zufolge sind im Nachfolgenden die in Betracht kommenden Gifte in nachstehende Rubriken vertheilt:

I. Gifte aus der Abtheilung der Chloroide. (Chlor und Chloralkalien, Brom und Bromalkalimetalle, Iod und Iodalkalimetalle.)

II. Gifte aus der Abtheilung der Säuren oder saure Gifte.

Eintheilung der chemischen Gifte.

Mineralsäuren. (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure.)

Pflanzensäuren. (Kleesäure, Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure.)

III. Alkalische Gifte.

Aetzende Alkalien. (Aetzkali, Aetznatron, Aetzammoniak, Aetzkalk, Aetzbaryt, Aetzstrontian.)

Kohlensaure Alkalien. (Kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak.)

Geschwefelte Alkalien oder Schwefelleber.

IV. Gifte aus der Abtheilung der Salze oder salzige Gifte. (Alaun, Salpeter, Salmiak, Chlorbaryum, kohlensaurer Baryt, chromsaures Kali.)

V. Gifte aus der Abtheilung der Metalloide. (Phosphor.)

VI. Gifte aus der Abtheilung der Schwermetalle oder Metallgifte. (Arsenikalische Gifte, Antimonialgifte, Bleigifte, Wismuthgifte, Zinkgifte, Kupfergifte, Quecksilbergifte, Silbergifte.)

VII. Cyangifte. (Cyanwasserstoff oder Blausäure, blausäurehaltige Oele und Wässer, Cyankalium, Cyanzink, Cyanquecksilber.)

VIII. Gifte aus der Abtheilung der Alkaloide. (Coniin, Nicotin, Anilin, Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Atropin.)

I.

Gifte aus der Abtheilung der Chloroide.

Chloroidische Gifte.

§ 3. Man bezeichnet mit dem Namen Chloroide eine Trias von Elementarstoffen, deren wichtigster Repräsentant das Chlor ist, daher der Name. Sie werden nicht selten auch Halogéne (Haloide) genannt, d. h. Salzerzeuger, weil sie mit den Alkalimetallen im weiteren Sinne nicht zu Basen, sondern zu neutralen salzähnlichen Verbindungen (Haloidsalze) sich vereinigen, wohin z. B. das allbekannte Kochsalz (Chlornatrium) gehört. Diese Chloroide sind Chlor, Brom und Iod.

Diese Stoffe, im isolirten Zustande im Allgemeinen am äusseren Ansehen und an ihren schwer zu verlarvenden Wirkungen auf die Geruchsorgane leicht erkennbar, gehören zu den sogenannten ätzenden Giften und wirken theils örtlich, theils in Folge ihrer grossen Expansibilität wesentlich auf die Athmungswerkzeuge verletzend ein, besonders die beiden ersteren. Chlor und Brom sind ausserdem in hohem Grade säurebildend und wirken auch hierdurch entmischend auf die damit in Berührung kommenden organisirenden Theile, besonders die Schleimhäute.

Gegenmittel.

Als Gegenmittel gegen durch chloroidische Gifte verursachte Vergiftungszufälle sind verdünntes Schwefelwasserstoffwasser, sowohl zum Riechen als zum Trinken, ferner das Einathmen von Ammoniak- und Anilindampf durch Mund und Nase empfohlen worden. Am zweckmässigsten ist aber sicherlich eine Mischung von hydratischem Schwefeleisen und gebrannter Magnesia mit Wasser, indem dadurch nicht allein der noch vorhandene Theil dieser Stoffe, sondern auch die gebildete Säure sogleich beseitigt

wird. Die Producte der Reaction sind chlor-, brom- oder iodwasserstoffsaure Magnesia, Eisenoxydulhydrat und abgeschiedener Schwefel. In Fällen, wo das genannte Mittel nicht schnell genug zur Hand ist, kann in Wasser zerrührtes Eiweiss angewandt werden. Gegen die vom Einathmen der Dämpfe herrührenden übelen Zufälle ist das Einathmen der von einem heissen aromatischen Aufgusse (Chamillen, Flieder, Baldrian) aufsteigenden Dünste vor allem zu empfehlen.

Bereitung eines sehr allgemeinen Gegengiftes.

Da sich noch häufig die Gelegenheit darbieten wird, des im Vorhergehenden genannten Gegengiftes Erwähnung zu thun, auch dessen Vorräthighalten in Apotheken nicht genug empfohlen werden kann, so möge hier die Angabe seiner Bereitungsweise einen Platz finden.

In 6 Theile officinellen Salmiakgeist (spec. Gewicht = 0,960) wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, dann werden noch 4 Theile desselben Salmiakgeistes zugesetzt; die Mischung wird in einer geräumigen Flasche mit der 6fachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit eine frischbereitete Auflösung von 8 Theilen krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul in der doppelten Menge Wassers eingetragen. Man schüttelt das Ganze wohl um, füllt das Gefäss, wenn es von den genannten Materialien nicht ganz angefüllt sein sollte, mit frisch aufgekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser vollends voll, verschliesst es gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Niederschlag abermals mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen, zieht das Klare ab und wiederholt diese Operationen noch einige Male. Andererseits zerrührt man 2 Theile gebrannte Magnesia mit Wasser zu einer Milch, fügt letztere dem breiigen hydratischen Schwefeleisen zu, schüttelt um, giebt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, als erforderlich, um das Gefäss zu füllen, verschliesst letzteres gut und bewahrt den Inhalt zum Gebrauche auf. Derselbe hält sich, wenn nur für guten Verschluss gesorgt ist, eine unbegrenzte Zeit unverändert und wird bei der Dispensation zuvor wohl umgeschüttelt. — Es ist dieses Mittel ausser gegen die chloroidischen Gifte auch gegen alle Metallgifte, Cyanquecksilber nicht ausgenommen, wirksam, denn letzteres wird

dadurch in Schwefelquecksilber übergeführt unter Bildung von unschädlichem Magnesium-Eisencyanür.

---

1. Chlor.

Chlor. § 4. Chlor kommt im unverbundenen Zustande natürlich nicht vor, tritt aber in allen Fällen auf, wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz und Schwefelsäure mit Metallhyperoxyden (Braunstein, Mennige) oder gewissen Metallsäuren (Chromsäure, Mangansäure) und deren Salzen, ebenso auch mit Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure, Iodsäure und deren Salzen in Wechselwirkung gebracht wird, besonders in der Wärme, endlich auch beim Zusammenbringen eines sogenannten Bleichsalzes (Chlorkalk, Javelle'sche Lauge) mit irgend einer Säure oder einem sauren Salze (z. B. Alaun), und zwar hier schon in der Kälte. Es ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen luftförmig (Chlorgas), von schwachgelblicher Farbe und ganz eigenthümlichem, höchst verletzenden Geruche, bleicht mit vegetabilischen Farben (Lackmus, Indigo) gefärbte Gewebe (Bromgas wirkt ähnlich), lässt einfaches Stärkepapier (in dünnen Stärkekleister getauchtes und dann wieder getrocknetes ungeleimtes Papier) unverändert (Unterschied von Brom- und Ioddampf), färbt iodkaliumhaltiges Stärkepapier (in eine sehr verdünnte Iodkaliumlösung getauchtes Stärkepapier) blau. Letztere Wirkung üben auch Bromdämpfe und die Dämpfe von salpeteriger Säure aus. Ein längeres Verharren des gebläuten Papiers innerhalb des Chlor- und Bromgases macht die anfänglich entstandene Bläuung wieder verschwinden; diess geschieht aber nicht oder doch erst nach viel längerer Zeit, wenn die Dämpfe, welche die Bläuung hervorgerufen, salpeterigsaure Dämpfe waren.

Wasser nimmt dem Gewichte nach ungefähr $^1/_3$ % oder sein doppeltes Volum Chlorgas auf, erhält dadurch Farbe und Geruch des Gases und wirkt ebenfalls bleichend auf vegetabilische Farben, dagegen wird Guajakpapier (ungeleimtes Papier, welches durch eine weingeistige Lösung von 1 Th. Guajakharz in 24 Th. Weingeist gezogen und wieder getrocknet worden ist) dadurch gebläut, ebenso auch iod-

kaliumhaltiges Stärkepapier oder mit wenig Iodkaliumlösung versetzter Stärkekleister. Ein blankes Silberblech oder eine blanke Silbermünze wird beim Eintauchen geschwärzt, in Folge eines entstandenen dünnen Ueberzugs von Silberchlorür, welcher durch Salmiakgeist sich leicht entfernen lässt. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, erleidet Chlorwasser allmälig eine Veränderung; der Gehalt an freiem Chlor vermindert sich, und damit Farbe, Geruch und bleichende Wirksamkeit, und verschwindet endlich ganz. Die Flüssigkeit enthält nun an dessen Stelle eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure und röthet dauernd Lackmuspapier. Höllensteinlösung wird nach wie vor käsigweiss gefällt. Ein ganz geringer Ueberrest an freiem Chlor kann am sichersten noch durch Guajakpapier erkannt werden.

Chlor in organischen Gemengen.

Chlor in organischen Gemengen.

§ 5. Bei der schnellen und kräftigen zerstörenden Einwirkung, welche freies Chlor auf alle organische Stoffe ausübt, und wodurch es selbst in Chlorwasserstoff (Salzsäure) übergeführt wird, können Gemenge von organischen Substanzen, z. B. Arzneimischungen, Speisen, zu denen Chlorwasser zugemischt worden, bei der Untersuchung nicht wohl mehr die oben beschriebenen, das freie Chlor charakterisirenden Reactionen darbieten, es sei denn, dass die Menge des Chlors überwiegend gewesen und erst eine sehr kurze Zeit seit dem Hinzuthun verflossen sei. Jedenfalls wird aber ein solches Gemenge mehrentheils sauer reagiren und man wird daher in solchem Falle die Anwesenheit von freier Salzsäure darin nachweisen können. Wenn das verdächtige Gemenge ungelöste organische Theile enthält, und eine grössere Menge von Chlor darauf eingewirkt hat, so könnte es wohl der Fall sein, dass erstere Chlor im fixirten oder latenten Zustande, d. h. als Substituens von ausgetretenem Wasserstoff, enthalten. Um dies zu ermitteln, müssen die ungelösten Theile gesammelt, mit reinem destillirten Wasser so lange ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Höllensteinlösung reagirt, endlich mit einer Auflösung von chlorfreiem kohlensauren Natron durchtränkt, darauf getrocknet und eingeäschert werden. Die Asche wird dann mit Wasser

ausgezogen, der Auszug filtrirt, mit Salpetersäure übersättigt und mit Höllensteinlösung geprüft. War in dem organischen Gewebe fixirtes oder substituirendes Chlor enthalten, so entsteht in letzter Instanz ein Niederschlag von Chlorsilber. Dasselbe Verfahren ist auch einzuhalten, wenn ermittelt werden soll, ob Papier oder leinene Gewebe mit Chlor in unzweckmässiger Weise behandelt worden sind.

Chloralkalien oder Bleichsalze.

Chloralkalien oder Bleichsalze.

§ 6. Chlor wird von Kalkhydrat (gelöschter Kalk) und ebenso von Lösungen von kohlensaurem Natron und Kali absorbirt und gebunden. Die Producte sind unter dem Namen Bleichsalze und Bleichlauge bekannt, und von diesen finden besonders der Bleichkalk oder Chlorkalk (*Calcaria chlorata s. hypochlorosa*) und die Javelle'sche Lauge (*Eau de Javelle, Liqueur de Labarraque*) in manchen Industriezweigen als Bleichmittel grossartige Anwendung, ebenso auch, obwohl in geringerem Maassstabe, in Hospitälern und selbst in den Haushaltungen zu gleichen Zwecken und zu Desinfectionen. Die Bleichsalze wirken auf alles Organische ätzend (oxydirend), und alle Säuren und sauren Salze veranlassen damit in Berührung das Auftreten von freiem Chlor.

Chlorkalk.

Der Chlorkalk ist ein weisses krümeliges Pulver von ganz eigenthümlichem schwach chlorähnlichen Geruche, welcher letztere aber beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure, z. B. Essig, sehr charakteristisch hervortritt. Von Wasser wird er nur zum Theil gelöst, die abgeklärte Flüssigkeit bräunt Curcumapapier, bläut rothes Lackmuspapier und bleicht es dann, auch Guajakpapier wird dadurch gebläut, und zwar noch bei sehr grosser Verdünnung; dasselbe findet auch mit Stärkekleister statt, wozu vorher ein wenig aufgelöstes Iodkalium zugesetzt worden. In Bleizuckerlösung entsteht beim Zusatze von aufgelöstem Chlorkalk ein weisser Niederschlag, welcher bald gelb, dann braun wird. Aehnlich verhält sich Javelle'sche Lauge, welche eine Auflösung von sogenanntem Chlorkali oder Chlornatron, zuweilen aber auch nur eine Auflösung von Chlorkalk ist, und in letzterem Falle durch aufgelöstes kohlensaures Natron reichlich weiss gefällt wird. — Die Ausdrücke Chlorkalk und

Chlornatron sollen übrigens keine wissenschaftliche Bedeutung haben und werden nur der Kürze wegen gebraucht. Das Wirksame in diesem Präparate ist unterchlorige Säure, daher die von der preuss. Pharmakopöe gebrauchte Bezeichnung *Calcaria hypochlorosa.*

Erkennung von Chlor in den vegetabilischen Fasern.

Papier, welches bei der Fabrikation behufs des Bleichens mit Chlorkalk behandelt worden ist, kann bei unzweckmässigem Verfahren davon mechanisch zurückhalten. Um es in dieser Beziehung zu prüfen, betupft man dasselbe mit einer verdünnten einfachen oder mit dünnem Stärkekleister versetzten Lösung von Iodkalium. Bei Gegenwart von rückständigem Bleichsalz in dem Papier entstehen im ersten Falle braune, im zweiten Falle blaue Flecke an den betupften Stellen. Aehnliches würde auch bei Leinwand unter gleichen Verhältnissen eintreten. Um auf fixirtes Chlor zu prüfen, muss man wie S. 7 angegeben verfahren, nachdem man den betreffenden Gegenstand so lange wiederholt mit destillirtem Wasser ausgesüsst hat, bis das abfliessende Wasser Höllensteinlösung nicht mehr trübt.

2. Brom.

Brom.

§ 7. Reines Brom stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche, spec. schwere (fast 3) Flüssigkeit dar, von dunkelbraunrother, fast schwarzer Farbe bei auffallendem, von hyacynthrother Farbe bei durchfallendem Lichte. Es ist äusserst leicht verdampfbar und erfüllt den leeren Theil des Gefässes, worin es enthalten, mit einem gelbrothen Dampfe, ähnlich dem der rauchenden rothen Salpetersäure. Der Geruch ist äusserst verletzend, dem des Chlors ähnlich, aber, in Folge der grösseren Concentration, viel stärker. Auf die Haut gebracht, veranlasst es eine gelbe, dann braune Färbung, gleichzeitig heftiges Jucken und Entzündung. Die Flecken verschwinden beim Betupfen mit einer schwachen alkalischen Flüssigkeit bald (Unterschied von den durch Salpetersäure hervorgebrachten gelben Flecken, welche beim Betupfen mit alkalischen Flüssigkeiten noch dunkler werden). Mit Stärkekleister getränktes Papier in Bromdampf gehalten, wird gelb; blaues Lackmuspapier wird gebleicht; iodkalium-

haltiges Stärkepapier wird gebläut, bei längerer Einwirkung verschwindet die blaue Farbe wieder.

In Wasser ist Brom viel reichlicher löslich (dem Gewichte nach $^1/_{40}$ und darüber) als Chlor. Die Lösung, Bromwasser, ist rothgelb, riecht wie Brom, nur schwächer, behält auch beim Verdünnen mit Wasser die Farbe bei (Unterschied von rother Salpetersäure, welche hierbei grün, blau und bei viel Wasser farblos wird), wird aber beim Zusatze von Kalilauge oder Salmiakgeist sogleich ententfärbt (Unterschied von dem dem Brom so ähnlichen Chromacichlorid). Bromwasser schmeckt sehr herb, nicht sauer, färbt Lackmuspapier anfangs roth und bleicht es dann, doch kommt die blaue Farbe beim Eintauchen in verdünnten Salmiakgeist wieder zum Vorschein, wenn die Einwirkung des Bromwassers nicht allzu lange angedauert hat. Stärkepapier wird gelb gefärbt, iodkaliumhaltiges Stärkepapier wird gebläut, ebenso auch Stärkekleister, wozu ein wenig aufgelöstes Iodkalium zugesetzt worden. Blankes Silber wird beim Eintauchen in Bromwasser nicht geschwärzt, Höllensteinlösung dagegen gelblichweiss gefällt; der Niederschlag erfordert verhältnissmässig viel Salmiakgeist zur Lösung. Aether und Chloroform, mit Bromwasser geschüttelt, entziehen demselben das Brom und färben sich gelb; ersterer schwimmt oben, letzteres sammelt sich am Boden.

Brom in organischen Gemengen.

Brom in organischen Gemengen.

§ 8. Brom wirkt auf organische Stoffe in ähnlicher Weise wie Chlor, nur minder schnell, daher es auch in organischen Gemengen nach nicht allzu langer Zeit noch durch den Geruch, an der Farbe und der Wirkung gegen iodkaliumhaltigen Stärkekleister erkennbar sein kann, auch in solchem Falle aus solchen Gemengen durch Aether sich ausziehen lässt. Die ätherische Flüssigkeit würde dann gelb gefärbt erscheinen, allmälig tritt aber Zersetzung ein und die Farbe verschwindet von selbst. Verdünnte Kalilauge entfärbt die gelb gefärbte ätherische Bromlösung sogleich, indem dadurch das Brom in bromsaures Kali und Bromkalium übergeführt wird, welche vom Wasser gelöst werden. Wird nun diese vom Aether getrennte wässerige Flüssigkeit eingetrocknet, der

Rückstand in einem Schälchen von Eisenblech geglüht, um alles Organische zu zerstören, darauf mit Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt und abermals eingetrocknet, so liefert der nunmehrige Rückstand, wenn derselbe mit etwas Braunstein gemengt in einer kleinen tubulirten langhalsigen Retorte mit Vorlage mit Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, übergossen und gelinde erwärmt wird, dunkelorangerothe Bromdämpfe, welche in der abgekühlten Vorlage sich condensiren oder in wenig vorgeschlagenem Wasser sich lösen. Die Lösung kann dann leicht weiter geprüft werden.

Ist es auf die eben beschriebene Weise nicht gelungen, Brom aufzufinden, hat man aber nichtsdestoweniger Veranlassung, das Vorhandensein desselben zu argwöhnen, so bleibt nur übrig, die vergeblich untersuchte Substanz oder einen andern Antheil von der ursprünglichen Substanz, wenn solche noch vorhanden, zunächst mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen, darauf einzutrocknen und in einer eisernen Schaale einzuäschern. Der Glührückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt, von Neuem eingetrocknet und mit dem nunmehrigen Rückstande wie im Vorhergehenden verfahren. Hat man nun auf diese letztere Weise ein bromhaltiges Destillat erhalten, so bleibt es allerdings unentschieden, ob das Brom ursprünglich als solches oder in Form von Bromwasserstoffsäure, in welchem letzteren Falle der fragliche Körper allerdings eine starksaure Reaction gezeigt haben würde, oder eines Bromalkalimetalles (z. B. Bromkalium) in letzterem enthalten gewesen.

Erkennung von Bromalkalimetallen.

§ 9. Die Bromalkalimetalle und namentlich das Bromkalium sind, wenn sie rein oder in Auflösung vorliegen, leicht als solche zu erkennen an dem Verhalten gegen

a) concentrirte Schwefelsäure und Braunstein: wird nämlich etwas von einem Bromalkalimetall mit Braunstein gemengt und das Gemenge in einem Reagircylinder mit conc. oder dreifach gewässerter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so wird Brom in orangerothen Dämpfen entwickelt; in den meisten Fällen reicht es auch aus, etwas von dem fraglichen Salze mit zweifachschwefelsaurem Kali

Erkennung der Bromalkalimetalle.

zu mischen und das Gemisch in einem schmalen Probircylinder über der Weingeistflamme zu erhitzen. Gleichzeitig mit Brom tritt in letzterem Falle auch schwefelige Säure auf, daher, wenn die Dämpfe in Wasser geleitet werden, eine farblose Lösung erfolgen kann;

b) Chlorwasser und Chloroform: das erstere Reagens färbt die Lösung gelb, Chloroform, mit der gelben Lösung geschüttelt, entzieht letzterer das frei gemachte Brom und sammelt sich mehr oder weniger tieforange gefärbt am Boden;

c) Höllensteinlösung: diese verursacht in der Lösung eine reichliche gelblichweisse Fällung. Wird etwas von der aufgeschüttelten trüben Mischung in einen Reagircylinder abgegossen und Salpetersäure hinzugefügt, so verschwindet der Niederschlag nicht; ein anderer Antheil von der trüben Mischung, mit Salmiakgeist versetzt, wird klar, aber es ist zur völligen Lösung eine verhältnissmässig grosse Menge des letztern erforderlich. Wird der übrige Theil von dem weissen Niederschlage in einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, darauf, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, in ein Kölbchen zurückgebracht, absetzen gelassen und nach Abgiessen des überstehenden Wassers gutes Chlorwasser zugefügt und geschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelb. Giesst man nun die gelbe Flüssigkeit in einen Reagircylinder ab, fügt Chloroform zu und schüttelt, so nimmt dieses das freigewordene Brom auf und sammelt sich gelbgefärbt am Boden.

3. Iod.

Iod.

§ 10. Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein starrer Körper und erscheint gewöhnlich in Gestalt von grauschwarzen, metallischglänzenden, graphitähnlichen Blättchen, welche aber sehr leicht an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder als Iod zu erkennen sind — es schmilzt und geht in einen prachtvoll violetten Dampf über, welcher im kälteren Theile des Cylinders sich wieder zu festem Iod condensirt. Der Geruch des Iods ist eigenthümlich, schwach chlorähnlich, der Geschmack sehr herb und scharf. Es färbt die Haut, Papier,

Kork u. s. w. braun, die Flecken werden durch Stärkekleister blau (Unterschied von den Bromflecken), durch Alkali schnell zum Verschwinden gebracht (Unterschied von den Salpetersäureflecken). Stärkepapier, in Ioddampf gebracht, wird lebhaft gebläut, Lackmuspapier nicht gebleicht. Iod ist in Aether und Weingeist sehr reichlich mit dunkler rothbrauner Farbe löslich; nicht minder auch in Chloroform und Schwefelhoklenstoff, die Farbe dieser Lösungen ist aber prachtvoll carmoisinroth. Von Wasser wird es nur in sehr geringer Menge (sehr nahe 1 Gran in 12 Unzen) aufgenommen, und es erlangt letzteres dadurch nur eine sehr geringe bräunliche Färbung, welche beim Schütteln mit wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verschwindet, indem diese dem Wasser auch diese geringe Menge aufgelösten Iods entziehen und dann carmoisinroth gefärbt am Boden sich ansammeln. Salzgehalt des Wassers vermehrt dessen Lösungsvermögen für Iod bedeutend, ganz besonders wirksam sind aber in dieser Beziehung Iodwasserstoff und in Wasser lösliche Iodmetalle, so z. B. Iodkalium. Durch wässerige Lösungen von ätzenden fixen Alkalien werden Iodlösungen jeder Art sehr schnell entfärbt und das Iod dabei in ein Iodalkalimetall und iodsaures Alkali übergeführt. Besonders charakteristisch ist aber das Verhalten der Iodlösung gegen Stärkekleister. Es wird letzterer dadurch violett bis indigblau gefärbt. Je verdünnter die Iodlösung, desto schöner tritt diese Färbung hervor, so z. B. bei Anwendung von Iodwasser, dessen Iodgehalt doch so gering ist. Durch alkalische Flüssigkeiten wird auch diese Farbe hinweggenommen, kommt aber bei baldigem Zusatze von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wieder hervor, weil hierbei in gleichem Zeitmomente Iodwasserstoff und Iodsäure auftreten, welche sich alsbald in Wasser und freies Iod umsetzen.

Verhalten des Iods gegen Reagentien.

Iod in organischen Gemengen.

§ 11. Iod wird durch organische Substanzen nur sehr langsam und ausserdem auch niemals vollständig in Iodwasserstoff verwandelt, so dass auch nach sehr langer Zeit die Gegenwart freien Iods in Gemengen von organischen Stoffen, zu denen es zugesetzt worden, nachgewiesen werden kann,

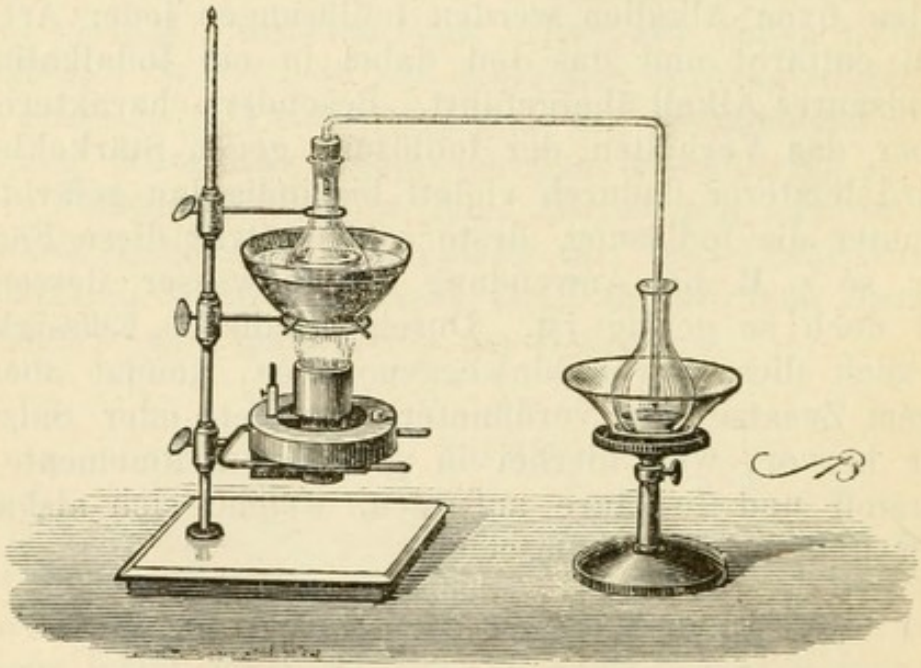
Iod in organischen Gemengen.

Ermittelung von Iod in organischen Gemengen.

wofern das Gemenge nicht etwa längere Zeit unverschlossen gewesen ist, in welchem Falle das freie Iod möglicher Weise sich verflüchtigt haben kann, jedoch immer mit Zurücklassung von iodhaltigen Substitutionsproducten. Wenn freies Iod vorhanden ist, so wird es meistens schon durch den Geruch und an der eigenthümlichen braunen oder bläulichen (bei stärkemehlhaltigen Gemengen) Farbe erkannt werden können. Wasser, damit geschüttelt, darauf abgeseiht oder abfiltrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche mit Chloroform geschüttelt diesem unter den beschriebenen Erscheinungen Iod abgiebt.

Man kann auch das verdächtige Gemenge nach hinreichender Verdünnung mit Wasser in einen kleinen Destillirkolben bringen, dann zunächst für sich allein und, wenn hierbei kein Resultat erzielt worden, mit einem Zusatze von überschüssige Salzsäure haltiger Eisenchloridflüssigkeit der Destillation aus dem Chlorcalciumbade (Fig. 1) unterwerfen.

Fig. 1.



Wenn freies Iod in dem Gemenge ursprünglich vorhanden war, so wird es möglicher Weise schon bei der ersten Destillation mit den Wasserdämpfen überdestilliren und in dem Destillate sich leicht durch die geeigneten Reagentien (Stärkekleister, Chloroform) nachweisen lassen. Es könnte jedoch auch durch etwa vorhandene alkalische Substanzen gebun-

den worden sein; in solchem Falle würde es erst bei der zweiten Destillation mit einem Zusatze von Eisenchloridflüssigkeit und etwas Salzsäure ausgetrieben werden.

Hat man indess auf keinem der angedeuteten Wege Iod auffinden können, so geht man zu folgender anderweitigen Prüfung des in dem Destillirkolben zurückgebliebenen Rückstandes oder eines neuen Antheils des fraglichen Gemenges, wenn solches in hinreichender Quantität vorhanden ist, über. Man bringt es in ein eisernes Schälchen, fügt reine Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, lässt eintrocknen und erhitzt allmälig bis zur vollständigen Verkohlung oder Einäscherung. Der Rückstand wird nach dem Erkalten zunächst mit Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft, der nunmehrige Rückstand fein zerrieben und mit höchstrectificirtem Weingeiste behandelt. Der weingeistige Auszug wird filtrirt, das Filtrat verdunsten gelassen, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen, verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und dieses Gemisch nun mit einem Zusatze von Eisenchloridflüssigkeit, wie im Vorhergehenden angegeben, der Destillation unterworfen. Das Iod, wenn es vorhanden war, destillirt mit den Wasserdämpfen über und wird schon an der violetten Farbe der Dämpfe erkannt. Bei dieser letzteren Prüfung bleibt es natürlicher Weise unentschieden, ob das aufgefundene Iod in dem organischen Gemenge ursprünglich als solches, oder in der Form eines Iodmetalles enthalten gewesen war. Man wird somit ganz in ähnlicher Weise verfahren können, wenn es sich darum handelt, organische Substanzen enthaltende Gemenge auf Iodalkalimetalle, z. B. Iodkalium, zu prüfen.

Erkennung der Iodmetalle

§ 12. Die Erkennung der Iodalkalimetalle überhaupt, wenn dieselben in ungemengter reiner Form oder aufgelöst vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit.

a) In fester Form in einem Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen oder mit saurem schwefelsauren Kali gemengt und erwärmt, liefern sie auch ohne Zusatz von Braunstein violette Ioddämpfe.

b) In fester oder gelöster Form mit Chlorwasser zusammengebracht, liefern sie eine durch freigemachtes Iod mehr oder weniger bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit

Verhalten der Iodalkalimetalle gegen Reagentien

Chloroform geschüttelt Iod an dieses abgiebt, so dass es nun prachtvoll carmoisinroth gefärbt am Boden sich ansammelt.

c) In aufgelöster Form nur in sehr geringer Menge zu dünnem Stärkekleister zugefügt, darauf zunächst mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, veranlassen sie eine violette oder blaue Färbung der Stärke.

Es ist bei diesen beiden letztern Reactionen nur zu bemerken, dass ein Uebermaass von Chlorwasser die Färbung wieder aufhebt, die Zumischung desselben daher vorsichtig geschehen muss. Anstatt Chlorwasser kann zum Freimachen des Iods auch rothe Salpetersäure (also untersalpetersäurehaltige Salpetersäure) oder eine conc. wässerige Lösung von salpeterigsaurem Kali benutzt werden, welche letztere nach vorgängiger Ansäuerung der fraglichen Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugefügt wird. Von diesen letzteren Reagentien ist ein geringer Ueberschuss ohne Nachtheil, daher bei deren Anwendung weniger Vorsicht nöthig.

Deren Ermittelung in organischen Gemengen.

Wenn Iodkalium in organischen Gemengen, z. B. in Arzneimischungen, Speisebrei, Urin, Blut, aufgesucht werden soll, so kann dies genau so wie im vorhergehenden Paragraph angegeben geschehen, oder man kocht das, wenn nöthig, durch Verdunsten concentrirte Prüfungsobject zunächst mit starkem Weingeiste wiederholt aus, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, macht den Rückstand mit etwas reiner Kalilauge stark alkalisch, lässt in einem eisernen Schälchen eintrocknen und glüht. Den Glührückstand behandelt man, wie oben angegeben. Dieses letztere Verfahren ist besonders in dem Falle anzuwenden, wo die Masse des zu prüfenden Körpers sehr beträchtlich ist.

Bei Prüfung von Harn reicht es zuweilen wohl hin, ein wenig von diesem letztern in einem Reagircylinder zunächst mit etwas fein gepulvertem Braunstein zu versetzen, darauf mittelst eines Trichters, um die Wandungen des Cylinders nicht zu benetzen, 3fachgewässerte Schwefelsäure zuzufügen und nun den Cylinder mit einem Korke, zwischen welchem ein Streifen gestärkten Papiers eingeklemmt wird, lose verschlossen eine kurze Weile in heisses Wasser zu tauchen — bei Vorhandensein nicht allzu geringer Spuren von Iod nimmt das Papier eine bläuliche Farbe an.

II.

Saure Gifte.

§ 13. Von den Körpern, welche man in der Chemie als Säuren bezeichnet, sind mehrere, in Folge ihrer vielfachen Anwendung in Künsten und Gewerben, auch in der Haushaltung sehr verbreitet und Jedermann zugänglich. Dahin gehören besonders unter den anorganischen oder Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, unter den organischen oder Pflanzensäuren: Kleesäure (Oxalsäure), Weinsäure (Weinsteinsäure), Citronsäure und Essigsäure. Diese Säuren üben in Folge ihrer mehr oder weniger intensiven chemischen Wirksamkeit eine sehr nahe übereinstimmende zerstörende Wirkung auf den lebenden Körper aus, wenn sie demselben entweder in concentrirter Form oder auch verdünnt, aber in irgend einer erheblichen Quantität beigebracht werden. Sie werden in dieser Beziehung von manchen Toxikologen daher auch zu den ätzenden, von Andern zu den reizenden (irritirenden) Giften gezählt, und es ist ihre Ermittelung nicht selten Gegenstand gerichtlich-chemischer Forschung. Von den sauren Giften im Allgemeinen.

Die nachtheilige Wirkung, welche diese Säuren auf den Organismus ausüben, wird, wie schon erwähnt, zunächst durch ihre allgemeine chemische Wirksamkeit, also durch ihre Acidität bedingt, daher denn auch die hier gebrauchte Bezeichnung saure Gifte. Die Blausäure, die arsenige Säure und noch manche andere im chemischen Systeme als Säuren bezeichnete giftige Körper gehören nicht hierher; deren Wirksamkeit ist ganz anderer Art und steht mit den Eigenschaften, worauf sich diese Bezeichnung als Säure grün-

det, in keinem Zusammenhange. Die Wirkung selbst ist bei den concentrirten Säuren zunächst eine örtlich desorganisirende, die Substanz des organischen Gewebes in ihrem Zusammenhange zerstörende, zum Theil auflösende. Die Salpetersäure wirkt ausserdem gleichzeitig als oxydirendes Agens. Im verdünnten Zustande werden sie resorbirt und finden sich vorzugweise in den flüssigen Excreten theils frei (die Pflanzensäuren), theils in Form eines Salzes mit alkalischer Basis (die Mineralsäuren), welche der Organensubstanz entzogen worden ist, wieder.

Gegenmittel für saure Gifte.

§ 14. Die zweckmässigsten Gegenmittel bei acuter Vergiftung durch irgend eine von den genannten Säuren sind solche neutralisirende basische Substanzen, welche für sich selbst frei sind von jeder nachtheiligen ätzenden Wirkung. Dahin gehören die säure freie (gebrannte) und die kohlensaure Magnesia (*Magnesia usta* und *M. hydrico-carbonica*), der kohlensaure Kalk (*Calcaria carbonica*, sei es nun in der Form von präparirten Austernschaalen, Krebssteinen, Schlemmkreide, gepulvertem Marmor, gleichviel), in Wasser zerrührtes Seifenpulver (*Sapo medicat. pulv.*). Von allen diesen Mitteln besitzt die säurefreie oder gebrannte Magnesia die grösste säureneutralisirende Wirksamkeit, indem 1 Th. davon soviel von irgend einer Säure zu neutralisiren vermag als etwa noch einmal soviel ungebrannte oder sogenannte kohlensaure Magnesia, als $2^1/_2$ mal soviel kohlensaurer Kalk und 15 mal soviel trockene Seife. Wenn Gefahr in Verzug ist, wird natürlicherweise zunächst dasjenige von diesen Mitteln ergriffen werden müssen, welches am ersten zur Hand ist, also höchst wahrscheinlich Schlemmkreide. Diese und ebenso das Seifenpulver werden in Wasser zerrührt gereicht; die Magnesia wird am besten in starkem Zuckerwasser vertheilt angewandt. Auflösliche kohlensaure Alkalien, wie kohlensaures Kali und Natron, dürfen nöthigenfalls nur in grosser Verdünnung in Verbindung mit schleimigen Mitteln, und auch da nur mit grosser Vorsicht, angewandt werden, da sie selbst in wenig verdünnter Form den reizenden Giften angehören und ganz besonders auf die bereits verletzten Schleimhäute eine schmerzhafte und nachtheilige Wirkung üben.

1. Mineralsäuren.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Mineralsäuren im Allgemeinen.

§ 15. Die oben genannten Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) sind im Allgemeinen durch nachstehende gemeinsame Eigenthümlichkeiten charakterisirt. Sie sind Flüssigkeiten, mehr oder weniger schwerer als Wasser je nach der Art und je nach der Concentration (bei der Schwefelsäure kann das spec. Gew. bis 1,90, bei der Salpetersäure bis 1,50, bei der Salzsäure bis 1,2 betragen). — Sie sind farblos oder durch zufällige Verunreinigungen mehr oder weniger gefärbt. Die Schwefelsäure kann in Folge der Berührung mit organischen Substanzen mehr oder weniger bräunlich, braun, sogar fast schwarz, zuweilen wohl auch blau (schwefelsaure Indiglösung) gefärbt erscheinen. Die rohe Salzsäure des Handels ist gewöhnlich durch Eisengehalt mehr oder weniger gelb gefärbt, doch kann diese Färbung ebenfalls durch organische Stoffe, und auch durch einen Gehalt an Chlor verursacht sein, in welchem letzteren Falle ein Streifen gestärkten Papiers, welchen man vorher in eine sehr verdünnte Lösung von Iodkalium getaucht, beim Darüberhalten sich blau färbt. Salpetersäure kann durch einen Gehalt an salpeteriger Säure mehr oder weniger gelb, sogar rothgelb gefärbt erscheinen, wird aber beim Verdünnen mit Wasser farblos (Unterschied von Bromwasser). Sie sind entweder geruchlos (vollkommen reine Schwefelsäure) oder mit einem eigenthümlichen Geruche begabt je nach der Concentration und der Reinheit. Sie rauchen an der Luft, wenn sehr concentrirt, oder auch nicht, in letzterem Falle wird jedoch bei Salpetersäure und Salzsäure sogleich ein Rauch oder Nebel sichtbar, wenn man einen mit Salmiakgeist benässten Glasstab darüber hält. Giebt man etwas von der einen oder der andern Säure auf Platinblech oder in ein Platin- oder dünnes Porcellanschälchen und erhitzt über der Weingeist- oder Gasflamme, so verdampfen sie unter Verbreitung stark ätzender saurer Dämpfe, welche bei Schwefelsäure schon an und für sich einen dicken weissen Nebel bilden, bei Salz- und Salpetersäure aber ganz besonders beim Darüberhalten eines mit Salmiakgeist benässten Glasstabes. — Sie sind mit Wasser mischbar, die concentrirten Säuren unter Erwärmung, und ertheilen einer grossen Menge Wassers

oder jeder andern damit gemengten nicht basischen Substanz einen sauren Geschmack und saure Reaction auf Pflanzenfarben (röthen Lackmus und Veilchensaft) und bewirken beim Zusammenbringen mit Kohlensäuresalzen (Potasche, Soda, Kreide, Mörtel u. dgl.) starkes Aufbrausen.

Unterscheidende Eigenthümlichkeiten der Mineralsäuren.

Wenn die genannten Säuren in conc. Form vorliegen, so können sie noch anderweitig erkannt und auch speciell unterschieden werden an ihrem verschiedenen Verhalten gegen Zucker, metallisches Kupfer, Mennige (rothes Bleihyperoxyd) und Indiglösung (eine Auflösung von indigblau-schwefelsaurem Kali oder sogenanntem Indigcarmin in Wasser).

a) Zucker. Concentrirte Schwefelsäure in einem Reagircylinder mit etwas Zucker zusammengebracht und gelinde erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, ruft eine Verkohlung des Zuckers, daher eine Schwärzung hervor, und es wird gleichzeitig schwefelige Säure entwickelt, welche am Geruche nach brennendem Schwefel und ebenso an dem Blauwerden eines darüber gehaltenen Streifens gestärkten Papiers, welcher vorher in eine wässerige Lösung von iodsaurem Kali getaucht worden, erkannt wird. — Salzsäure erleidet in Berührung mit Zucker keine Färbung, auch nicht beim Eintauchen in heisses Wasser, wohl tritt aber bei stärkerem Erwärmen allmälig eine braunrothe Färbung hervor, welche immer dunkler wird. — Salpetersäure, mit Zucker erwärmt, veranlasst keinerlei dunkle Färbung, sondern nur das Auftreten gelber Dämpfe von salpeteriger Säure, besonders wenn die Säure etwas concentrirt ist.

b) Mennige wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zunächst braun, dann allmälig in eine weisse Masse (schwefelsaures Bleioxyd) verwandelt unter Entwickelung eines farb- und geruchlosen Gases (Sauerstoffgas), in dessen Mitte ein glimmender Spahn sich entflammt. Mennige, mit Salzsäure übergossen und gelinde erwärmt, veranlasst die Entwickelung von Chlor (sowohl durch den Geruch als auch durch die Wirkung auf einen Streifen gestärkten und in eine sehr verdünnte Lösung von Iodkalium getauchten Papiers erkennbar) und geht allmälig in weisses Chlorblei über. Salpetersäure, auf Mennige gegossen, verwandelt deren rothe Farbe sogleich in braun, dieselbe in braunes Bleihyperoxyd überführend.

c) Metallisches Kupfer (Kupferspähne), mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wird unter Entwickelung eines farblosen Gases, welches nach brennendem Schwefel riecht, und in dessen Bereich ein Streifen gestärkten und in eine wässerige Lösung von iodsaurem Kali getauchten Papiers blau wird, oxydirt. — Durch Salzsäure wird metallisches Kupfer nicht gelöst und nur, wenn die erstere durch schwefelige Säure oder Arsen verunreinigt ist, läuft letzteres dunkelfarbig an. Die Entwickelung irgend welcher auffälligen Gasart wird auch nicht wahrgenommen. — Salpetersäure ruft, besonders in der Wärme, eine rasche Oxydation und Auflösung des Kupfers hervor, während der leere Theil des Probircylinders mit gelben salpeterigen Dämpfen sich anfüllt.

d) Indiglösung wird durch conc. Schwefelsäure nicht verändert, es sei denn, dass die Säure Salpetersäure enthalte, was wohl zuweilen der Fall ist. Salzsäure ist auf Indiglösung ebenfalls ohne Wirkung, wofern die erstere frei ist von Chlor und Salpetersäure. Durch Salpetersäure wird die blaue Farbe der Indiglösung rasch zerstört.

Erkennung der Mineralsäuren im verdünnten Zustande.

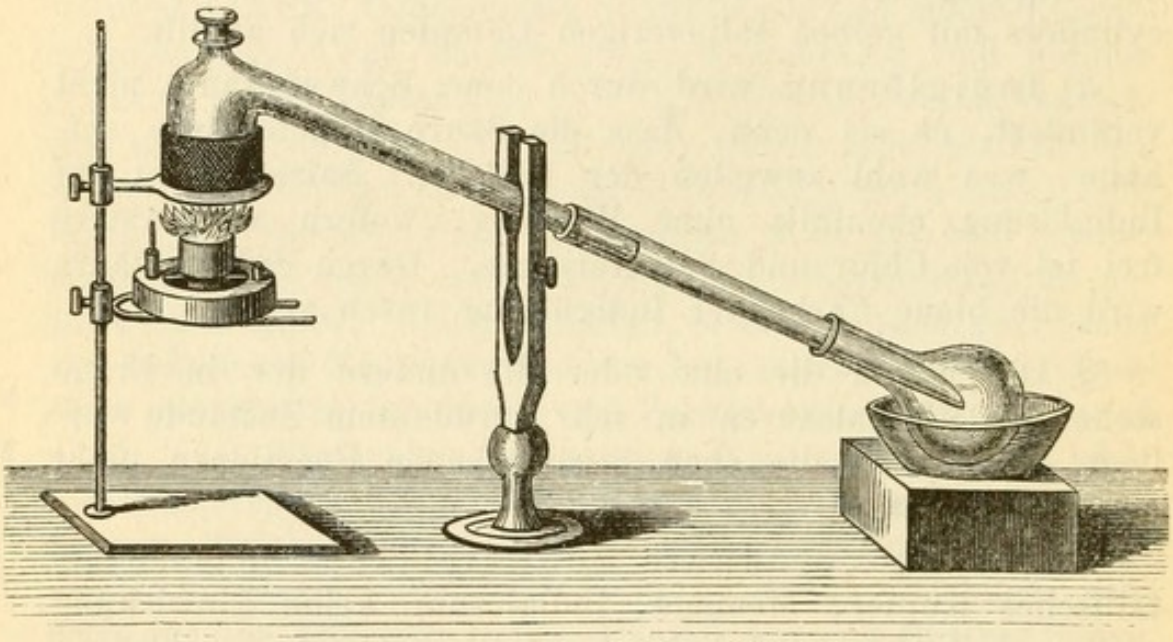
§ 16. Wenn die eine oder die andere der in Frage stehenden Mineralsäuren in sehr verdünntem Zustande vorliegt, so werden die eben beschriebenen Reactionen nicht immer zutreffen.

Sehr stark verdünnte Schwefelsäure übt auf metallisches Kupfer, Mennige, Indiglösung keine Einwirkung aus, auch Zucker wird dadurch unmittelbar nicht geschwärzt. Wird aber eine sehr geringe Menge davon auf eine weisse Untertasse gegeben, dann ein Körnchen Zucker hinzugefügt und mit der Untertasse ein Gefäss bedeckt, worin Wasser in stetem Kochen erhalten wird, so tritt bei einem gewissen Zeitpunkte, d. h. sobald die Säure einen gewissen Grad der Concentration erlangt hat, eine Verkohlung des Zuckers ein, und ein schwarzer Flecken wird auf der weissen Untertasse sichtbar. Wird der Flecken mit einem Tropfen Wasser aufgeweicht, so erscheint die Farbe grünlichschwarz (bei Salzsäure bräunlichschwarz, besonders nach abermaligem Eintrocknen). Lässt man den Tropfen oder wenige Tropfen von der sauren Flüssigkeit, zunächst ohne Zucker zuzusetzen, eindampfen, fügt dann zu dem Rückstande einen Tropfen Wasser und nun ein Körnchen Zucker zu und lässt abermals in

Erkennung verdünnter Schwefelsäure.

der erwähnten Weise eintrocknen, so erscheint der grünlichschwarze Flecken nach wie vor (bei Salzsäure erscheint unter solchen Bedingungen der Flecken nicht, weil die Salzsäure beim ersten Eintrocknen vollständig verdunstet ist). Lässt man etwas von der sauren Flüssigkeit in einem Schälchen bei mässiger Wärme bis auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ verdunsten, giebt dann den Rückstand, nachdem ein wenig Zucker hinzugefügt worden, in eine kleine tubulirte Retorte, deren langer oder durch ein Ansatzrohr verlängerter Hals bis in die Wölbung einer, ein wenig von einer klaren Lösung von

Fig. 2.



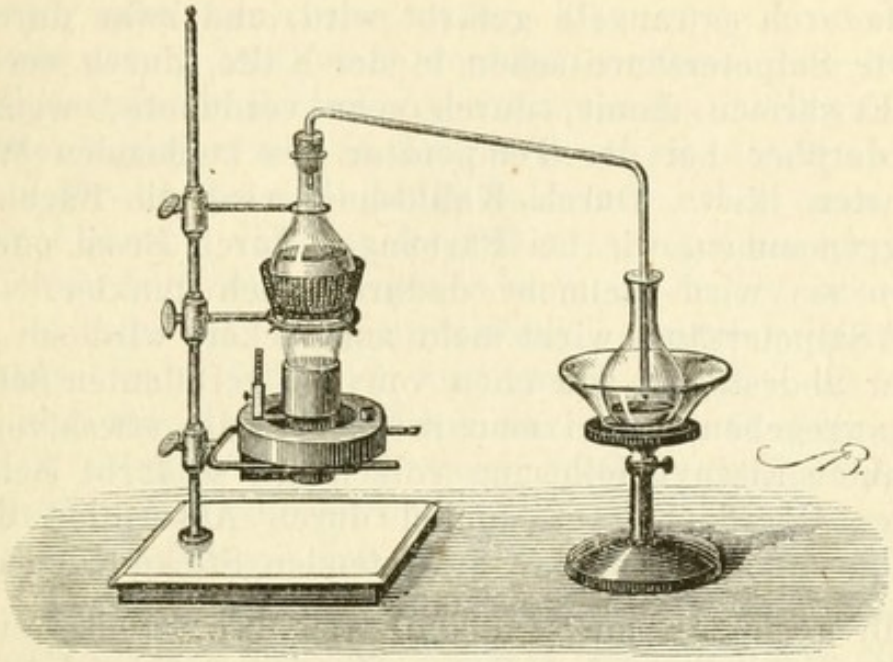
Chlorbaryum in Chlorwasser enthaltende Vorlage reicht, und destillirt innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 2) bis zur Trockene ab, so wird, bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure in der fraglichen sauren Flüssigkeit, schwefelige Säure übergehen, welche in die Vorlage gelangend und mit dem Chlorwasser in Wechselwirkung tretend zu Schwefelsäure sich oxydirt und somit die Fällung von schwefelsaurem Baryt veranlasst. Die Destillation kann auch aus einem Setzkölbchen mit Dampfabführungsrohr (Fig. 3) geschehen, wobei man vor jedem Uebespritzen sicher ist.

Soll nun, nachdem in der vorhergehenden Weise das Vorhandensein von freier Schwefelsäure in der fraglichen Flüssigkeit erkannt worden ist, in gewissen Fällen (z. B. in einem damit verfälschten Essige) auch deren Menge bestimmt

worden, so wird zu disem Zwecke folgendermaassen verfahren: Man wägt in einem tarirten Becherglase eine bestimmte

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure.

Fig. 3.



Menge (25—30 Grmm. je nach der Stärke der Reaction) von der sauren Flüssigkeit ab, lässt bei einer Temperatur von 50° C. oder wenig darüber so lange verdunsten, als noch eine Gewichtsabnahme sich zeigt, lässt dann erkalten und nimmt den Rückstand mit höcht rectificirtem Weingeist auf. Man filtrirt, spült das Filter mit etwas Weingeist nach, und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Kali in starkem Weingeist. Alle vorhandene freie Schwefelsäure wird als schwefelsaures Kali abgeschieden. Dieses wird in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Indem man dieses Gewicht nun durch 1,775 theilt, erhält man als Quotienten die entsprechende Menge gewöhnlicher conc. Schwefelsäure. — Ist das Prüfungsobject eine breiige Mischung, so wird diese unmittelbar mit Weingeist ausgezogen und der filtrirte weingeistige Auszug mit der weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali versetzt.

Verdünnte Salpetersäure verhält sich beim Erwärmen mit einem Minimum Mennige wie concentrirte, ebenso zerstört sie auch in der Wärme die blaue Farbe der Indiglösung, wofern man von dieser letztern nur gerade so viel

Erkennung verdünnter Salpetersäure.

zugesetzt, als zum Hervorbringen einer sichtlichen bläulichen Färbung erforderlich war. Charakterisch ist ausserdem deren Verhalten gegen thierisches Gewebe (z. B. die Oberhaut, die Nägel, Wollen- und Seidenfaden, Federkielspähne), welches dadurch safrangelb gefärbt wird, und zwar durch concentrirte Salpetersäure schon in der Kälte, durch verdünnte beim Erwärmen damit, durch sehr verdünnte, wenn man diese darüber bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunsten lässt. Durch Kalilösung wird die Farbe nicht hinweggenommen, wie bei Färbungen durch Brom oder Iod, sondern sie wird vielmehr dadurch noch dunkler. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Zucker, wird sie jedoch darüber abdestillirt, wie oben von der verdünnten Schwefelsäure angegeben, wobei man in der Vorlage etwas von einer verdünnten Eisenvitriollösung vorschlägt, so färbt sich diese von der Oberfläche aus dunkel durch Absorption des bei einem gewissen Zeitpunkte auftretenden Stickoxydgases.

Deren quantitative Bestimmung.

Soll, nachdem man sich von der Anwesenheit freier Salpetersäure überzeugt hat, deren Menge annähernd bestimmt werden, so kann dies folgendermaassen geschehen: Man neutralisirt 25—50 Grmm. von der betreffenden sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, lässt die Flüssigkeit in einem Becherglase verdunsten, nimmt den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und vermischt das Filtrat mit einer Auflösung von essigsaurem Kali in ähnlichem Weingeiste — es wird salpetersaures Kali abgeschieden, welches nach einiger Zeit, in einem tarirten Filter gesammelt, mit höchst rectificirtem Weingeist ausgesüsst und dann getrocknet wird. Das Gewicht entspricht etwas mehr als der doppelten Menge offic. Salpetersäure von 1,180 spec. Gew. und giebt durch 1,603 getheilt die entsprechende Menge höchst concentrirter Salpetersäure zu erkennen.

Sehr verdünnte Salzsäure giebt mit Höllensteinlösung einen weissen käsigen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salmiakgeist. Wenn diese Erscheinung nicht eintritt, so ist dies zwar ein vollgültiger Beweis für die Abwesenheit von Salzsäure, nicht so aber umgekehrt, da ein Minimum von Kochsalz in einer sauren Flüssigkeit, deren Säure das Kochsalz nicht zersetzt (z. B. Essig), dieselbe Reaction

veranlasst. Verdünnte Salzsäure wirkt auch in der Siedehitze nicht auf Zucker ein, wohl aber noch auf Mennige, wenn man etwas davon hinzufügt und schüttelt. Man kann das Auftreten von Chlor durch den Geruch wahrnehmen, und ebenso auch wenn man zu der klar abgegossenen Flüssigkeit ein wenig von einer verdünnten wässerigen Lösung von Indigcarmin (indigblauschwefelsaures Kali) hinzufügt — die blaue Farbe verschwindet. Den unzweideutigsten Beweis von der Anwesenheit freier Salzsäure erhält man aber, wenn eine Portion von der fraglichen sauren Flüssigkeit aus einer kleinen tubulirten Retorte oder noch besser aus einem kleinen Kolben im Chlorcalciumbade oder innerhalb des Drahtnetzes der Destillation unterworfen (vgl. S. 22 Fig. 2 und 3) und das Destillat dann mit Höllensteinlösung geprüft wird — eine weisse Trübung, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch Aetzammoniak, beweist, dass Salzsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt ist. Destillirt man bis zur Trockene ab, fällt dann das ganze Destillat mit Höllensteinlösung, sammelt den Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt, so giebt die Gewichtsmenge des Chlorsilbers durch 3,931 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure und diese mit 4 multiplicirt die entsprechende Menge officineller Salzsäure von 1,124 spec. Gew.

Erkennung verdünnter Salzsäure.

Die quantitative Bestimmung des Salzsäuregehaltes einer freie Salzsäure enthaltenden sauren Flüssigkeit (z. B. Essig) kann ausserdem annähernd auch auf die Weise geschehen, dass man eine abgewogene Portion davon in einem Becherglase mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die Mischung eintrocknet und hierauf mit stärkstem Weingeist auszieht. Der weingeistige Auszug wird hierauf mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker) ausgefällt. Der Niederschlag, Chlorblei, wird in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht, durch 3,82 getheilt, giebt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure.

Deren quantitative Bestimmung.

2. Pflanzensäuren.

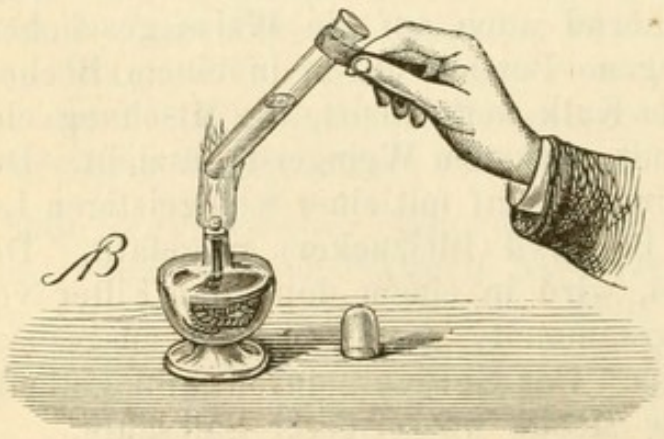
Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Pflanzensäuren im Allgemeinen.

§ 17. Die in toxikologischer Hinsicht in Betracht kommenden Pflanzensäuren sind, wie schon erwähnt, Kleesäure oder Oxalsäure, Weinsäure oder Weinsteinsäure, Citronsäure und Essigsäure. Diese Säuren sind, mit Ausnahme der Essigsäure, in reinem Zustande starr, bilden farblose Krystalle oder, wenn zerrieben, ein weisses Pulver, ohne Geruch, von sehr stark saurem Geschmack. Auf Platinblech erwärmt, schmelzen sie zunächst, werden bei stärkerer Erhitzung zersetzt und bieten hierbei je nach der Art ein abweichendes Verhalten dar.

Kleesäure stösst unter Umherspritzen entzündliche Gase aus und verschwindet endlich gänzlich und zwar, wenn rein, ohne Kohle zurückzulassen. Hat man jedoch dieselbe im Zustande eines sauren Kalisalzes (Sauerkleesalz, *Sal Acetosellae s. Oxalium*) vor sich, so bleibt ein grauweisser Rückstand (kohlensaures Kali), welcher laugenhaft schmeckt und mit Säuren aufbraust. —

Wein- und Citronsäure blähen sich auf, färben sich dunkel und verkohlen unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe und Zurücklassung von poröser glänzender Kohle. Die hierbei von der Weinsäure aufsteigenden empyreumatischen Dämpfe riechen charakteristisch nach verbranntem Zucker, bei Citronsäure ist dies nicht der Fall.

Fig. 4.



Eine einigermaassen ähnliche Verschiedenheit bieten die genannten drei Säuren dar, wenn Antheile davon, sei es nun in Krystallen oder als Pulver, in einem trockenen, etwas weiten Reagircylinder mit verhältnissmässig viel reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und über der Weingeistflamme vorsichtig erhitzt werden (Fig. 4).

Die Kleesäure, ebenso das Sauerkleesalz, wird unter starkem Aufschäumen zersetzt, das entweichende Gas (ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas) ist farblos, lässt sich durch einen brennenden Spahn entzünden und brennt mit blauer Flamme. Die Schwefelsäure selbst färbt sich nicht. — Citronsäure verhält sich einigermaassen ähnlich, doch ist das Aufschäumen noch bedeutender, das Gas brennt ebenfalls mit blauer Flamme, und es tritt bei längerem Erhitzen Bräunung und Schwärzung der Schwefelsäure ein. — Weinsäure verhält sich wie Citronsäure, doch tritt die Schwärzung viel schneller ein, ebenso die Entwickelung von schwefeliger Säure.

Verhalten wässeriger Lösungen von Pflanzensäuren gegen Reagentien.

In Wasser sind alle drei Säuren reichlich löslich (Sauerkleesalz ist jedoch viel weniger löslich als Kleesäure, es bedarf von kaltem Wasser 40 Theile und darüber); die Lösungen schmecken und reagiren sehr stark sauer, zeigen gegen metallisches Kupfer, Zucker und Indiglösung ein vollkommen negatives Verhalten, verhindern (mit Ausnahme der Kleesäure), zu etwas von einer Eisenchloridlösung zugesetzt, die Fällung von Eisenoxyd bei nachherigem Zusatze von Alkali. Speciell können in solcher Lösung die einzelnen Säuren durch essigsaure Kaliflüssigkeit und durch Kalkwasser unterschieden werden.

Kleesäure- und Weinsäurelösung zu einer Lösung von essigsaurem Kali (*Kali aceticum solutum*) zugesetzt, rufen darin die Bildung eines allmälig sich vermehrenden krystallinischen Niederschlages hervor, und zwar Weinsäure schnell, Kleesäure minder schnell und minder reichlich. — Citronsäure zeigt keine wahrnehmbare derartige Reaction.

Kleesäure- und Weinsäurelösung in geringer Menge zu viel Kalkwasser zugesetzt, so dass dessen alkalische Reaction stark vorwaltend bleibt, veranlassen darin eine reichliche weisse Trübung, welche bei Weinsäure durch zugesetzte Essigsäure verschwindet, nicht aber, wenn sie durch Kleesäure verursacht wurde. — Citronsäure einem Uebermaasse von Kalkwasser zugesetzt, bewirkt unmittelbar keine Trübung, diese stellt sich aber sogleich ein, wenn das alkalische Gemisch bis zum Sieden erhitzt wird.

Essigsäure ist flüssig, von mehr oder weniger starkem sauren Geruche, in der Wärme flüchtig, hindert nicht die Fällung von Eisenchlorid- oder oxydlösung durch Alkalien,

Erkennung der Essigsäure.

fällt nicht essigsaure Kalilösung, auch nicht Kalkwasser, weder in der Kälte noch in der Wärme. Deren charakteristische Reaction besteht darin, dass sie, nach der Neutralisation mit einem Alkali einer Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung zugesetzt, eine durch entstandenes essigsaures Eisenoxyd roth gefärbte Mischung liefert (ähnlich verhält sich auch Ameisensäure). Wird ferner etwas von der Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit dann zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand in etwa sein doppeltes Gewicht einer Mischung aus gleichviel starkem Weingeist und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und gelinde erwärmt, so entwickelt sich der unverkennbare Geruch nach Essigäther.

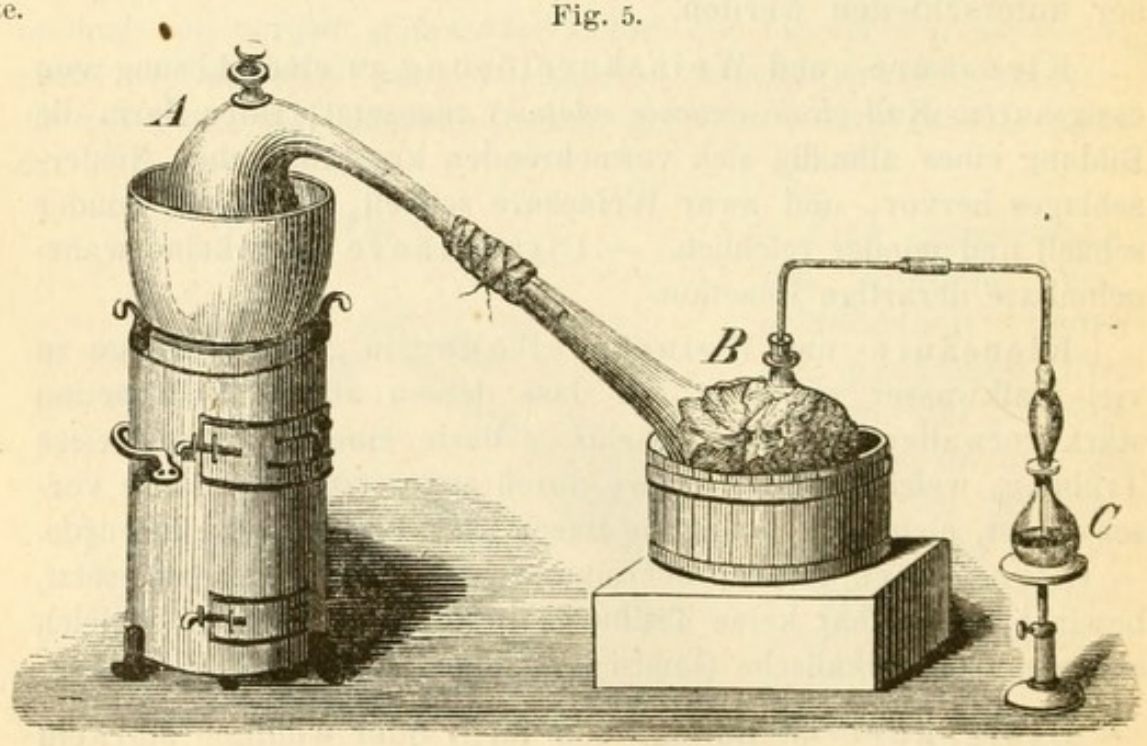
Ermittelung der einen oder der andern der vorerwähnten Mineral- und Pflanzensäuren in organischen Gemengen.

A.

Prüfung organischer Gemenge auf saure Gifte.

§ 18. Organische Gemenge, wie z. B. flüssige, halbflüssige und breiige Nahrungsmittel, ausgebrochene Stoffe,

Fig. 5.



Magencontenta, welche eine nicht unerhebliche Quantität freier Säure enthalten, reagiren mehr oder weniger sauer

und liefern, wenn sie aus einem zweckmässig zusammengesetzten Apparate (Fig. 5) im Chlorcalciumbade (dessen verdampfendes Wasser von Zeit zu Zeit durch Nachgiessen von heissem Wasser ersetzt wird) der Destillation bis fast zur Trockene unterworfen werden, ein Destillat, worin bei Vorhandengewesensein

Prüfung organischer Gemenge auf Mineralsäuren.

a) von Schwefelsäure: schwefelige Säure enthalten sein wird, welche durch eine klare Auflösung von Chlorbaryum in Chlorwasser leicht nachweisbar ist;

b) von Salzsäure: diese Säure sich vorfindet und mittelst Höllensteinlösung erkannt werden kann. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass, wenn nachträglich eine nicht flüchtige organische Säure (Kleesäure, Weinsäure, Citronsäure) aufgefunden wird, eine geringe Menge von Salzsäure in dem Destillate auch von einem Gehalte der fraglichen Substanz an einem Chlormetalle (z. B. Kochsalz) herrühren kann, welche durch die organische Säure bei der Destillation zersetzt wurde;

c) von Salpetersäure: salpeterige Säure enthalten ist, welche mittelst einer frischbereiteten concentrirten Eisenvitriollösung sich ermitteln lässt (die kleine Vorlage *C* in Fig. 5 enthält eine solche Lösung, deren Färbung im Verlaufe der Operation sogleich auf die Anwesenheit von freier Salpetersäure in dem Prüfungsobjecte hinweisen würde).

Essigsäure und

Wenn keine der eben beschriebenen Prüfungen zu einem Resultate geführt, der Inhalt der Vorlage aber doch erheblich sauer reagirt, so kann diese Reaction wohl von Essigsäure herrühren. Um dieses zu ermitteln, neutralisirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, concentrirt hierauf durch Verdunsten und prüft dann den Rückstand in geeigneter Weise auf Essigsäure (vgl. § 17).

nichtflüchtige Pflanzensäuren.

§ 19. Die nicht flüchtigen organischen Säuren, wenn, bei Abwesenheit einer flüchtigen Säure, die eine oder die andere der hier in Betracht kommenden vorhanden war, sind in dem Retortenrückstande zurückgeblieben. Behufs der näheren Ermittelung wird dieser Rückstand oder, wenn hinreichendes Material vorliegt, eine neue Portion von dem

fraglichen sauren Körper nach vorgängigem Verdunsten bis zur Syrupsdicke (wenn nämlich eine geringere Consistenz es erfordert, so z. B. wenn das Prüfungsobject eine Punschessenz wäre, welche dahin geprüft werden soll, ob Citronsäure oder Weinsäure zu deren Bereitung verwandt worden) mit starkem Weingeist aufgenommen, das Gemisch auf ein Filter gegeben, zu dem Filtrate im Becherglase oder Setzkolben in Weingeist gelöstes essigsaures Kali zugefügt und das Gemisch durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Bei Vorhandensein von Klee- oder Weinsäure wird nach Verlauf dieser Zeit ein krystallinischer Niederschlag entstanden sein, welcher, wenn von Kleesäure herrührend, saures kleesaures Kali, wenn von Weinsäure, saures weinsaures ist. Behufs näherer Ermittelung wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und dann nachstehenden weiteren Prüfungen unterworfen.

Unterscheidung von saurem kleesauren Kali von saurem weinsauren Kali.

a) Man erhitzt eine Probe von dem trockenen Niederschlage auf Platinblech über der Weingeistlampe: der kleesaure Niederschlag verkohlt nicht, sondern hinterlässt einen graulichweissen Rückstand von kohlensaurem Kali. — Der weinsaure Niederschlag verkohlt und hinterlässt ein Gemenge aus Kohle und kohlensaurem Kali.

b) Man übergiesst etwas von dem Niederschlage in einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure und erwärmt: der kleesaure Niederschlag wird gelöst und unter Brausen zersetzt, doch bleibt die Schwefelsäure ungefärbt. — Der weinsaure Niederschlag wird gelöst und die Schwefelsäure geschwärzt.

c) Man löst etwas von dem Niederschlage in heissem Wasser und fügt Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu — es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher, wenn er von Oxalsäure herrührt, durch Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber wenn Weinsäure die Ursache war.

d) Man löst den übrigen Antheil des Niederschlages in Wasser auf unter tropfenweisem Zusatze von Salmiakgeist, fällt die Lösung mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, süsst den Bleiniederschlag gut aus, vertheilt ihn in Wasser und zersetzt ihn dann durch Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert durch Verdunsten Krystalle von Kleesäure oder Weinsäure.

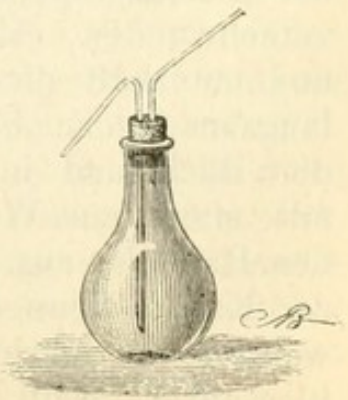
Hat sich nach Verlauf von 24 Stunden kein krystallinischer Absatz in der weingeistigen Mischung gebildet, wohl aber ein syrupiger, so rührt dieser von Citronsäure her und ist citronsaures Kali. Um dieses näher zu constatiren, giesst man die weingeistige Flüssigkeit ab, nimmt den syrupigen Niederschlag mit Wasser auf, fällt etwas davon mit einer Auflösung von essigsaurem oder salzsaurem Kalk, filtrirt und erhitzt das Filtrat bis zum Kochen — es entsteht eine weisse Trübung. Den Rest der Auflösung kann man mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ausfällen, den gesammelten und wohl ausgesüssten Niederschlag dann durch Schwefelwasserstoff zersetzen und die Flüssigkeit nach Trennung vom Schwefelblei verdunsten lassen — Citronsäure bleibt zurück.

Erkennung der Citronsäure.

§ 20. Ist durch die eben beschriebenen Proceduren keine von den genannten organischen Säuren ermittelt worden, so kann doch noch Kleesäure im Zustande von saurem kleesauren Kali (Sauerkleesalz), welches in Weingeist nicht löslich ist, vorhanden sein. Um dieses festzustellen, wird das ohne Erfolg mit Weingeist behandelte Gemenge zunächst mit heissem destillirten Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug filtrirt und mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt. Ist hierdurch ein Niederschlag entstanden, so lässt man denselben in einem Setzkolben ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giesst dann verdünnte Essigsäure (sogenannten destillirten Essig) auf, digerirt eine Zeitlang in der Wärme und giebt hierauf das Ganze auf ein Filter. Nach Abfluss aller Flüssigkeit wird der Rückstand im Filter durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser ausgesüsst, darauf, nachdem das Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche (Fig. 6) oder auf sonst welche Weise in ein Kochpfännchen gegeben und mit einer verdünnten Lösung von reinem kohlensauren Natron ausgekocht. Die alkalische Auflösung wird filtrirt, mit reiner Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinter-

Ermittelung von Sauerkleesalz.

Fig. 6.



lässt nun beim Verdunsten Krystalle von Kleesäure, wenn Sauerkleesalz vorhanden gewesen war. Zur Bestätigung wird es auch anderseits nicht schwierig sein, in der vom kleesauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit Kali nachzuweisen. Es erübrigt nur, diese Flüssigkeit zu verdunsten, den trockenen Rückstand in einem eisernen Schälchen zu glühen und nach dem Erkalten mit Wasser auszuziehen. Das Kali findet sich als kohlensaures Kali in der wässerigen Lösung.

B.

Anderweitige Prüfung organischer Gemenge auf saure Gifte.

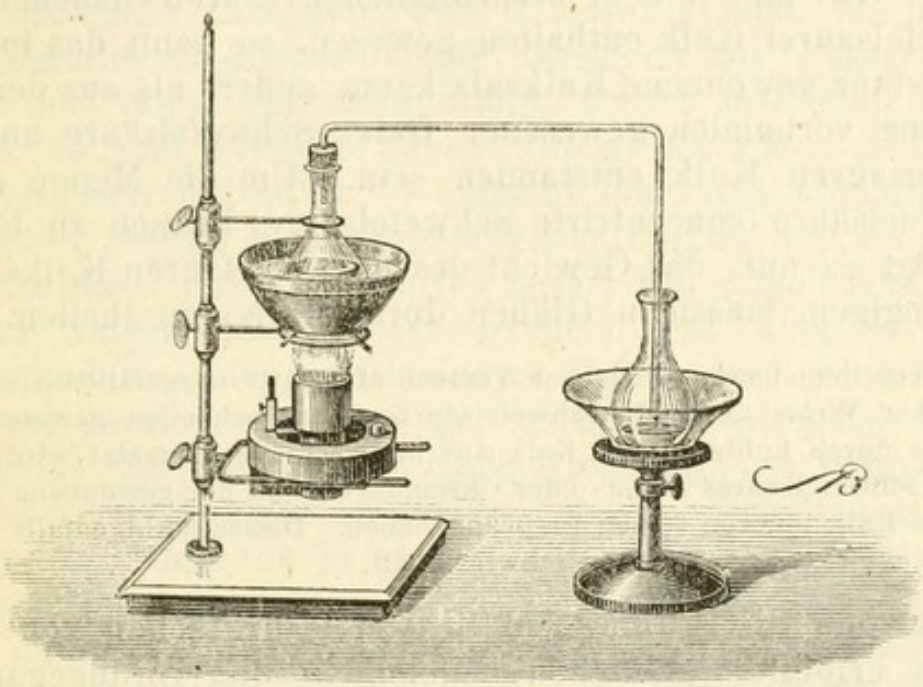
§ 21. Bei Prüfung eines organischen Gemenges von saurer Reaction auf die Art der darin enthaltenen und die saure Reaction bewirkenden Säure kann auch mit Umgehung der ersten Destillation noch ein anderes Verfahren befolgt werden, nachdem man sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hat, dass das fragliche Gemenge ursprünglich kein Kalksalz oder solches doch nur spurweise enthält. Zu solchem Behufe lässt man einen kleinen Antheil von der Substanz in einem flachen Porcellanschälchen eintrocknen und erhitzt dann allmälig stärker bis zur vollständigen Verkohlung. Man kocht den kohligen Rückstand successiv zunächst mit Wasser und dann mit verdünnter Essigsäure aus und prüft beide Flüssigkeiten mit einer Auflösung von Kleesäure. Tritt in keinem Falle eine Trübung ein, oder ist solche nur unbedeutend, so kann man nun in nachstehender Weise verfahren.

Man wägt einen ausreichenden Antheil des fraglichen Gemenges in einer Porcellanschaale ab, verdünnt, wenn nöthig, mit reinem Wasser, fügt dazu mit Wasser zu einer Milch zerriebenen chemisch reinen kohlensauren Kalk, bis bei gleichzeitigem gelinden Erwärmen alle saure Reaction verschwunden, erhitzt endlich das Gemenge bis zum Sieden und unterhält dieses eine kurze Weile. Man lässt hierauf langsam bis zur Syrupsconsistenz verdunsten und zieht dann den Rückstand in einem Setzkolben zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeiste (sogenanntem absoluten Alkohol des Handels) aus. Salpetersaurer, salzsaurer und essigsaurer Kalk, wenn die eine oder die andere Säure vorhanden war, gehen hierbei in den Weingeist über; schwefelsaurer, kleesaurer, wein- und citronsaurer Kalk, wenn bei Abwe-

senheit der erstern die eine oder die andere dieser Säuren in dem sauren Gemenge enthalten war, bleiben zurück. Man trennt den geistigen Auszug von dem Ungelösten, destillirt den Weingeist ab oder, wenn dessen Menge gering, lässt verdunsten, vermischt den Rückstand mit einem Uebermaass von reiner officineller Phosphorsäure und unterwirft das Gemisch der Destillation aus dem Chlorcalciumbade (Fig. 7).

Prüfung organischer Gemenge auf saure Gifte.

Fig. 7.



Man prüft hierauf das Destillat in der beschriebenen Weise auf Salzsäure, Salpetersäure (salpetrige Säure) und Essigsäure (vgl. S. 29).

Sind diese Prüfungen ohne Erfolg geblieben, so geht man nun zur Prüfung des vom Weingeiste nicht aufgenommenen, in dem Setzkolben zurückgebliebenen Antheils über. Man übergiesst diesen mit reinem Wasser, digerirt in der Wärme, lässt dann absetzen, filtrirt von der überstehenden Flüssigkeit etwas ab und prüft das Filtrat portionweise mit Auflösungen von Kleesäure und Chlorbaryum. Entsteht in beiden Fällen eine erhebliche Trübung, welche im ersten Falle durch Essigsäure, im zweiten durch Salzsäure nicht verschwindet, so ist in dem wässerigen Auszuge schwefelsaurer Kalk enthalten. Man filtrirt nun die ganze Flüssigkeit ab, giesst von Neuem Wasser auf den Rückstand, kocht abermals aus, lässt absetzen und erkalten, filtrirt ab u. s. w.

Prüfung auf Schwefelsäure.

und wiederholt dies, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Man lässt nun die vereinigten wässerigen Filtrate bis auf einen geringen Theil verdunsten, am besten in einem Becherglase, und vermischt dann mit dem Volum nach gleichviel höchstrectificirtem Weingeist, wodurch aller schwefelsaure Kalk ausgefällt wird. Man sammelt denselben in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit schwachem Weingeist aus, trocknet in gelinder Wärme und wägt. War nun in dem ursprünglichen sauren Gemenge kein schwefelsaurer Kalk enthalten gewesen, so kann das in letzter Instanz gewonnene Kalksalz kaum anders als aus der Einwirkung vorhanden gewesener freier Schwefelsäure auf den kohlensauren Kalk entstanden sein. Um die Menge dieser Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure) kennen zu lernen, erübrigt es nur, das Gewicht des schwefelsauren Kalks nach vorgängigem mässigen Glühen durch 1,755 zu theilen.

Wenn der eben beschriebene Versuch affirmativ ausgefallen, so könnte möglicher Weise auch ein schwefelsaures Salz vorhanden gewesen sein, welches durch kohlensauren Kalk auf nassem Wege zersetzt wird, z. B. Alaun, schwefelsaures Eisen- oder Chromoxyd, und der gewonnene schwefelsaure Kalk hiervon seinen Ursprung haben. Dieses nöthigenfalls festzustellen, unterliegt aber keiner Schwierigkeit.

Prüfung organischer Gemenge auf Wein- und Citronsäure.

Ist aber die Prüfung auf Schwefelsäure schon von vornherein erfolglos geblieben, gleichwie die vorangegangene Prüfung auf Salzsäure, Salpetersäunre und Essigsäure, so ist es nothwendig, zur weiteren Untersuchung des durch Weingeist und Wasser erschöpften Rückstandes im Setzkolben zu schreiten. Zu diesem Behufe wird derselbe nun mit stark verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig) übergossen, so dass die Mischung auch nach längerer Digestion noch stark sauer reagirt, und längere Zeit in der Wärme digerirt. Man lässt absetzen, filtrirt eine kleine Probe von der überstehenden Flüssigkeit ab und prüft mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Entsteht hierbei eine reichliche Trübung, so wird die ganze Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand von Neuem mit schwacher Essigsäure digerirt, abermals absetzen gelassen, abfiltrirt u. s. w., bis das Filtrat auf Bleizuckerlösung nicht mehr reagirt. Die essigsauren Flüssigkeiten werden hierauf in einem Setzkolben vereinigt, mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag absetzen gelassen, nach Abguss der überstehenden Flüssig-

keit durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser u. s. w. gut ausgesüsst und hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten entweder Weinsäure oder Citronsäure, was leicht mittelst einer Auflösung von essigsaurem Kali ermittelt werden kann.

auf Kleesäure.

Hat die Prüfung mit Bleizuckerlösung keinen Erfolg gehabt, so erübrigt noch, den Rückstand von der Behandlung mit verdünnter Essigsäure auf kleesauren Kalk zu prüfen. Man digerirt zu diesem Behufe denselben mit Wasser, welchem man etwas Salzsäure zufügt, filtrirt nach einiger Zeit etwas ab und versetzt dieses Filtrat mit einer Auflösung von essigsaurem Natron — entsteht hierdurch allmälig eine Trübung, welche beim tropfenweisen Zusatze von Salzsäure verschwindet, durch erneuerten Zusatz von aufgelöstem essigsauren Natron aber wieder erscheint, so kann es kaum etwas anderes sein als kleesaurer Kalk. Um es unzweifelhaft zu constatiren, wird der gesammte salzsaure Auszug abfiltrirt, das Filtrat mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt, absetzen gelassen, der Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Der Niederschlag erweist sich dadurch als kleesaurer Kalk, dass er in verdünnter Essigsäure gänzlich unlöslich ist, beim Glühen aber in kohlensauren Kalk übergeht, welcher nun von derselben Essigsäure unter Brausen aufgenommen wird. — Will man die Kleesäure daraus isoliren, so kocht man ihn mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron aus und verfährt mit der abfiltrirten alkalischen Abkochung wie S. 31 bereits angegeben.

Prüfung fester Stoffe auf freie Mineralsäuren.

Wenn die Untersuchung lediglich auf Mineralsäure gerichtet, und das Prüfungsobject ein fester Körper ist, z. B. Holztheile, Theile von einem Fussboden oder Kleidungsstücken, so digerire man dasselbe in einem Kölbchen mit reinem Wasser in gelinder Wärme und prüfe die abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Lackmuspapier. Wenn eine Röthung eintritt, unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation aus dem Drahtnetze (Fig. 3), setzt dieselbe fort bis zur beginnenden Verkohlung und prüft das Destillat

successiv portionsweise mit einer Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser auf schwefelige Säure, mit Höllensteinlösung auf Salzsäure, mit etwas pulverigem schwefelsauren Eisenoxydul und, wenn nöthig, nachträglichem behutsamen Hinzufügen von reiner concentrirter Schwefelsäure auf Salpetersäure.

Hat sich jedoch keine saure Reaction des wässerigen Auszugs ergeben, so füge man dem Inhalt des Kolbens den wässerigen Auszug zurück, giebt etwas weisse Magnesia hinzu und kocht durch 15—20 Minuten. Die Abkochung wird filtrirt, das Filtrat bis auf einen kleinen Rückstand im Wasserbade verdunstet und dieser dann successiv und portionsweise geprüft

a) auf Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum,

b) auf Salzsäure mittelst Höllensteinlösung und Salpetersäure,

c) auf Salpetersäure mittelst Eisenvitriollösung und reiner concentrirter Schwefelsäure.

III.

Alkalische Gifte.

§ 22. Die alkalischen Gifte, d. h. die anorganischen Präparate, welche besonders durch ihre kräftige alkalisch-chemische Wirksamkeit zersetzend und zerstörend auf das Organische einwirken, sind von zweierlei Art, nämlich solche, deren Giftigkeit allein in ihrer alkalisch-chemischen Wirksamkeit begründet ist (einfache alkalische Gifte: Kali, Natron, Ammoniak im säurefreien Zustande und als einfach-kohlensaure Alkalien, ferner Kalk, Baryt, Strontian im Zustande von Aetzkalk, Aetzbaryt und Aetzstrontian), und solche, welche mit der alkalischen Wirksamkeit noch eine zweite verbinden (complexe alkalische Gifte: die sogenannten Schwefellebern und die Bleichsalze, von welchen letztern bereits S. 8 die Rede gewesen ist). Verschiedene Arten von alkalischen Giften.

Im Allgemeinen sind diese alkalischen Gifte dadurch charakterisirt, dass sie, gleichviel ob rein oder mit vielem Wasser verdünnt oder mit organischen Stoffen vermengt, die gelbe Curcumafarbe (Curcumapapier) in braun, die rothe Lackmusfarbe (rothes Lackmuspapier) in blau und die blaue Farbe des Veilchensyrups in grün umändern, entweder dauernd (die ätzenden und kohlensauren), oder vorübergehend (die Schwefellebern und die Bleichsalze). Mit einer verdünnten Säure zusammengebracht, brausen sie mehr oder weniger stark auf, ohne dabei einen besonders auffallenden Geruch wahrnehmen zu lassen (die ätzenden und kohlensauren Alkalien), oder unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Schwefelwasserstoff (die Schwefellebern) oder nach Chlor (die Bleichsalze). — Eine Substanz, welche Deren allgemeine Eigenthümlichkeiten.

diese Verhältnisse nicht darbietet, enthält kein derartiges alkalisches Gift.

Gegenmittel auf alkalische Gifte.

§ 23. Das zweckmässigste chemische Gegengift bei einer stattgehabten Vergiftung durch das eine oder das andere der genannten alkalischen Gifte im Allgemeinen ist eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) in Verbindung mit einhüllenden schleimigen und öligen Mitteln. Die schwefelsaure Magnesia wird durch die genannten alkalischen Präparate zersetzt, es entsteht ein neutrales Alkalisalz und eine verhältnissmässig milde Magnesiaverbindung. Ist man überzeugt, dass das alkalische Gift ätzendes oder kohlensaures Alkali war, so kann auch unmittelbar Oelsäure, welche man durch heftiges Schütteln mit Wasser emulsionsartig aufschwemmt, oder stark verdünnter Essig in Verbindung mit einhüllenden Mitteln angewandt werden, niemals aber, wenn die alkalische Substanz ein geschwefeltes Alkali oder ein Bleichsalz ist, denn es würde dadurch Schwefelwasserstoffgas oder Chlorgas entwickelt werden, welche beide nicht minder schädliche Stoffe sind.

§ 24. Speciell können die genannten alkalischen Gifte leicht an ihren besonderen Eigenthümlichkeiten erkannt und unterschieden werden.

Specielle Unterscheidung der alkalischen Gifte.

Ammoniak im ätzenden und kohlensauren Zustande ist hinreichend durch den Geruch charakterisirt, welcher in letzterem Falle besonders deutlich beim Erwärmen hervortritt. Aetzammoniak bringt in einer verdünnten Lösung von Cadmiumoxyd eine weisse Trübung hervor, welche durch weiteren Zusatz des Alkalis gelöst wird. Kohlensaures Ammoniak veranlasst ebenfalls eine Trübung, welche jedoch bei weiterem Zusatze des kohlensauren Alkalis dauernd ist. — Wird die alkalische Flüssigkeit destillirt, so geht das Alkali mit über und kann in dem Destillate durch den Geruch, die alkalische Reaction auf Pflanzenfarben und die Wirkung auf verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung, welche dadurch schwarz gefällt wird, erkannt werden.

Aetzkali und Aetznatron sind besonders dadurch charakterisirt, dass deren Lösung in Wasser durch Kohlensäure nicht getrübt wird, dass dieselbe Lösung beim Zusatze einer verdünnten Mineralsäure nur schwach aufbraust und in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen mehr

oder weniger missfarbigen grauen bis graubraunen Niederschlag hervorruft, welcher in Salmiakgeist leicht und vollständig löslich ist.

Kohlensaures Kali und Natron werden speciell daran erkannt, dass die wässerige Lösung durch Kohlensäure nicht getrübt wird, Mineralsäuren darin ein sehr starkes Aufbrausen hervorrufen und Silberlösung einen weissen Niederschlag bewirkt, welcher in Ammoniak, aber nur bei völliger Abwesenheit von Chloralkalimetallen auch in Salpetersäure vollständig löslich ist.

Specielle Unterscheidung von Kali und Natron,

Von einander lassen sich Kali und Natron unterscheiden a) auf trockenem Wege an der verschiedenen Färbung, welche sie der Weingeistflamme ertheilen, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe oder vor die Spitze der innern Weingeist-Löthrohrflamme gebracht wird — Kali färbt die Flamme blauviolett, Natron färbt sie gelb; b) auf nassem Wege an dem verschiedenen Verhalten gegen eine Lösung von Weinsäure in 8 Th. Wasser in Ueberschuss — Kali giebt einen krystallinischen Niederschlag (saures weinsaures Kali), Natron giebt keinen Niederschlag, weil das entstandene saure weinsaure Natron gelöst bleibt.

von Kalk, Baryt und Strontian.

Aetzkalk, Aetzbaryt, Aetzstrontian werden speciell daran erkannt, dass sie in Wasser verhältnissmässig viel weniger löslich sind, und Kohlensäuregas oder Luft, welche man durch den Mund einbläst, in der klar abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit bald oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung bewirkt. Baryt- und Strontianlösung werden ausserdem auch durch verdünnte Schwefelsäure getrübt, nicht aber Kalkwasser. Bei Baryt findet die Trübung durch verdünnte Schwefelsäure sogleich statt, sowohl vor als nach dem Zusatze von Kochsalz, bei Strontian nur vor dem Zusatze von Kochsalz, und auch da nur allmälig.

Die geschwefelten Alkalien (Schwefellebern) werden speciell erkannt an dem Auftreten von Schwefelwasserstoffgas (erkennbar durch den Geruch und das Geschwärztwerden eines darübergehaltenen Streifens Papiers, welchen man vorher in Bleiwasser getaucht hat) beim Zusatze irgend einer Säure, wobei mehrentheils auch gleichzeitig Schwefel abgeschieden wird, endlich an dem schwarzen Niederschlage,

welchen die wässerige Lösung in Lösungen von Bleisalzen bewirkt.

Die Chloralkalien oder Bleichsalze werden speciell erkannt an der bleichenden Wirksamkeit, Pflanzenfarben gegenüber, und dem Auftreten von Chlor beim Zusatze einer Säure. Sie bringen in einer Auflösung von Bleizucker einen anfangs weissen, dann allmälich bräunlichgelb sich färbenden Niederschlag hervor (vgl. S. 8).

Ermittelung von alkalischen Giften in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf alkalische Gifte.

§ 25. Soll in einem stark alkalisch reagirenden halbflüssigen oder breiigen Gemenge von organischen Stoffen (Speisebrei u. dgl.) die Art der alkalischen Substanz, doch abgesehen von den Chloralkalien, ermittelt werden, so verfährt man folgendermaassen: Man verdünnt, wenn nöthig, das Gemenge mit Wasser und unterwirft es der Destillation aus dem Chlorcalciumbade (S. 33 Fig. 7) oder innerhalb des Drahtnetzes (S. 23 Fig. 3), wobei man in dem durch Umschlagen eines nassen Tuches kühl gehaltenen Recipienten etwas Wasser vorschlägt, so dass das Abflussrohr dessen Oberfläche fast berührt. Nach vollendeter Destillation wird das Destillat in angemessener Weise (Geruch, Reagenspapier, verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung) auf Ammoniak, kohlensäurefreies und kohlensäurehaltiges (Kalkwasser), schwefelwasserstoffhaltiges (Bleiwasser) geprüft. Ist diese Prüfung negativ ausgefallen, so wird zu dem Rückstande im Kolben eine angemessene Menge essigsaure Ammoniakflüssigkeit zugefügt und die Destillation in gleicher Weise wiederholt. Das Destillat wird nun Aetzammoniak enthalten, wenn die alkalische Substanz ein ätzendes, kohlensaures Ammoniak, wenn letztere ein kohlensaures Alkali, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wenn es eine Schwefelleber war; es wird also im ersten Falle eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd vorübergehend, im zweiten Falle dauernd weiss (vgl. S. 38), im dritten Falle endlich dieselbe Cadmiumsalzlösung gelb, eine Bleizuckerlösung schwarz fällen. Der Rückstand im Destillirkolben wird bis zur Syrupsdicke verdunstet, darauf mit rectificirtem Wein-

geist aufgenommen, filtrirt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt oder abgedunstet, der Rest eingetrocknet und in einem offenen Schälchen aus Eisenblech vollständig verkohlt. Der Glührückstand giebt kohlensaures Kali oder Natron an das Wasser ab, wenn in dem ursprünglichen Gemenge freies oder kohlensaures Kali oder Natron, oder Schwefelleber enthalten gewesen war; es bleibt in das Wasser nicht übergehender kohlensaurer Kalk, Baryt oder Strontian zurück, wenn Kalk, Baryt oder Strontian in säurefreiem oder geschwefeltem Zustande die Ursache der Alkalität des verdächtigen Gemenges gewesen war. Mittelst verdünnter Salzsäure können diese kohlensauren alkalischen Erden ausgezogen und in dieser Lösung durch Gypswasser speciell erkannt werden. In Barytlösung veranlasst das genannte Reagens sogleich, in Strontianlösung erst nach kurzer Weile eine weisse Fällung; in Kalklösung tritt auch nach langer Zeit keine Trübung ein, wohl aber beim Zusatze von aufgelöster Kleesäure, und zwar entweder sogleich oder bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsauren Natron.

IV.

Salzige Gifte.

Welche Salze gewöhnlich zu den salzigen Giften gerechnet werden.

§ 26. Gewisse Salze mit alkalischer, alkalisch erdiger und rein erdiger Basis, welche in mittelmässigen verdünnten Dosen zwar wenig nachtheilige Wirkung auf den Organismus ausüben, können, in grösseren Dosen genossen, leicht sehr gefährliche Vergiftungen hervorrufen und haben auch in der That schon solche, selbst crimineller Art, veranlasst. Zu diesen salzigen Verbindungen sind besonders zu rechnen das Sauerkleesalz, der Salpeter, der Alaun, der Salmiak, der kohlensaure und der salzsaure Baryt (Chlorbaryum), das chromsaure Kali. Diese Salze werden in Künsten und Gewerben vielfach benutzt, einige auch in der Haushaltung, sind daher sehr verbreitet, und können somit leicht zu Verwechselungen mit sehr übeln Folgen Veranlassung geben.

Ein gemeinsames chemisches Gegenmittel lässt sich für diese salzigen Gifte nicht angeben. Für Alaun und Sauerkleesalz, deren Wirkung der der sauren Gifte im Allgemeinen gleicht, ist in Wasser zerrührte gebrannte Magnesia ebenfalls das wirksamste und passendste Gegenmittel; für Chlorbaryum dagegen die schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), insofern es dadurch in wegen seiner Unlöslichkeit wirkungslosen schwefelsauren Baryt übergeführt wird. Aus gleichem Grunde dürfte auch dasselbe Mittel bei Vergiftungen durch kohlensauren Baryt wirksam sein, da dessen Giftigkeit doch wohl nur Folge des Uebergangs in Chlorbaryum sein dürfte. Um die nachtheilige Wirkung des chromsauren Kalis zu paralysiren, ist sicherlich ein Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen und Bittersalzlösung das geeigneteste Mittel, indem hier-

durch die Chromsäure desoxydirt und in Chromoxydhydrat übergeführt wird, während das Alkali an die Säure des Bittersalzes übergeht. — Für Salpeter und Salmiak sind jedoch derartige Gegenmittel nicht vorhanden und vorkommenden Falls nur die schnelle Anwendung einhüllender schleimiger und öliger Mittel (Milch) zu empfehlen.

§ 27. Die Erkennung der genannten Salze, wenn sie in reiner Form vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit.

Specielle Erkennung des Salpeters,

Salpeter (salpetersaures Kali) ist, wenn rein, farb- und geruchlos, krystallinisch, schmeckt kühlend salzig und gleichzeitig stechend, nicht sauer; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt oder auf glühende Kohlen gestreut, schmilzt er, ruft ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der damit in Berührung befindlichen Kohlentheilchen hervor, hinterlässt einen stark alkalischen Rückstand und färbt die Löthrohrflamme violett (salpetersaures Natron, auch cubischer Salpeter genannt, färbt gelb, verhält sich aber im Uebrigen ziemlich gleich). Ist in Wasser sehr löslich, nicht in Weingeist (weiterer Unterschied vom Natronsalpeter). Aufgelöst oder als Pulver in sehr geringer Menge einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugefügt, veranlasst er bei nachträglichem vorsichtigen Zusatze von viel reiner concentrirter Schwefelsäure eine dunkelbraune Färbung der Mischung.

des Sauerkleesalzes,

Sauerkleesalz (saures kleesaures Kali) ist krystallinisch, farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer; auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme erhitzt oder auch auf glühende Kohle gestreut, schmilzt es schwer, veranlasst kein Funkensprühen, giebt keine empyreumatischen Dämpfe aus (Unterschied vom Weinstein), hinterlässt aber wie Salpeter einen stark alkalischen Rückstand und bewirkt ebenfalls eine violette Färbung der Löthrohrflamme. Ist in Wasser nicht reichlich ($^1/_{40}$) löslich, gar nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung bringt sowohl in Kalkwasser, als auch in Gypslösung eine weisse Trübung hervor, welche bei nachherigem Zusatze von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet. In Betreff des Verhaltens zu conc. Schwefelsäure vgl. S. 27.

des Salmiaks.

Salmiak (Chlorammonium) ist krystallinisch, weiss und geruchlos, schmeckt stechend salzig, nicht sauer; auf der

Kohle vor dem Löthrohre erhitzt oder auf glühende Kohle gestreut, schmilzt er nicht, verdampft aber in dicken weissen Dämpfen und hinterlässt keinen Rückstand, wenn die Erhitzung hinreichend lang fortgesetzt wurde. Ist in Wasser und Weingeist löslich, die Lösung röthet blaues Lackmuspapier, entwickelt beim Zusatze von gebranntem Kalk oder Kalilauge den bekannten Geruch nach Ammoniak, erzeugt in sehr verdünnter Höllensteinlösung einen käsigen weissen Niederschlag, welcher durch Salmiakgeist leicht gelöst wird, nicht durch Salpetersäure.

Specielle Erkennung des Alauns,

Alaun ist krystallisirt (Oktaëder) oder krystallinisch, farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer und zusammenziehend; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt er sehr leicht, bläht sich dann auf und wird endlich in eine weisse schwammige Masse verwandelt, welche nach wie vor sauer reagirt, und mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und von Neuem erhitzt sich blau färbt. Ist in heissem Wasser sehr reichlich löslich, viel weniger in kaltem Wasser, gar nicht in Weingeist; die Lösung röthet Lackmuspapier, wird durch Salmiakgeist gallertartig gefällt, der Niederschlag wird durch mehr Ammoniak nicht gelöst, wohl aber bei tropfenweisem Zusatze von verdünnter Kali- oder Natronlauge, und in dieser Lösung durch Schwefelammonium nicht wieder hervorgerufen. Ein Tropfen von der wässerigen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch eine Auflösung von Chlorbaryum weiss getrübt zu werden. Ein Zusatz von Salzsäure hebt diese Trübung nicht auf.

des Chlorbaryums,

Chlorbaryum, auch salzsaurer Baryt genannt, ist blätterig-krystallinisch, farb- und geruchlos, schmeckt unangenehm scharf-salzig-bitter, nicht sauer; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es etwas schwierig ohne Verpuffungserscheinungen, ohne zu dampfen und ohne sich aufzublähen; auf dem Oehre des Platindrahtes schmilzt es leichter und bewirkt eine grüne Färbung der äusseren Flamme, welche um so deutlicher hervortritt, je weniger von der Substanz zur Probe verwandt wird. Der Glührückstand ist nach wie vor neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch. Chlorbaryum ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist oder doch nur sehr wenig; die wässerige Lösung ist neutral und wird auch bei grösster Verdünnung durch Höllen-

steinlösung und verdünnte Schwefelsäure augenblicklich weiss getrübt. Ein nachträglicher Zusatz von Salpetersäure hebt in beiden Fällen die Trübung nicht auf.

des kohlensauren Baryts und

Kohlensaurer Baryt ist, wenn künstlich dargestellt, ein weisses unfühlbares Pulver; der gemahlene natürliche kohlensaure Baryt (Witherit) kann wohl mehr oder weniger grau oder gelblich gefärbt erscheinen. Es ist geruch- und geschmacklos; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es schwer, wird aber dann von der Kohle eingesogen; feuchtes Curcumapapier, auf die Erhitzungsstelle gelegt, färbt sich braun. Auf dem Oehre des Platindrahtes erhitzt, ertheilt es der äusseren Flamme eine gelblich-grüne Färbung. Ist in Wasser unlöslich, in erwärmter verdünnter Salzsäure leicht unter Aufschäumen löslich; diese Lösung wird auch bei sehr grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure, ebenso durch Gypswasser sogleich weiss getrübt.

des chromsauren Kali's.

Chromsaures Kali kommt im Handel von zweierlei Art vor, nämlich als gelbes oder einfach-chromsaures Kali und als rothes oder zweifach-chromsaures Kali. Besonders ist letzteres ein sehr verbreiteter Handelsartikel und erscheint gewöhnlich in der Form von mehr oder weniger grossen granatrothen Krystallen. Beide Salze sind in Wasser, nicht in Weingeist löslich; das gelbe Salz viel reichlicher als das rothe. Die Farbe der Lösung ist gleich der des Salzes. Durch einen Zusatz von Salzsäure wird die gelbe Farbe der Lösung des gelben Salzes orangeroth, die des rothen Salzes wird nur etwas dunkler. Wird aber die salzsäurehaltige Mischung in einem Reagircylinder erhitzt und nun behutsam tropfenweise Weingeist hinzugefügt, so geht unter heftigem Aufkochen und Entwickelung ätherischer Dämpfe die Farbe der einen und der andern Auflösung in tiefgrasgrün über.

Ermittelung der vorgenannten Salze in organischen Gemengen.

§ 28. Soll Salpeter in organischen Gemengen aufgesucht werden, so unterwerfe man zunächst einen kleinen Antheil desselben nachstehender vorgängiger Prüfung. Man

Prüfung organischer Gemenge auf salzige Gifte.

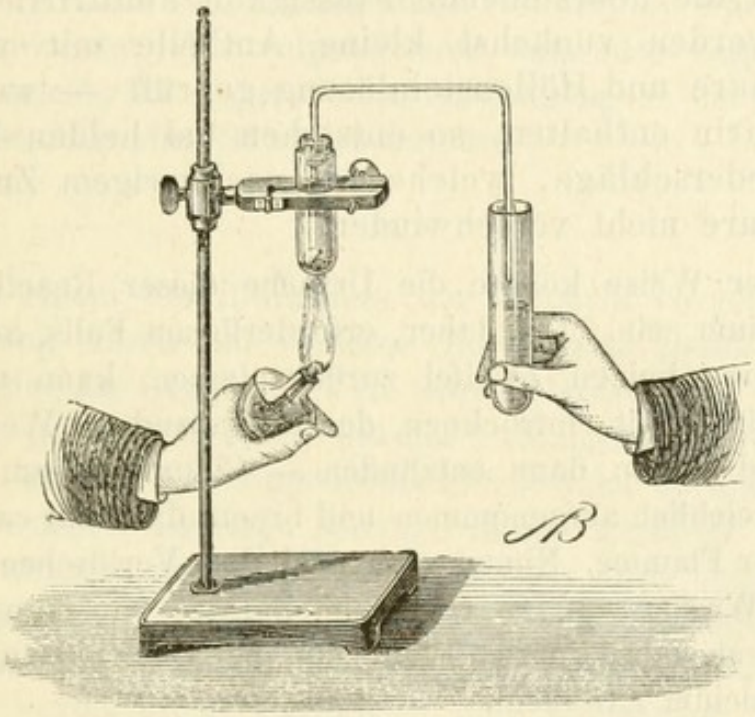
giebt etwas von der fraglichen Substanz in ein dünnes Porcellanschälchen, lässt, wenn flüssig oder breiig, eintrocknen und erhitzt dann allmälig bis zum Glühen — bei Vorhandensein von Salpeter oder einem salpetersauren Alkali überhaupt tritt bei einem gewissen Zeitpunkt eine von Funkensprühen begleitete Verbrennung ein, und der nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommene Rückstand reagirt alkalisch. Wenn dieser Versuch affirmativ ausgefallen, so verdünnt man behufs weiterer und näherer Prüfung das Gemenge, wenn es consistente Theile enthält, mit reinem Wasser, colirt oder filtrirt und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten und nach angemessener Concentration langsam erkalten. Sind keine Krystalle entstanden, so verdunste man noch weiter und lasse abermals erkalten und zwar entweder bis zur Temperatur der umgebenden Luft oder Sommerszeit durch Umgeben des Gefässes (ein Becherglas) mit einer Kältemischung. Bilden sich auch jetzt keine Krystalle, so vermische man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum höchstrectificirten Weingeistes, erwärme bis zum Sieden, filtrire noch heiss und lasse erkalten. Die auf die eine oder die andere Art gewonnene geringste Menge von Krystallen reicht zur Anstellung der oben beschriebenen Prüfung mit Eisenvitriollösung und conc. Schwefelsäure (S. 43) aus.

Sauerkleesalz in organischen Gemengen ertheilt diesen jedenfalls eine saure Reaction; wird etwas von dem Gemenge eingetrocknet und dann in einem Schälchen von Eisenblech verkohlt, so zeigt sich der Rückstand alkalisch. Wird etwas von dem Gemenge mit reinem Wasser verdünnt, geschüttelt und filtrirt, so erzeugt das sauer reagirende Filtrat in einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium eine weisse Trübung, welche bei nachherigem Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber bei tropfenweisem Zusatze von Salzsäure. Ein nachheriger Zusatz von aufgelöstem essigsauren Natron zu dieser letzteren Lösung ruft die Trübung wieder hervor (vgl. S. 31).

Salmiak lässt sich aus organischen Gemengen am besten mittelst Weingeist ausziehen. Durch Abdestilliren oder Verdunstenlassen der weingeistigen Flüssigkeit, Aufnahme des Rückstandes mit Wasser, Filtriren und abermals Verdunstenlassen erhält man einen salzigen Rückstand, welcher mit

gebranntem Marmor erhitzt Ammoniakgas ausgiebt, das leicht durch den Geruch, die alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier, und mittelst eines mit Salzsäure benässten Glasstabes erkannt werden kann, und lässt man den Dampf in einen kleinen Recipienten, worin etwas verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung enthalten, oberhalb der Flüssigkeit einströmen — so entsteht in der Flüssigkeit eine grauschwärzliche Trübung (Fig. 8).

Fig. 8.



Specielle Prüfung auf Baryumsalze.

Behufs der Erkennung von Chlorbaryum oder einem löslichen Baryumsalz überhaupt in einem organischen Gemenge, gleichviel welchen Ursprungs, stellt man zunächst nachstehenden vorläufigen Versuch an. Man verdünnt etwas von dem Gemenge mit viel destillirtem Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit wenig verdünnter Schwefelsäure — die Anwesenheit eines Baryumsalzes giebt sich sogleich durch die Entstehung einer weissen Trübung zu erkennen, welche bei nachträglichem Zusatze sowohl von Salzsäure als auch von Salpetersäure nicht verschwindet. Ist die Reaction eingetreten, so verfahre man behufs weiterer Prüfung folgendermaassen: Man verdünnt eine gewogene Menge von dem Prüfungsobject mit so viel reinem Wasser, dass die Mischung sich leicht filtriren lasse, lasse absetzen, trockne

das Filtrat in einer Porcellanschaale ein und erhitze dann den Rückstand in einer kleineren dünnen Schaale allmälig stärker bis zur vollständigen Verkohlung. Zeigt sich hierbei zu irgend einem Zeitpunkt ein von Funkensprühen begleitetes Verglimmen, so deutet dies auf die Anwesenheit eines salpetersauren Salzes, und zwar auf salpetersauren Baryt, wenn nachträglich in dem Glührückstande sich zwar kein Chlorbaryum, aber kohlensaurer Baryt vorfindet. Der kohlige Rückstand wird nach dem Erkalten in einem Setzkolben mit reinem Wasser übergossen, erwärmt, absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt. Von dem Filtrate werden zunächst kleine Antheile mit verdünnter Schwefelsäure und Höllensteinlösung geprüft — wenn Chlorbaryum darin enthalten, so entstehen bei beiden Prüfungen weisse Niederschläge, welche bei nachherigem Zusatze von Salpetersäure nicht verschwinden.

Unterscheidung des Chlorbaryum's vom Chlorstrontium.

Möglicher Weise könnte die Ursache dieser Reactionen auch Chlorstrontium sein. Um daher, erforderlichen Falls, auch in dieser Beziehung keinen Zweifel zurückzulassen, kann man etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, den Rückstand mit Weingeist aufnehmen und diesen dann entzünden — Chlorstrontium wird von Weingeist reichlich aufgenommen und brennt dann mit carminrother Färbung der Flamme. Nimmt man nach dem Verlöschen den Rückstand mit Wasser auf, so tritt beim Zusatze von Gypslösung die Trübung erst nach kurzer Weile ein, bei Chlorbaryum sogleich, bei Chlorcalcium gar nicht.

Quantitative Bestimmung des Chlorbaryum's.

Hat sich die Anwesenheit von Chlorbaryum unzweifelhaft herausgestellt, so wird behufs der quantitativen Bestimmung, wenn solche wünschenswerth, die gesammte Flüssigkeit erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, vollständig ausgesüsst, so dass das Abfliessende blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge mit 1,047 multiplicirt oder durch 0,955 getheilt giebt als Product die entsprechende Menge krystallisirten Chlorbaryums.

Wenn, wie schon erwähnt, bei der Verkohlung ein von Funkensprühen begleitetes Verglimmen wahrgenommen wird, so war das

in der wässerigen Lösung vorhandene Baryumsalz, sofern in dieser bei der vorläufigen Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure die Anwesenheit eines solchen sich kundgegeben, salpetersaurer Baryt, und der mit Wasser erschöpfte kohlige Rückstand enthält nun kohlensauren Baryt. Um dieses zu constatiren, zieht man diesen Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt, dampft zur Trockne ein, zieht den Rückstand zunächst mit stärkstem Weingeist, darauf mit reinem Wasser aus. Letztere Lösung wird nun Chlorbaryum enthalten, welches in starkem Weingeist unlöslich ist. Wurde aber der salzige Rückstand durch Weingeist aufgenommen und brannte dieser letztere dann mit carminrother Flamme, so war es Chlorstrontium gewesen, das salpetersaure Salz also salpetersaurer Strontian, welcher in Folge seiner Anwendung in der Lustfeuerwerkerei ebenfalls eine Handelswaare ist.

Schwefelsaurer Baryt.

Wenn in einem Vergiftungsfalle der Verdacht vorgelegen, dass die Vergiftung durch ein lösliches Baryumsalz geschehen, dem Kranken daher als Gegenmittel ein schwefelsaures Salz (Bittersalz, Glaubersalz) gereicht worden, und das Prüfungsobject nur in ausgebrochenen Stoffen oder Magencontenten besteht, so kann es wohl sein, dass in dem wässerigen Auszuge dieser letzteren nichts von einem Baryumsalze sich vorfindet, weil das Gift vollständig in gänzlich unlöslichen schwefelsauren Baryt übergegangen ist. In solchem Falle ist es aber nothwendig, zur nachträglichen Constatirung des verdächtigen Umstandes den unlöslichen Rückstand auf einen etwaigen Gehalt an letzterer Verbindung zu prüfen. Zu solchem Behufe wird dieser unlösliche Rückstand, nach sorgfältigem Auswaschen, zunächst mit destillirtemWasser, darauf mit verdünnter Salzsäure und abermals mit Wasser, eingetrocknet, in einem flachen Schälchen aus Eisenblech eingeäschert, darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht und die Auskochung dann filtrirt. Zunächst wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit einer Auflösung von Chlorbaryum geprüft. Zeigt sich hierbei keine Trübung, so war in dem also behandelten Rückstande keine Schwefelsäure, folglich auch kein schwefelsaurer Baryt enthalten. Dagegen beweist eine stattgefundene weisse Trübung unzweifelhaft die Anwesenheit von Schwefelsäure und sehr wahrscheinlich auch von schwefelsaurem Baryt. Man lässt in solchem Falle den Rückstand von der Abkochung

mit aufgelöstem kohlensauren Natron absetzen, süsst ihn mit reinem Wasser aus bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction und behandelt ihn nun mit verdünnter Salzsäure. Man prüft zunächst etwas von der abfiltrirten salzsauren Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht hierbei eine Fällung, so lässt man die gesammte salzsaure Flüssigkeit zur Trockene verdunsten und prüft, ob der salzige Rückstand in höchst rectificirtem Weingeist löslich ist oder nicht. Ist letzteres der Fall, so besteht der salzige Rückstand wohl unzweifelhaft aus Chlorbaryum, und es war folglich in dem Prüfungsobject schwefelsaurer Baryt enthalten. War aber der salzige Rückstand vom Weingeist aufgenommen worden, brennt letzterer dann mit carminrother Flamme und giebt nach dem Verlöschen das Zurückgebliebene mit Wasser eine Auflösung, worin Gypswasser erst nach kurzer Weile eine weisse, allmälig sich vermehrende Trübung veranlasst, so war es Chlorstrontium und es enthielt folglich das Prüfungsobject schwefelsauren Strontian.

Kohlensaurer Baryt.

Kohlensauren Baryt in organischen Gemengen erkennt man, wenn das durch Wasser erschöpfte Gemenge eingetrocknet, der Rest sodann in einem flachen eisernen Schälchen verbrannt, der kohlige Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit diesem Auszuge wie im Vorhergehenden verfahren wird.

Alaun.

Soll Alaun in organischen Substanzen aufgesucht werden, so wird man je nach der Art dieser letztern verschieden verfahren können. Ist das fragliche Prüfungsobject eine Flüssigkeit, z. B. Wein, Bier u. dgl., so lässt man eine bestimmte Quantität davon in einem Becherglase bis auf den 4. oder 6. Theil verdunsten, vermischt dann den Rest mit höchst rectificirtem Weingeist bis zum ursprünglichen Volum und überlässt die Mischung eine Zeitlang der Ruhe. Man filtrirt hierauf ab, spült den Bodensatz noch einige Male mit rectificirtem Weingeist aus, löst dann in heissem destillirten Wasser und filtrirt. Man prüft kleine Antheile von dem Filtrate einzeln auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, auf Thonerde mit Salmiakgeist. Das erstere Reagens bewirkt bei Anwesenheit von Schwefelsäure eine Trübung, welche durch verdünnte Salzsäure nicht verschwindet; Aetzammoniak bewirkt bei Anwesenheit von Thonerde einen durchscheinenden Niederschlag, welcher durch mehr Sal-

miakgeist nicht aufgelöst wird, wohl aber, wenn man tropfenweise verdünnte Kalilauge zufügt, was jedoch bei Anwesenheit anderer Erdsalze erst dann mit Sicherheit wahrgenommen wird, wenn man die trübe alkalische Flüssigkeit filtrirt und Salmiaklösung zufügt — war Thonerde durch die Kalilauge gelöst worden, so wird diese in letzter Instanz wieder ausgeschieden. Man kann auch einen Antheil von dem Filtrate unmittelbar mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzen, abfiltriren und zu dem Filtrate nun Salmiaklösung zufügen. Den übrigen Theil von der Auflösung überlässt man in einem flachen Schälchen an einem mässig warmen Orte der freiwilligen Verdampfung — der Alaun scheidet sich in kleinen, aber deutlich erkennbaren oktaëdrischen Krystallen aus. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wird die Krystallisation begünstigt.

Ist das Prüfungsobject von consistenter Beschaffenheit, z. B. Mehl, Brot, so übergiesst man dasselbe in einem Setzkolben mit der dreifachen Menge Salzsäure von 25 % Säuregehalt, setzt einen Trichter auf den Kolben und digerirt im Sandbade oder über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drahtnetze bei ganz mässigem Feuer und an einem Orte, wo die entweichenden sauren Dämpfe ohne Nachtheil sind, bis Alles gleichmässig gelöst, fügt dann allmälig den dritten Theil von der angewandten Salzsäure gleich starke Salpetersäure zu und setzt bei offenem Kolben die Digestion fort, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Man giesst hierauf in eine Porcellanschaale aus und erwärmt weiter, unter zuweiligem wiederholten Zusatze von etwas warmem Wasser, so lange, als noch merklich saure Dämpfe entweichen. Man lässt erkalten, vermischt dann mit Weingeist u. s. w. wie im Vorhergehenden.

Chromsaures Kali.

Die Gegenwart von chromsaurem Kali in organischen Gemengen giebt sich schon durch die gelbe oder orangerothe Farbe zu erkennen. Ganz unzweideutig lässt sich aber die Chromsäure nachweisen, wenn man etwas von der verdächtigen Substanz in einer Porcellanschaale eintrocknen lässt, den Rückstand dann mit dem doppelten Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen wasserleerem kohlensauren Natron und salpelersaurem Kali mischt und die Mischung portionsweise in einen bereits bis zum schwachen Glühen er-

hitzten irdenen Tiegel einträgt. Man giesst die feurig-flüssige Masse in einen eisernen Mörser aus und lässt erkalten. Bei Anwesenheit von Chromsäure erscheint die erkaltete Masse gelb gefärbt, löst sich auch mit mit solcher Farbe in Wasser auf. Wird nun die gelbe Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen behutsam mit Schwefelsäure in Uebermaass versetzt, so geht die gelbe Farbe in orangeroth über, und wird endlich grasgrün, wenn man die orangerothe Flüssigkeit erwärmt und währenddem tropfenweise Weingeist zufügt.

Ist die Menge der organischen Stoffe in dem Prüfungsobjecte von erheblichem Betrage, so kann man auch folgendermaassen verfahren: Man verdünnt mit destillirtem Wasser, filtrirt oder giesst auf ein leinenes Seihetuch, concentrirt die Flüssigkeit durch Verdunsten und vermischt dann in einem Becherglase mit höchstrectificirtem Weingeiste. Man lässt absetzen, süsst den Bodensatz einige Male mit Weingeist aus und lässt dann trocken werden. Man prüft hierauf den trocknen Niederschlag mit Salzsäure und Weingeist (vergl. S. 45), oder behandelt denselben, wie im Vorhergehenden angegeben, mit kolensaurem und salpetersaurem Alkali.

V.

Metalloide.

Zu den Metalloiden in strengem Sinne gehören Phosphor, Sticktoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor und Kiesel. Es sind einfache, d. h. unzerlegte Stoffe, welche bezüglich ihres allgemeinen chemischen Verhaltens den Metallen sich anschliessen, daher auch der Name. Denn wie viele von den letzteren treten sie nur als Träger, aber niemals als Erreger der Säuerung auf. Von diesen Metalloiden kommt aber in chemisch-toxikologischer Beziehung wesentlich nur der Phosphor in Betracht, daher auch hier nur von diesem die Rede sein soll.

Phosphor.

Vorkommen und giftige Eigenthümlichkeiten des Phosphors.

§ 29. Der Phosphor kommt natürlich nur oxydirt als Phosphorsäure vor, wird aus dieser durch Desoxydation mittelst Kohle auf trocknem Wege abgeschieden und ist gegenwärtig eine sehr verbreitete Handelswaare theils in reiner Form, theils als Gemengtheil der zündenden Masse der sogenannten Streichzünder. Der Phosphor ist eine höchst energisch wirkende Substanz, deren Handhabung grosse Vorsicht erfordert. Ausserhalb Wasser zwischen die Finger eine kurze Weile gehalten, ebenso bei gelindem Reiben kann er sich leicht entzünden und dabei sehr bösartige schmerzhafte Brandwunden veranlassen, gegen welche, nach sorgfältigem Waschen mit reinem Wasser, ein Liniment aus Leinöl und Kalkwasser das zweckmässigste Hilfsmittel ist. Innerlich genommen, sei es nun rein oder in Auflösung, besonders in ätherischer, woraus er durch die wässerigen Flüssigkeiten

der innern Wege äusserst fein zertheilt abgeschieden wird, und ebenso in dem eigenthümlichen Zustande der feinen Vertheilung, wie er sich in der Masse der Streichzünder und in dem als Rattengift angewandten Phosphorteige vorfindet, übt er auch in sehr schwacher Dose eine tief eingehende Reaction auf den lebenden Körper aus und ruft sehr leicht tödtliche Zufälle hervor. In Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen demselben und dem Alkali des Blutes wird er in unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff übergeführt, welche, in den Strom des Blutkreislaufes übergehend, das im Blute gelöste Sauerstoffgas absorbiren und hierdurch die gewaltigste Störung in den Functionen dieses allgemeinen Nährmittels der Organe veranlassen. Im minder vertheiltem und eingehülltem Zustande genossen, kann er leicht in kleinen Partikeln in den Schleimhäuten und den Falten der Speiseröhre, der Magenwände sich festsetzen und in Folge von Säurebildung auf Kosten des eingeathmeten Sauerstoffs wohl auch örtliche Aetzungen veranlassen.

Gegenmittel.

Orfila empfiehlt als chemisches Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen gebrannte Magnesia mit Wasser zu einer Milch angerührt. Da aber die Wirkung dieses Körpers lediglich nur eine säuretilgende ist, und derselbe weder die Bildung von Phosphorwasserstoff hindert (wohl eher begünstigt), noch auch den bereits gebildeten entfernt, so dürfte dessen heilsame Wirkung in den meisten Fällen wohl eine sehr prekäre sein. Wirksamer dagegen ist sicherlich eine Mischung aus gebrannter Magnesia und Chlorwasser in dem Verhältnisse von 1 : 8 oder 1 : 12, oder noch besser von Magnesiamilch mit Chlorwasser, etwa zu gleichen Theilen. Diese Mischung enthält neben säurefreier auch unterchlorigsaure Magnesia, wirkt demnach sowohl säuretilgend als auch oxydirend und paralysirt hierdurch die schädliche Wirkung sowohl der unterphosphorigen Säure als auch des Phosphorwasserstoffs, ohne selbst nachtheilig zu wirken.

§ 30. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, kommt gewöhnlich in cylindrischen Stücken von $^1/_4$ Zoll Dicke und wohl auch darüber vor, kann aber auch in jeder andern Form, als Klumpen, Pulver u. s. w., sich darbieten. Er ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, wachsglänzend, durchscheinend oder oberflächlich undurchsichtig und weiss oder röthlichgelb, je nachdem er kürzere oder

längere Zeit unter Wasser bei Ausschluss oder bei Zutritt des Lichtes aufbewahrt worden. Er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und leuchtet dabei im Finstern mit blassgrünlichweissem Lichte (daher auch der Name) und verbreitet einen charakteristischen knoblauchartigen Geruch; mit verdünnter Höllensteinlösung getränktes Papier wird innerhalb solchen Dampfes schwarz. Gleichzeitig findet aber auch Oxydation statt und der Phosphor zerfliesst endlich vollständig zu einer syrupigen sehr sauren Flüssigkeit, welche ein Gemenge aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure ist, und worin letztere sehr leicht durch Lösungen von Höllenstein, Quecksilberchlorid (Aetzsublimat), ebenso auch durch Wasserstoff im *status nascens* erkannt werden kann. Verhalten des Phosphors gegen Reagentien.

In Höllensteinlösung entsteht dadurch allmälig ein schwarzer Niederschlag, ein Gemenge aus metallischem Silber und Phosphorsilber.

In Aetzsublimatlösung bringt phosphorige Säure bald oder nach kurzer Weile, besonders beim Eintauchen des Probircylinders in heisses Wasser, einen weissen (Calomel) und, wenn sie in grossem Uebermaasse zugesetzt wird, einen grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor.

Wasserstoff im *status nascens* veranlasst innerhalb einer phosphorige Säure haltigen Flüssigkeit die Entstehung von Phosphorwasserstoffgas, welches dem übrigen Wasserstoffgase sich beimengend demselben charakteristische Eigenthümlichkeiten ertheilt. (vgl. w. u.).

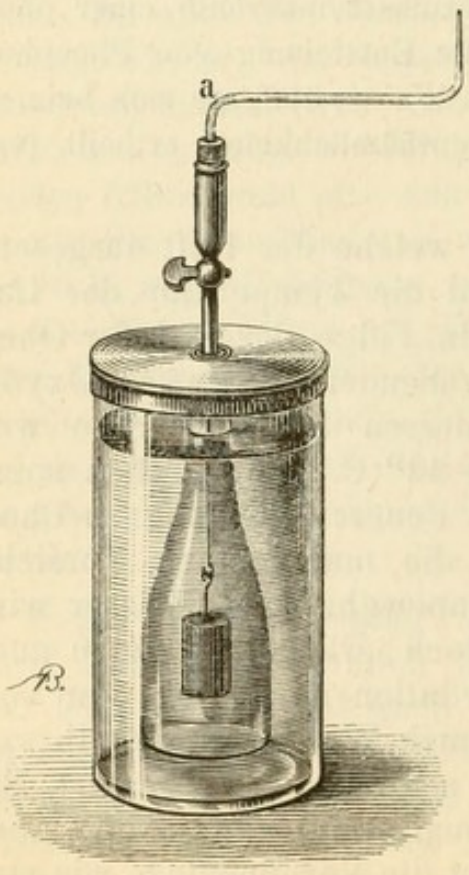
Ist die Menge des Phosphors, welche der Luft ausgesetzt ist, einigermaassen erheblich und die Temperatur der Luft nicht sehr niedrig, so kann die in Folge der auf der Oberfläche des Phosphors vor sich gehenden langsamen Oxydation sich entwickelnde Wärme dessen Temperatur so weit steigern, dass er schmilzt (40—44° C.) und endlich sogar Feuer fängt (60° C.), d. h. unter Feuererscheinung zu Phosphorsäure sich oxydirt. Daher die nothwendige Vorsicht, den Phosphor unter Wasser aufzubewahren. — Wasser wird durch Phosphor nicht zersetzt, doch erleidet derselbe auch unter Wasser eine langsame Oxydation auf Kosten der vom Wasser absorbirten Luft, daher auch Wasser, innerhalb welchem Phosphor aufbewahrt ist, schwach sauer reagirt, Silberlösung schwärzt und Aetzsublimatlösung weiss trübt. Auch hindert die Wasserbedeckung nicht die Verdunstung, wie man

sich leicht durch den Geruch und durch mit Höllensteinlösung getränktes Papier, welches man in einem solchen Gefässe oberhalb der Wasserfläche aufhängt und längere Zeit verharren lässt, überzeugen kann.

Phosphor destillirt mit Wasserdämpfen über.

Bei der Siedehitze des Wassers, d. h. wenn Phosphor sich innerhalb siedenden Wassers befindet, ist die Verdunstung desselben natürlicher Weise noch weit bedeutender, obwohl dessen eigene Siedetemperatur (290° C.) eine verhältnissmässig sehr hohe ist. Wird daher in einem geeigneten Destillationsapparate Wasser, worin man etwas Phosphor gethan, in dauerndem Sieden erhalten, so geht mit den Wasserdämpfen auch Phosphordampf über und verdichtet sich in dem Recipienten unterhalb des Wassers zunächst zu flüssigen, sodann zu festen Phosphortheilchen. Gleichzeitig enthält das verdichtete Wasser aber auch etwas phosphorige Säure, welche durch Oxydation eines Theils der Phosphordämpfe auf Kosten der innerhalb des kälteren Kühlrohres befindlichen atmosphärischen Luft entstanden ist. Daher auch, wenn diese Operation an einem finstern Orte vorgenommen wird, innerhalb dieses Theils des Apparates ein phosphorisches Leuchten dauernd sich wahrnehmen lässt, wofern solche Stoffe nicht gleichzeitig vorhanden sind, deren Dämpfe das Leuchten des Phosphordampfes verhindern (Weingeist, Aether, Ammoniak, Kreosot, flüchtige Oele, Campher). Auf dieses Verhalten des Phosphors gründet sich das von E. Mitscherlich angegebene Verfahren zur Ausmittelung von Phosphor in organischen Gemengen, wovon später die Rede ist.

Fig. 9.



Lässt man aus einem Wasserstoffgas entwickelnden Apparate das Wasserstoffgas durch ein horizontales, am äusseren Ende etwas nach aufwärts ge-

bogenes und hier in eine feine Oeffnung ausgehendes Rohr, worin bei *a* etwas Baumwolle eingeschoben ist, sehr langsam ausströmen (Fig. 9) und zündet es an, so brennt es, wenn rein, mit kaum sichtbarer Flamme. Hat man aber in das horizontale Gasausführungsrohr ein Stückchen Phosphor, etwa von der Grösse eines Nadelkopfes, gegeben, so diffundirt Phosphordampf in den Gasstrom, und das entzündete Gas brennt nun mit sichtbar grünlicher Flamme, wie ausserordentlich klein auch die Menge des dem Wasserstoffgase beigemengten Phosphordampfes ist; denn man kann den Versuch viele Stunden lang fortsetzen, ohne dass eine merkliche Verminderung des Phosphorstückchens sich wahrnehmen lässt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich ebenfalls, wenn Phosphor in Substanz innerhalb der Wasserstoff entwickelnden Mischung (Zink und verdünnte Schwefelsäure) sich befindet, und noch mehr, wenn diese noch so kleine Spuren von phosphoriger Säure enthält, indem letztere, wie bereits oben erwähnt, durch den nascirenden Wasserstoff in Wasser und Phosphorwasserstoff übergeführt wird (was mit Phosphorsäure durchaus nicht geschieht und einen wichtigen Unterschied zwischen dieser und Arsensäure abgiebt), und auch von letzterem die kleinste Menge hinreicht, um der Wasserstoffgasflamme die grünliche Färbung zu ertheilen. Auch diese charakteristische Eigenthümlichkeit des Phosphors kann in gewissen Fällen zur Erkennung ausserordentlich kleiner Mengen von Phosphor und ebenso von phosphoriger Säure benutzt werden (Düsart, Blondlot).

Phosphordampf diffundirt in Wasserstoffgas.

§ 31. Wird der phosphordampf- oder phosphorwasserstoffhaltige Wasserstoffgasstrom durch eine verdünnte Lösung von Höllenstein geleitet, so färbt sich diese allmälig schwarz, und es entsteht darin ein schwarzer Niederschlag, welcher ein Gemenge aus metallischem Silber und Phosphorsilber ist, gleichzeitig wird aber auch ein kleiner Theil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch dieser schwarze Niederschlag giebt, wenn er in einen, Wasserstoff entwickelnden, Apparat gebracht wird, Phosphor an den Wasserstoff ab, und es erhält letzterer dadurch die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen. Blondlot, welcher zuerst diese Thatsache beobachtete, hat dieselbe benutzt, um zunächst kleine Mengen von Phosphor oder phos-

Eigenthümlichkeiten solchen Wasserstoffgases.

phoriger Säure aus solchen organischen Gemengen, deren gewisse Gemengtheile (Weingeist und ätherische Substanzen, albuminöse Stoffe und vor Allem der sehr complexe Inhalt des Verdauungscanals) die unmittelbare Erscheinung der Grünfärbung der Flamme des daraus austretenden und nachträglich entzündeten Wasserstoffgases verhinderten, in eine die Erscheinung dieser Reaction ermöglichende Form überzuführen.

Fig. 10.

Apparat zur Erkennung von Phosphor mittelst Wasserstoffs.

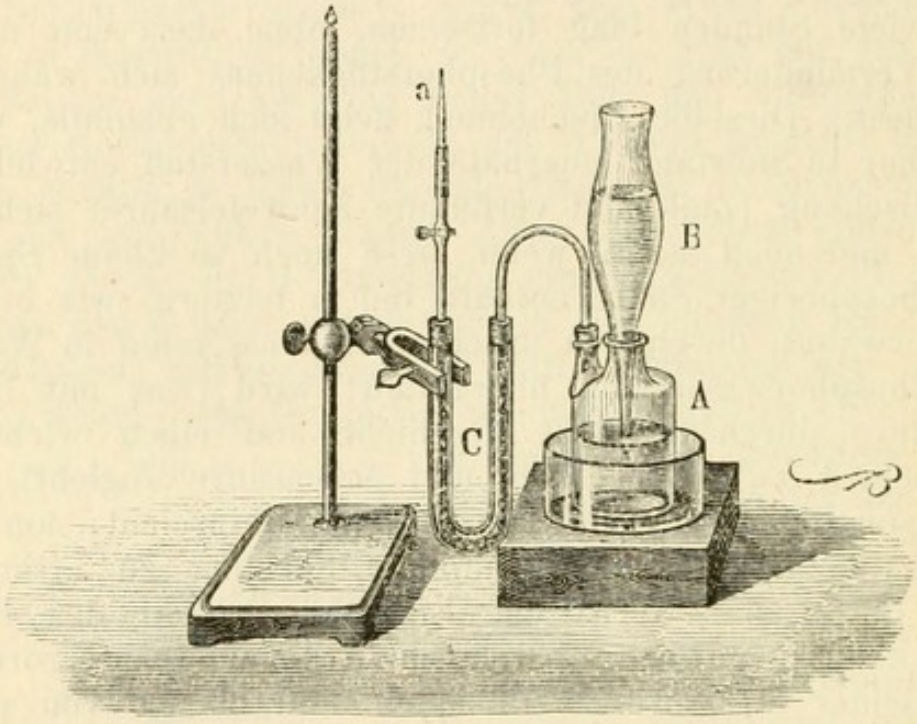


Fig. 10 stellt mit geringer Abänderung den Apparat dar, dessen sich Blondlot zu diesem Zwecke bediente. In die Flasche *A* (dieselbe steht in einem weiten Gefässe, um, nach Bedürfniss, durch Umgeben mit kaltem Wasser abgekühlt werden zu können) werden Bruchstücke von reinem Zink gegeben, darauf die luftdicht schliessende Allonge *B* eingesetzt und die Flasche mit der U-förmigen Röhre *C*, welche mit Kalilauge getränkte Bimssteinstücke enthält, verbunden. In den zweiten Schenkel dieser letztern ist ein mit einem Hahne versehenes Glasrohr eingepasst, worauf mittelst eines Stückchens Kautschuckrohres die von einem Löthrohr entnommene Löthrohrspitze mit Platinaende *a* aufgesetzt ist. Bei Ausführung des Versuches wird zunächst bei geöffnetem Hahne die Flasche *A* durch die Allonge *B* mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 5) ziemlich vollgefüllt, sodann nach kurzer Weile der

Hahn geschlossen. Das sich nun weiter entwickelnde Wasserstoffgas treibt die Flüssigkeit aus *A* in *B* hinauf. Ist letzteres gefüllt, so überzeugt man sich zunächst von der Reinheit des Zinks, indem man den Hahn ein wenig öffnet und nach einer kurzen Weile das ausströmende Gas anzündet — zeigt die Flamme keinerlei Färbung, so ist das Gas rein, folglich auch das Zink. Man öffnet nun den Hahn weiter, damit die Flüssigkeit aus *B* schnell herabfliesse, schliesst dann wieder zu, schüttet den in Wasser suspendirten auf Phosphor zu prüfenden Niederschlag in die Allonge ein und spült mit etwas Wasser nach. Sobald der Apparat wieder mit Wasserstoffgas fast gefüllt ist, öffnet man den Hahn von Neuem und zündet das ausströmende Gas an. In ganz kurzer Zeit wird nun, wenn Phosphor vorhanden und nachdem das in dem U-förmigen Rohre enthaltene reine Wasserstoffgas verbrannt ist, die Reaction eintreten, und zwar ganz besonders deutlich, wenn man die Flamme mit einer reinen Porcellanfläche niederdrückt (vgl. Fresenius in Zeitschrift für anal. Chemie Bd. I, S. 129 u. 336). Die kalihaltigen Bimssteinfragmente in dem U-förmigen Rohre haben zum Zweck, etwaigen Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher nach Blondlot die Grünfärbung der Phosphorflamme beeinträchtigt.

Erkennung des Phosphors in phosphorhaltigem Silber.

Man gelangt übrigens auch zu gleichem Ziele, d. h. zum Nachweise von Phosphor in dem Silberniederschlage, wenn man denselben in dem Setzkölbchen, worin er entstanden, absetzen lässt, die überstehende silberhaltige Flüssigkeit abgiesst, von Neuem reines Wasser aufgiebt, wieder absetzen lässt u. s. f., bis derselbe hinreichend ausgesüsst ist, und endlich, nachdem alle wässerige Flüssigkeit so viel wie möglich abgegossen (was eben mit einem Setzkölbchen viel bequemer und vollkommener sich ausführen lässt, als aus einem cylindrischen Glase), durch Aufgeben von conc. Salpetersäure und Erwärmen vollständig oxydirt. Nach Austreibung des grössten Theils der überschüssigen Salpetersäure verdünnt man mit Wasser, fällt mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber aus und schlägt aus der von letzterem abgeschiedenen Flüssigkeit nach vorgängiger Uebersättigung mit Ammoniak mittelst ammoniakalischer Bittersalzlösung die Phosporsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder.

§ 32. Phosphor ist, wie bereits angeführt, in Wasser unlöslich, obwohl dessen Dampf darin diffundirt, wie sich

Verhalten des Phosphors zu Lösungsmitteln,

daraus ergiebt, dass Wasser, worin Phosphor längere Zeit gelegen, beim Ausgiessen aus einem Gefässe in das andere im Finstern ein deutliches Leuchten wahrnehmen lässt; dagegen lösen wasserfreier Weingeist ($^1/_{1000}$), Aether ($^1/_{500}$—$^1/_{100}$), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherische und fette Oele Phosphor mehr oder weniger reichlich auf, und am reichlichsten unter allen Schwefelkohlenstoff, welcher, ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren, sein mehrfaches Gewicht an Phosphor aufzunehmen vermag. Auch Schwefel allein hat eine sehr grosse Neigung, Phosphor sich anzueignen. Wird eine wässerige Flüssigkeit, worin Phosphortheilchen suspendirt sind, mit einigen linsengrossen Stückchen Schwefel erhitzt, so geht aller Phosphor in den Schwefel über, und hat man letzteren mindestens in der 100fachen Menge von Phosphor angewandt, so haben die Schwefelstückchen durch die Aufnahme allen Phosphors ihre Form nicht verändert, haben aber die Eigenschaft, im Finstern mit der Luft in Berührung zu leuchten und beim Uebergiessen mit Höllensteinlösung sich zu schwärzen. Bei noch geringerem Phosphorgehalte müssen die Schwefelstückchen bis auf etwa 50—60° C. erwärmt werden, um im Finstern zu leuchten. Werden dieselben mit officineller Salpetersäure gekocht, so wird der Phosphor und auch ein Theil des Schwefels oxydirt und es lässt sich nun leicht Phosphorsäure in der Flüssigkeit nachweisen. Lipowitz, dem wir die Kenntniss dieser Thatsache verdanken, hat darauf ein Verfahren zur Ausmittelung von Phosphor in organischen Gemengen gegründet (vgl. w. u.).

zu Schwefel.

Verhalten phosphorhaltiger Lösungen.

Die im Vorhergehenden erwähnten Phosphorlösungen riechen nach Phosphor, leuchten aber nur dann im Finstern, wenn das Lösungsmittel nicht selbst flüchtig und oxydirbar ist; sie reagiren mehrentheils sauer und färben die Höllensteinlösung schwarz, ebenso auch damit benässtes Papier, wenn es innerhalb des die Lösung enthaltenden Gefässes, ohne letztere zu berühren, aufgehangen wird. Mit Wasser in dem Mitscherlich'schen Apparate (vgl. w. u.) der Destillation unterworfen, liefern sie ein phosphorhaltiges Destillat, doch kann innerhalb des Kühlrohres ein Leuchten nicht eher wahrgenommen werden, als bis alles flüchtige Lösungsmittel überdestillirt ist, was bei Weingeist, Aether,

Chloroform, Schwefelkohlenstoff natürlicher Weise sehr bald, nicht aber bei ätherischen Oelen, der Fall ist. Fette Lösungsmittel sind ohne Einfluss.

Wird die weingeistige und die ätherische Phosphorlösung mit Wasser versetzt, und zwar letztere mit so viel Wasser, als zur Lösung des Aethers erforderlich, und die Mischung in einem Becherglase lose bedeckt stehen gelassen, so scheidet sich der Phosphor in kleinen am Boden sich ansammelnden Partikelchen ab; das überstehende Wasser reagirt sauer und zeigt Reagentien gegenüber die Reactionen der phosphorigen Säure. — Werden die Lösungen von Phosphor in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mit Wasser bedeckt, bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so scheidet sich der Phosphor deutlich krystallisirt unter der Wasserschicht ab.

Ermittelung von Phosphor in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Phosphorgehalt.

§ 33. Zu den organischen Gemengen, welche nicht selten Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung auf Phosphorgehalt sind, gehören besonders Speisereste und bei vollführten Vergiftungen auch die Contenta des Magens und überhaupt des Verdauungscanals. Gewöhnlich wurde das Gift zu letzterem Zwecke den Speisen oder Getränken in Form von Ueberresten von phosphorhaltigem Mehlteige und von Abschabsel von Reibzündern beigemischt. Die Ermittelung des Phosphors in solchen Gemengen gründet sich wesentlich auf die im Vorhergehenden ausführlich besprochenen Eigenthümlichkeiten dieser Substanz Reagentien gegenüber. In Betreff des einzuhaltenden Verfahrens selbst ist zunächst eine vorgängige und darauf eine specielle Prüfung zu unterscheiden; die Art der letzteren kann aber verschieden sein je nach den Resultaten, welche die vorläufige Prüfung ergeben, und je nach der Beschaffenheit und Quantität des Prüfungsobjectes. Es sollen hier deren drei näher besprochen werden, nämlich das Verfahren von Lipowitz, das Verfahren von Mitscherlich und das Verfahren von Blondlot.

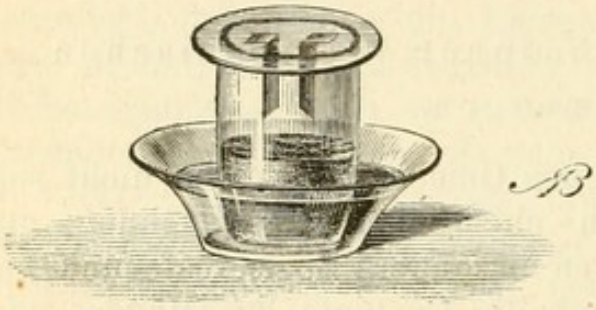
A. Vorläufige Prüfung. Zunächst ist zu prüfen, ob an dem verdächtigen Gemenge, nachdem es durch ein we-

nig verdünnte reine Schwefelsäure schwach angesäuert worden, um etwa vorhandenes freies Ammoniak zu beseitigen, ein knoblauchartiger Geruch und beim Umrühren im Finstern nach vorgängiger gelinder Erwärmung ein phosphorisches Leuchten wahrzunehmen, ferner ob ein in dessen Bereich gebrachter mit Höllensteinlösung getränkter, betupfter oder bestrichener Streifen feinen Filtrirpapiers eine Schwärzung erleidet.

Erkennung von Phosphor mittelst Silberpapiers.

Der letztere Versuch wird folgendermaassen angestellt: Man giebt das dünnflüssige oder mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte und durch etwas verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuerte Gemenge in ein mehr weites als hohes Becherglas mit ebenem abgeschliffenen Rande, bedeckt es mit einer gut schliessenden Glasplatte, an deren unterer Fläche von einander abstehend mittelst Oblate oder Siegellack zwei Streifen ungeleimten weissen Papiers befestigt sind (Fig. 11), wovon der eine an dem herabhängenden Theile mit einer verdünnten Höllensteinlösung, der andere in gleicher Weise mit Bleiwasser vorgängig getränkt worden ist, stellt das Gefäss vorsichtig in heisses Wasser und lässt bis zum Erkalten des letztern darin stehen. Zeigt sich nun nach Verlauf dieser Zeit der bleiische Papierstreifen unverändert, der mit Silberlösung getränkte dagegen mehr oder weniger geschwärzt, so deutet dieses auf das höchst wahrscheinliche Vorhandensein von unoxydirtem Phosphor in dem Gemenge (Scheerer).

Fig. 11.



Führt man den eben beschriebenen Versuch an einem finstern Orte aus, so wird auch unter diesen Verhältnissen die Erscheinung des Leuchtens, wenn sie überhaupt eintritt, besonders deutlich sich wahrnehmen lassen. Ist letzteres nun nicht der Fall, obwohl die Reaction auf Silberpapier eingetreten, so kann der Grund darin liegen, dass das phosphorhaltige Object nebenbei Substanzen enthielt, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, oder dass überhaupt kein Phosphor vorhanden ist, und die Schwärzung des Silberpapiers durch Schwefelwasserstoff oder, wenn das Unverändertbleiben des Bleipapiers die Abwesenheit dieses letztern erwie-

sen hat, durch eine andere Ursache veranlasst wurde, so z. B. durch Ameisensäuredämpfe (vgl. Fresenius a. a. O. S. 338).

Aufsuchung concreter Phosphortheilchen in organischen Gemengen.

Demnächst ist nun ferner besonders wichtig, zu versuchen, ob nicht in dem Gemenge concrete Phosphortheilchen sich auffinden und daraus mechanisch absondern lassen, da dadurch in solchem Falle die Untersuchung selbst nicht allein sehr erleichtert, sondern auch deren Zweck sehr bald und in unzweifelhafter Weise erreicht werden würde. Ist das Untersuchungsobject eine Flüssigkeit oder ein gleichartiges Gemenge, so erübrigt es nur, nach Beendigung des im Vorhergehenden beschriebenen Versuches, die Flüssigkeit aus dem Becherglase von dem Bodensatze behutsam in ein anderes Gefäss abzugiessen und zu versuchen, ob in diesem Bodensatze mit dem Finger feste körnige Theile gefühlt und erfasst werden können. Ist dies der Fall, so streicht man mit dem Finger etwas davon auf den Boden eines flachen Porcellanschälchens, verfügt sich damit an einen finstern Ort, setzt das Schälchen auf warmen Sand und rührt mit einem Glasstab um — die geringste vorhandene Menge von Phosphortheilchen wird sich dann sogleich durch ein deutliches und lang anhaltendes Leuchten zu erkennen geben. Ist dies nun eingetreten, so spült man den Rest des Bodensatzes mit etwas reinem Wasser in ein Setzkölbchen oder kleines Reagirglas ein, verstopft dieses mit einem Kork, stellt es, um das Zusammenfliessen der kleineren Theilchen zu grösseren zu befördern, in warmes Wasser und lässt darin unter zuweiligem gelinden Schütteln bis zum vollständigen Erkalten stehen. Das Gefäss mit Inhalt kann nun als *Corpus delicti* dem chemischen Berichte beigegeben werden. Waren aber in dem Prüfungsobjecte consistente Theile enthalten, bestand z. B. dasselbe aus einem Magen und dessen Inhalt, Darmtheilen und deren Contenten, feste Theile enthaltenden Speiseresten, so muss es zuvor, nach geschehener Ansäuerung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, in einem kleinen porcellanenen Perforate mit reinem Wasser wohl abgeschweift und das Durchgeseihete nun erst in der vorbeschriebenen Weise untersucht werden.

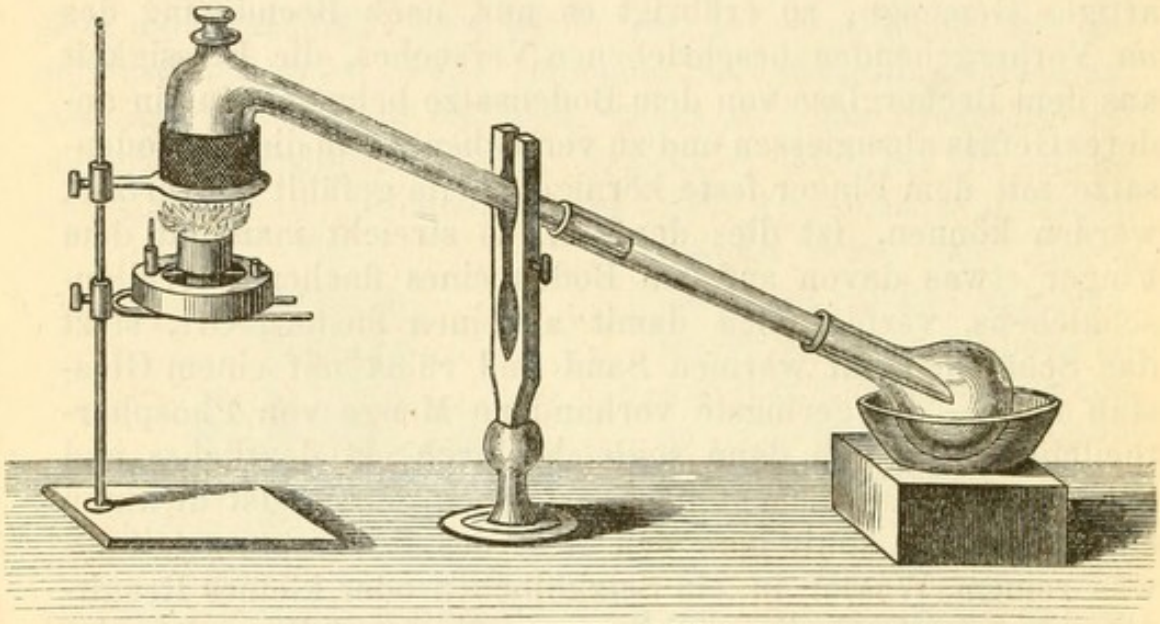
Man schreitet dann schliesslich zu der einen oder der andern der nachstehenden Operationen, je nach Beschaffen-

heit der zu Gebote stehenden Mittel und je nach dem Ausfalle der so eben beschriebenen Prüfungen.

Ermittelung von Phosphor mittelst Schwefel nach Lipowitz

B. Verfahren von Lipowitz. Man giebt das angesäuerte Gemenge zugleich mit einigen linsengrossen Bruchstücken von reinem krystallisirten Schwefel (in welchem Zustande der Schwefel gegenwärtig sehr schön im Handel vorkommt) in eine tubulirte Retorte (Fig. 12) von passender Grösse mit lose angelegter Vorlage, so dass der, wenn nö-

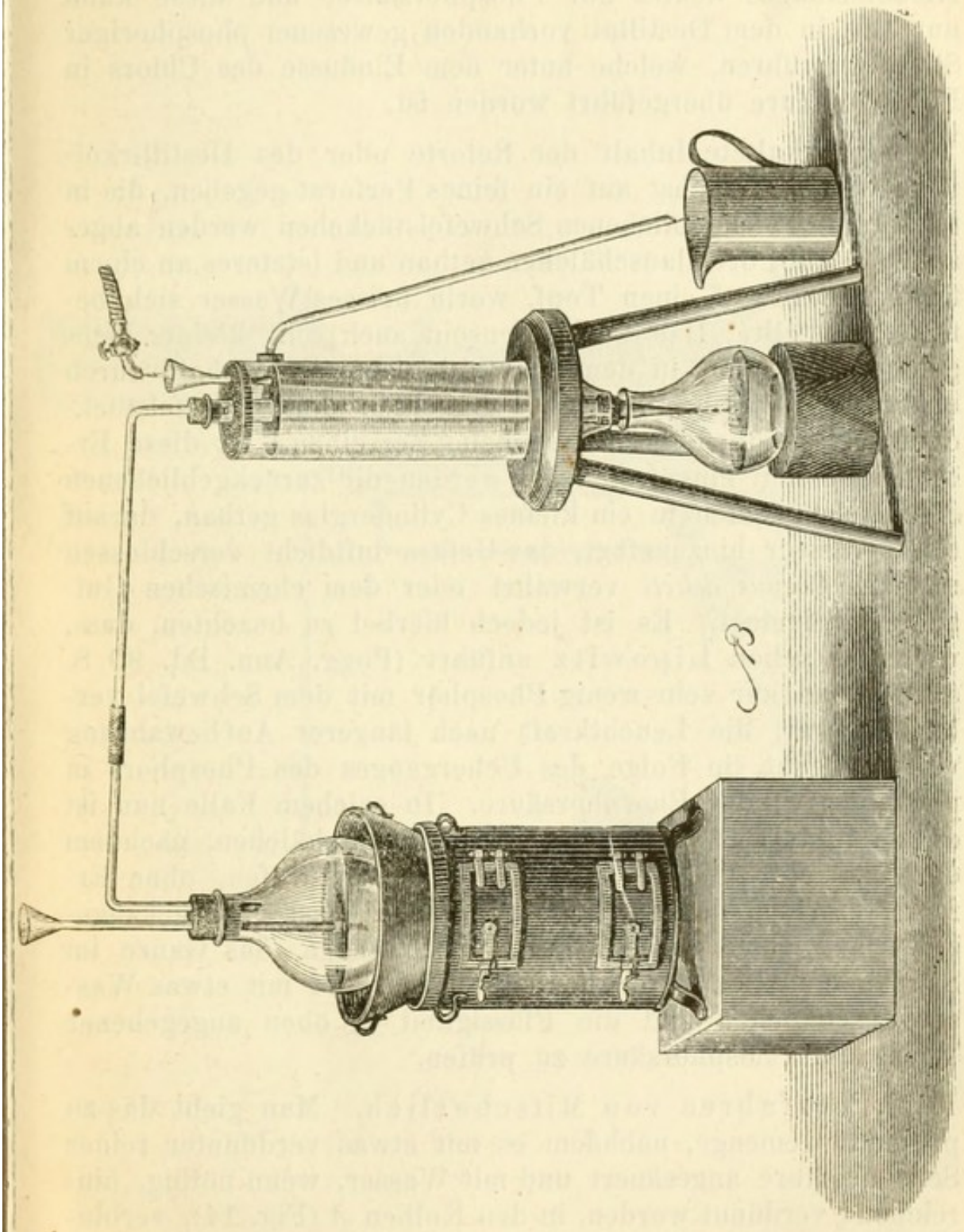
Fig. 12.



thig, durch ein Ansatzrohr verlängerte Hals der Retorte bis in die Wölbung der letzteren reicht, oder noch besser, um gegen alles Uebers pritzen gesichert zu sein, in einen Setzkolben mit kurzem Hals (S. 33 Fig. 7), worin man mittelst eines durchbohrten Kautschuck- oder Korkstöpsels ein dreischenkeliges Dampfabführungsrohr eingepasst, dessen äusserer vertikaler langer Schenkel bis nahe an den Boden einer ein wenig Wasser enthaltenden Vorlage reicht, doch so, dass derselbe die Wasserfläche nicht berührt, die Vorlage auch im Verlauf der Destillation tiefer gestellt werden könne. Die Vorlage selbst steht in einer Schaale und wird durch Umschlagen von nassen Tüchern vor zu grosser Erwärmung geschützt. Die Destillation selbst geschieht aus dem Chlorcalciumbade. (Bei grösseren Quantitäten von dem Prüfungsobjecte kann auch ein grösserer Apparat, wie er in der nebenstehenden Fig. 13 dargestellt ist, benutzt werden.) Nach etwa einem halb-

stündigen Kochen lässt man erkalten und prüft zunächst den Inhalt der Vorlage auf phosphorige Säure mit Lösungen von Verfahren von Lipowitz

Fig. 13.



Höllenstein und von Aetzsublimat und noch sicherer, indem man denselben mit gutem reinen Chlorwasser in Ueberschuss, d. h. bis zum Vorherrschen des Chlorgeruchs, versetzt, die

Verfahren von Lipowitz.

Mischung durch Verdunsten concentrirt, darauf Ammoniak und dann von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung zufügt — die allmälige Entstehung eines weissen krystallinischen Niederschlages deutet auf Phosphorsäure, und diese kann nur von in dem Destillat vorhanden gewesener phosphoriger Säure herrühren, welche unter dem Einflusse des Chlors in Phosphorsäure übergeführt worden ist.

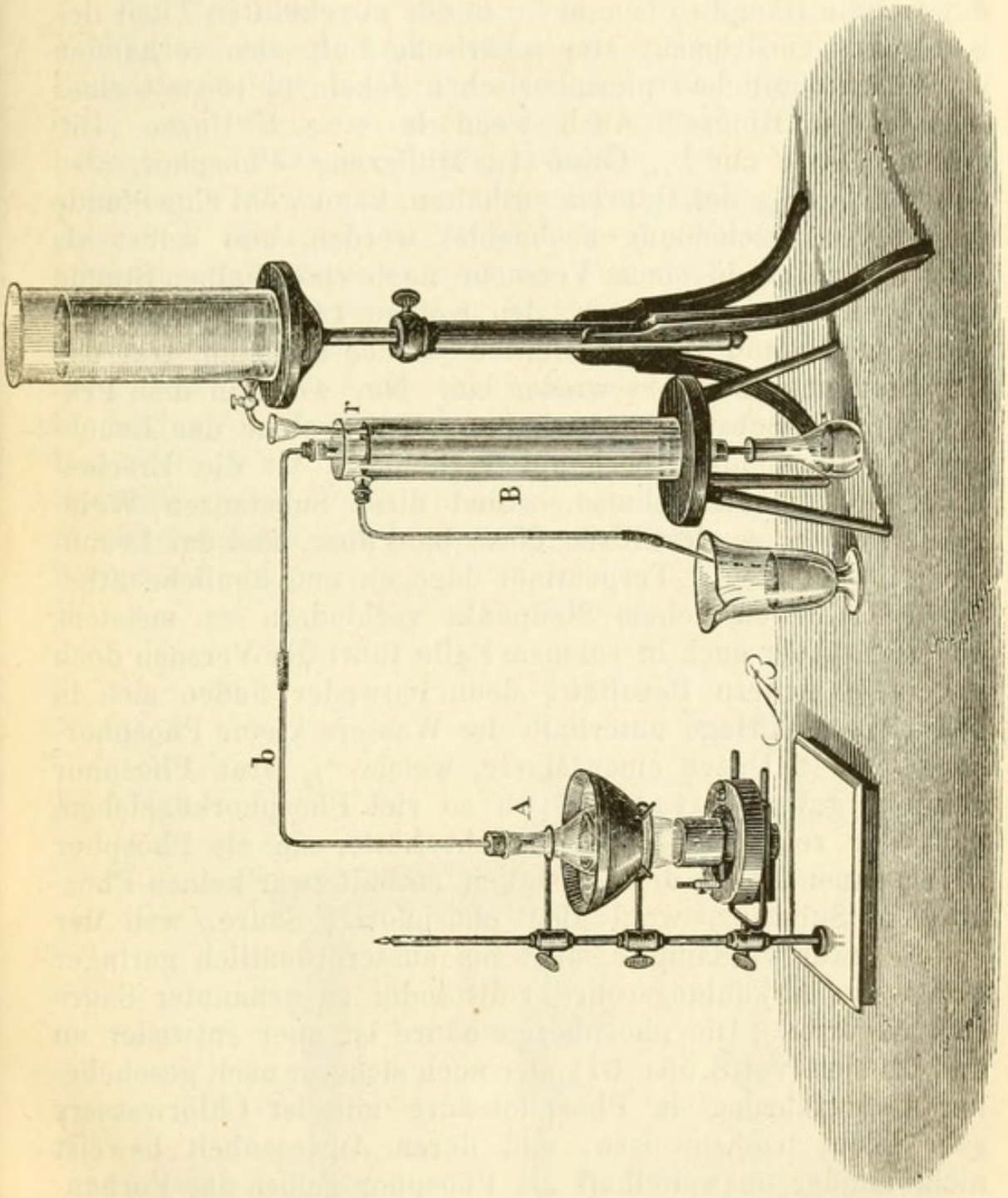
Der erkaltete Inhalt der Retorte oder des Destillirkolbens wird demnächst auf ein feines Perforat gegeben, die in letzterem zurückgebliebenen Schwefelstückchen werden abgespült, in ein Porcellanschälchen gethan und letzteres an einem finstern Orte auf einen Topf, worin heisses Wasser sich befindet, gestellt. Das Vorhandensein auch sehr kleiner Mengen von Phosphor in dem Schwefel giebt sich alsbald durch ein deutliches phosphorisches Leuchten der Schwefelstückchen zu erkennen, besonders beim Zerreiben. Ist diese Erscheinung nun eingetreten, so werden die zurückgebliebenen Schwefelstückchen in ein kleines Cylinderglas gethan, darauf etwas Wasser hinzugefügt, das Gefäss luftdicht verschlossen und als *Corpus delicti* verwahrt oder dem chemischen Gutachten beigelegt. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass, wie auch schon Lipowitz anführt (Pogg. Ann. Bd. 90 S. 600), wenn nur sehr wenig Phosphor mit dem Schwefel verbunden war, die Leuchtkraft nach längerer Aufbewahrung verloren geht, in Folge des Ueberganges des Phosphors in phosphorige oder Phosphorsäure. In solchem Falle nun ist es am besten, zu dem Schwefel in dem Schälchen, nachdem der Versuch, die Lichterscheinung hervorzurufen, ohne Erfolg geblieben, das vorher abgegossene Wasser zurückzugeben, dann reine Salpetersäure hinzuzufügen, das Ganze im Sandbade fast einzutrocknen, den Rückstand mit etwas Wasser auszukochen und die Flüssigkeit in oben angegebener Weise auf Phosphorsäure zu prüfen.

C. Verfahren von Mitscherlich. Man giebt das zu prüfende Gemenge, nachdem es mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser, wenn nöthig, hinreichend verdünnt worden, in den Kolben *A* (Fig. 14), verbindet diesen mittelst des Dampfabführungsrohrs *b* mit dem Kühlapparat *B*, worin durch die Trichterröhre fortdauernd kaltes Wasser zufliesst, und unterwirft es der Destillation aus

dem Chlorcalciumbade, wodurch alles Anbrennen und etwaiges Zerspringen des Kolbens durch ungleiche Erhitzung, wenn

Verfahren von Mitscherlich.

Fig. 14.



letztere über freiem Feuer vorgenommen wird, vermieden wird. Von Zeit zu Zeit muss aber, wie selbstverständlich, etwas heisses Wasser in das Chlorcalciumbad nachgegossen

werden, um das im Verlaufe der Operation veradampfte zu ersetzen.

Verfahren von Mitscherlich.

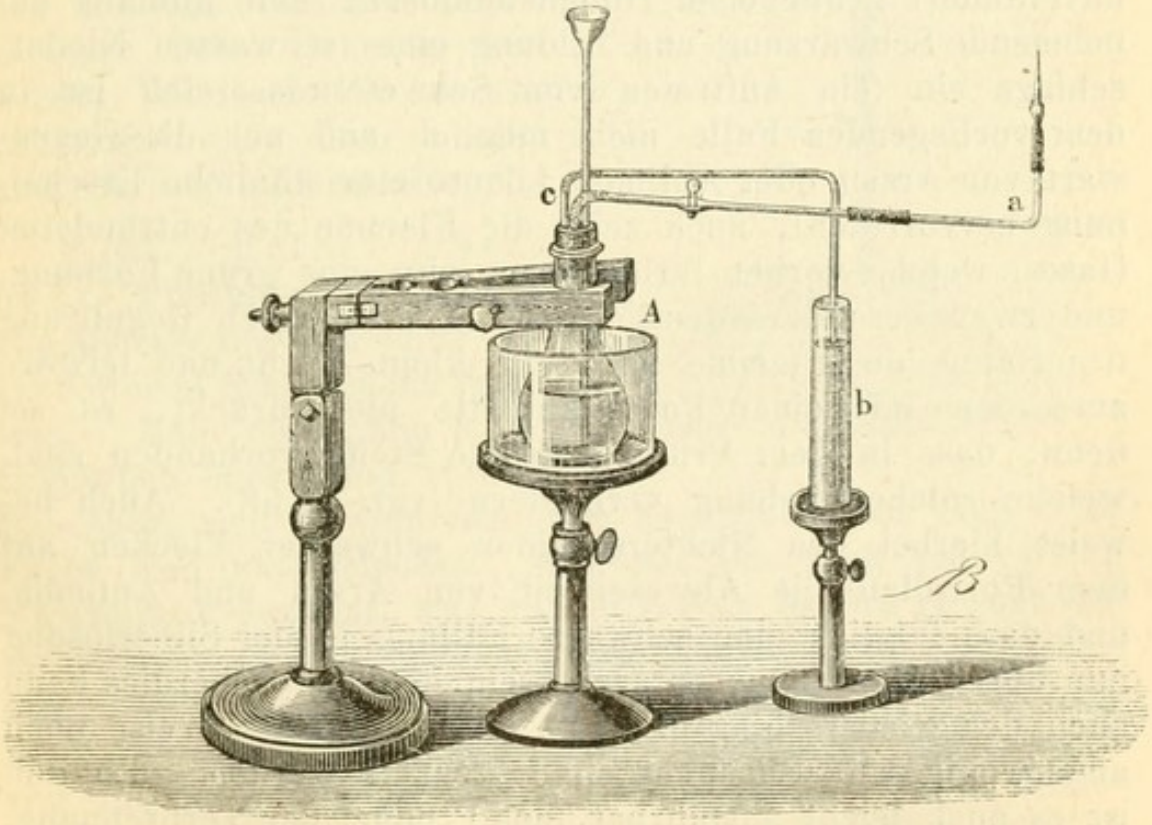
Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man, sobald das Kochen eingetreten, im Dunkeln da, wo die Dämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, atmosphärische Luft also vorhanden ist, einen deutlichen phosphorischen Schein in Gestalt eines leuchtenden Ringes. Auch wenn in etwa 5 Unzen (150 Grmm.) Masse nur $^1/_{40}$ Gran (1,5 Milligrmm.) Phosphor, also nahehin $^1/_{100000}$ des Ganzen, enthalten, kann wohl eine Stunde lang diese Erscheinung beobachtet werden, und selbst als Mitscherlich in einem Versuche nach einer halben Stunde die Destillation unterbrach, den Kolben 14 Tage offen hinstellte und dann die Destillation wieder aufnahm, trat das Leuchten ungeschwächt wieder ein. Nur wenn in dem Prüfungsobjecte Substanzen enthalten sind, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, ist die Erscheinung nicht wahrzunehmen. Sind diese Substanzen Weingeist, Aether, so destilliren diese bald über, und das Leuchten tritt dann ein. Terpentinöl dagegen und ähnliche ätherische Ocle von hohem Siedpunkt verhindern es meistens dauernd. Aber auch in solchem Falle führt der Versuch doch zu einem sichern Resultate, denn entweder finden sich in der kleinen Vorlage unterhalb des Wassers kleine Phosphorkügelchen (5 Unzen einer Masse, welche $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen), oder die Flüssigkeit enthält zwar keinen Phosphor in Substanz, wohl aber phosphorige Säure, weil der erstere zwar verdampfte, aber bei ausserordentlich geringer Menge im Abkühlungsrohre vollständig zu genannter Säure sich oxydirte. Die phosphorige Säure ist aber entweder an und für sich (vgl. S. 55 u. 61) oder noch sicherer nach geschehener Ueberführung in Phosphorsäure mittelst Chlorwassers sehr leicht nachzuweisen, und deren Anwesenheit beweist nicht minder unzweifelhaft als Phosphor selbst das Vorhandengewesensein von unoxydirtem Phosphor in dem also behandeltem Prüfungsobjecte. Es ist daher von keinem besonderen Nutzen, wenn man durch Anfüllen des Destillationsapparates mit Kohlensäuregas die Oxydation des Phosphor-

dampfes zu phosphoriger Säure zu vermeiden sucht, da diese überhaupt nur in dem absteigenden kälteren Theile des Abflussrohrs, wo allein die atmosphärische Luft Zutritt hat, vor sich gehen kann.

Verfahren von Dusart und Blondlot.

Hat sich aber auf diesem Wege in keiner Art Phosphor nachweisen lassen, weil solcher in der That im unoxydirten Zustande in dem fraglichen Gemenge nicht mehr vorhanden war, so erübrigt es noch, den Destillationsrückstand auf phosphorige Säure zu prüfen, welche, wenn sie darin vorgefunden wird, nicht minder einen vollgültigen Beweis liefert, dass doch ursprünglich Phosphor in dem Gemenge enthalten gewesen, dass derselbe aber im Verlaufe der Zeit vollständig zu phosphoriger Säure oxydirt worden ist, da letztere niemals im lebenden Organismus natürlich sich vorfindet, auch deren Entstehung aus vorhandenen Phosphorsäureverbindungen durch Fäulniss noch nie beobachtet worden ist. Ueberdem wirkt die phosphorige Säure an und für sich ebenfalls giftig. Zur Vornahme der Prüfung des Destillationsrückstandes auf phosphorige Säure eignet sich aber am besten das

Fig. 15.



D. Verfahren von Dusart und Blondlot. Man

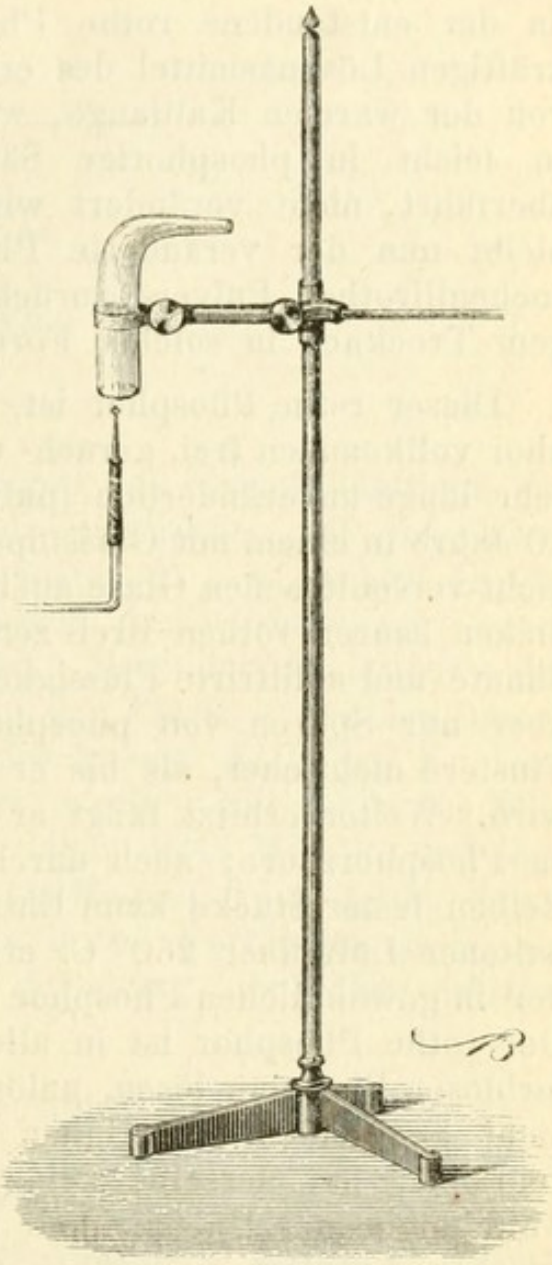
Verfahren von Dusart und Blondlot.

giesst in den bereits in Thätigkeit befindlichen wasserstoffentwickelnden Apparat (Fig. 15), nachdem man sowohl durch Anzünden des austretenden Wasserstoffgases und ebenso durch Einleiten desselben in eine verdünnte Höllensteinlösung (*b*) von dessen Reinheit, somit auch von der Abwesenheit störender Substanzen sowohl in dem Zink als auch in der Schwefelsäure sich überzeugt hat, durch die Trichterröhre die nach Mitscherlich's Methode vergeblich geprüfte und wieder erkaltete Mischung. In beiden Gasausführungsröhren ist nahe an der Biegung (*c*) etwas Baumwolle eingeschoben, um etwaige aufgespritzte Flüssigkeit zurückzuhalten, auch ist das Rohr *a* in ähnlicher Weise, wie bei Fig. 10 S. 58 bereits erwähnt, mit einer Löthrohrspitze mit Platinende versehen, um den störenden Einfluss der durch das Natron des Glases bewirkten Färbung der Wasserstoffgasflamme zu umgehen. Das Entwickelungsgefäss selbst steht in einem zweiten weiteren Gefässe, um durch Abkühlung mittelst kalten Wassers die Einwirkung zu mildern, wenn diese beim Eingiessen des Prüfungsobjects möglicher Weise übermässig heftig werden sollte. Ist nun in letzterem phosphorige Säure enthalten, so tritt sehr bald in der bis dahin unverändert gebliebenen Höllensteinlösung eine allmälig zunehmende Schwärzung und Bildung eines schwarzen Niederschlags ein (ein Auftreten von Schwefelwasserstoff ist in dem vorliegenden Falle nicht möglich und nur die Gegenwart von Arsen oder Antimon könnte eine ähnliche Erscheinung hervorrufen), auch zeigt die Flamme des entzündeten Gases, welche vorher farblos war, nun eine grüne Färbung, und zwar besonders deutlich, wenn man durch Regulirung des Hahns die Flamme nur sehr klein macht und letztere ausserdem mit einer Porcellanplatte niederdrückt, es sei denn, dass in dem Prüfungsobjecte Stoffe vorhanden sind, welche solche Färbung verhindern (vgl. S. 58). Auch beweist hierbei das Nichterscheinen schwarzer Flecken auf dem Porcellan die Abwesenheit von Arsen und Antimon, und dass folglich eine schwarze Fällung in der Silberlösung nur durch Phosphor verursacht sein könne. Ueberdies kann auch der Niederschlag in der S. 59 angegebenen Weise noch anderweitig auf Phosphorgehalt geprüft werden. Endlich ist es auch leicht ausführbar, das Product der Verbrennung, gleichviel, ob sich dabei eine grüne Färbung der Flamme

wahrnehmen lässt oder nicht, zu sammeln und dann weiter auf Phosphorsäure zu prüfen. Prüfung des Verbrennungsproducts.

Das erstere geschieht, indem man einen kleinen sogenannten Vorstoss ganz nahe oberhalb der Flamme (Fig. 16) aufstellt, so dass die Verbrennungsproducte, Wasser und Phosphorsäure, innerhalb desselben an den Wandungen sich niederschlagen müssen. Nachdem die Flamme erloschen, spült man mittelst der Spritzflasche die an den innern Wänden des Vorstosses haftende Feuchtigkeit in einen Reagircylinder ein, prüft zunächst mit Lackmuspapier, darauf nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoffwasser und endlich, wofern letzteres Reagens keine Reaction bewirkt, mit molybdänsaurem Ammoniak oder einer ammoniakalischen Bittersalzlösung.

Fig. 16.



§ 34. Rother Phosphor. Phosphor kommt noch von anderer Beschaffenheit vor als der eben besprochene farblose. Man nennt ihn allotropischen oder auch rothen Phosphor, weil er vom farblosen zunächst durch eine rothe Farbe sich unterscheidet. Man hat ihn auch amorphen Phosphor genannt, was minder richtig ist, da ja auch der farblose biegsame Phosphor gewöhnlich nichts Krystallinisches darbietet. Der rothe Phosphor entsteht aus dem farblosen durch mehrstündiges Erhitzen bei einer Temperatur von 230 bis 250° C. innerhalb einer sauerstofffreien Atmosphäre, wobei der feurigflüssige farblose Phosphor allmälig Rother Phosphor.

Rother Phosphor.

ganz und gar in eine rothe feste Masse übergeht, welche dann unter Wasser zerrieben und nachträglich mit Schwefelkohlenstoff oder heisser Kalilauge behandelt wird, um noch eingemengte Reste von gewöhnlichem Phosphor auszuziehen, da der entstandene rothe Phosphor in dem genannten so kräftigen Lösungsmittel des ersteren unlöslich ist, und auch von der warmen Kalilauge, welche den farblosen Phosphor so leicht in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff überführt, nicht verändert wird. Nach dieser Behandlung bleibt nun der veränderte Phosphor in Gestalt eines tief cochenillrothen Pulvers zurück und kommt nach vorgängigem Trocknen in solcher Form in den Handel.

Dieser rothe Phosphor ist, wenn von gewöhnlichem Phosphor vollkommen frei, geruch- und geschmacklos, an der Luft sehr lange unveränderlich (pulveriger rother Phosphor, wohl 10 Jahre in einem mit Glasstöpsel versehenen, aber nicht luftdicht verschlossenen Glase aufbewahrt, war endlich zu einem dicken sauren rothen Brei zerflossen; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel Phosphorsäure, aber nur Spuren von phosphoriger Säure) und leuchtet im Finstern nicht eher, als bis er mindestens auf 200° C. erhitzt wird. Weiter erhitzt fängt er Feuer und verbrennt langsam zu Phosphorsäure; auch durch starken Schlag und heftiges Reiben fester Stücke kann Entzündung eintreten. Bei abgehaltener Luft über 260° C. erhitzt, verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor und destillirt als solcher über. Der rothe Phosphor ist in allen Lösungsmitteln, welche den farblosen Phosphor lösen, unlöslich, wird auch von Kalilauge nicht angegriffen. In Gaben von 3 Grammen Hunden beigebracht, hat derselbe keine Wirkung gezeigt, was eben wohl mit seiner Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber zusammenhängt. Da derselbe jedoch leicht noch Spuren von gewöhnlichem Phosphor enthalten kann, so dürften immerhin derartige Versuche an Menschen grosse Vorsicht erfordern.

VI.

Metallische Gifte.

§ 35. Alle resorptionsfähigen schwermetallhaltigen Zubereitungen üben eine störende Einwirkung auf den thierischen Körper aus, und viele sogar in sehr hohem Grade, so dass schon sehr kleine Dosen davon hinreichen, acute Vergiftungszufälle hervorzurufen. Besonders ist letzteres der Fall mit dem in Wasser oder in den Flüssigkeiten der innern Wege löslichen Verbindungen des Arsens, Antimons, Kupfers, Bleies, Quecksilbers und Silbers, weniger mit denen des Wismuths und Zinks. Es sollen daher diese Metalle und ihre in Künsten und Gewerben und als Heilmittel benutzten, daher im Handel und Wandel verbreiteten Verbindungen in gerichtlich-analytisch-chemischer Beziehung hier näher erörtert werden.

Welche Substanzen zu den Metallgiften zu rechnen.

Unter allen chemischen Gegenmitteln bei Vergiftungen durch Metallgifte besitzt ein Gemenge aus hydratischem Schwefeleisen und gebrannter Magnesia mit Wasser (vgl. S. 50) jedenfalls die ausgedehnteste Wirksamkeit. Alle aufgelösten Metallgifte werden dadurch zersetzt; es entsteht ein unlösliches und darum verhältnissmässig unschädliches Schwefelmetall, Eisenoxydulhydrat und ein Magnesiasalz. Sogar das sonst schwierig zersetzbare Cyanquecksilber wird dadurch unschädlich gemacht, indem es in Schwefelquecksilber und Cyaneisen-Magnesium übergeführt wird. Es ist daher auch in allen Vergiftungsfällen, wo die Art des genossenen Metallgiftes unbekannt und specielle Gegenmittel, z. B. Eisenoxydhydrat, Eiweiss, leicht nur eine zweideutige Hülfe bringen würden, die Anwendung dieser Mischung nicht genug zu empfehlen.

Gegenmittel dafür.

1. Arsenikalische Gifte.

§ 36. Zu den arsenikalischen Zubereitungen, welche in Folge ihrer durch ihre Verwendung in Künsten und Gewerben und in der Medicin bedingte Verbreitung Gegenstände gerichtlich-chemischer Untersuchung und Nachweisung werden können, gehören das metallische Arsen selbst, dessen Sauerstoffverbindungen, arsenige und Arsensäure, und gewisse Verbindungen dieser Säuren mit Basen, endlich dessen künstlich erzeugte Verbindungen mit Schwefel, der sogenannte gelbe und rothe Arsenik.

Gegenmittel für arsenikalische Gifte.

Als specielles Gegenmittel bei Vergiftungen durch arsenige und Arsensäure in freiem Zustande haben sich besonders das in Wasser suspendirte gallertartige (colloidische) Eisenoxydhydrat und ebenso die säurefreie oder gebrannte Magnesia in gleicher Form als sehr wirksam erwiesen. Ist aber die eine oder die andere Säure in Form von arsenig- oder arsensaurem Alkali genossen worden, so muss der wässerigen Mischung aufgelöstes essigsaures Eisenoxyd oder aufgelöste essigsaure Magnesia bei der Anwendung zugefügt werden. Gegen arsenigsaure und arsensaure Salze mit Schwefelmetalloxyden als Basis (z. B. die arsenikalischen Kupferfarben) ist hydratisches Schwefeleisen jedenfalls das wirksamste Gegenmittel. In der sechsten Ausgabe der preussischen Pharmakopöe war als Antidot bei Arsenikvergiftungen das in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat unter dem Namen *Ferrum hydricum in Aqua* aufgenommen. Die siebente Ausgabe der Pharmakopöe enthält dieses Präparat nicht, sondern an dessen Stelle, aber unter gleicher Benennung ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesiahydrat, salzsaurer Magnesia und Wasser, welches jedoch nicht vorräthig gehalten, sondern jedesmal *ex tempore* durch Mischen von 30 Th. officineller Eisenchloridlösung mit einem sorgfältig bereiteten Gemisch aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 133 Th. Wasser bereitet werden soll. Da nun in den meisten Fällen, wo man das Präparat bedarf, Gefahr in Verzug ist, das sorgfältige Zerrühren der gebrannten Magnesia mit dem Wasser aber doch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte es jedenfalls sehr zweckmässig sein, mindestens die Magnesiamischung (*Magnesia usta in aqua*) vorräthig zu halten, so dass es bei vorkommendem Falle nur des Zusammengiessens bedürfte. Ist es doch ausserdem noch in vielen anderen Fällen von Wichtigkeit,

solches Magnesiagemisch schnell bei der Hand zu haben; auch verwandelt sich die gebrannte Magnesia bei längerer Berührung mit Wasser allmälig in Hydrat, dessen Wirksamkeit in allen Fällen sich weit schneller äussert als die der weit dichteren reinen gebrannten Magnesia.

a) Metallisches Arsen.

Scherbencobalt und Fliegenstein.

§ 37. Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich *Cobaltum* genannt, obwohl es mit dem wirklichen Cobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbencobalt *(Cobaltum in testis)*, von grauschwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder es ist das aus dem Arsenkies (Arseneisen ohne oder mit Schwefeleisen verbunden) durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen (Fliegenstein) darstellt. Es ist in der einen und in der andern Form als metallisches Arsen leicht zu erkennen, wenn man ein noch so kleines Bruchstückchen davon in einer schmalen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre (Fig. 17) über der Weingeistlampe erhitzt — es verdampft, ohne vorher zu schmelzen, und der Dampf verdichtet sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines grauschwarzen spiegelnden Ueberzugs. Wird es durch weiteres Erhitzen theilweise aus der Röhre herausgetrieben, so verbreitet es einen unverkennbaren höchst widerlichen Knoblauchgeruch. — Fein zerrieben und mit Wasser gekocht, giebt es an letzteres arsenige Säure ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und bei nachträglichem Zusatze von etwas Salzsäure gelb gefällt.

Fig. 17.



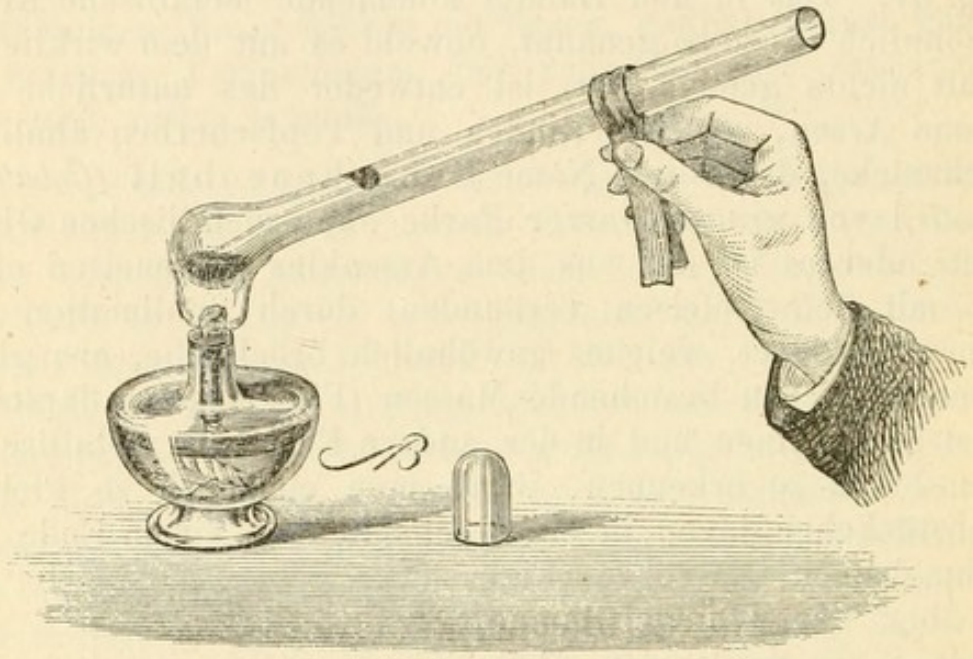
Arsenlegirungen.

Metallisches Arsen ist im Schrot (0,3—0,5 %) enthalten, macht auch einen Bestandtheil mancher natürlich vorkommenden Verbindungen (Arsenmetalle, so z. B. Arsenikeisen, Arsenikspiessglanz, Arsenikcobalt, Arseniknickel) aus und ebenso gewisser künstlich erzeugter Metalllegirungen, so des Spiegelmetalls und des chinesischen Weisskupfers, welches letztere gegenwärtig durch das sogenannte Neusilber (Kupfer,

Erkennung des Arsens in Legirungen.

Zink und Nickel) wohl gänzlich verdrängt ist. Man erkennt das Arsen in solchen Legirungen mehrentheils leicht beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle vor dem Löthrohre in der innern Flamme — auch ein sehr kleiner Gehalt an Arsen kann durch den hierbei auftretenden Knoblauchgeruch wahrgenommen werden. Beim Erhitzen im Kölbchen

Fig. 18.



(Fig. 18) oder noch besser in einem Strome trockenen Wasserstoffgases (vgl. § 39 sub 5) geben manche von diesen arsenikalischen Körpern ein Sublimat von metallischem Arsen.

b) Arsenige Säure.

Weisser Arsenik.

§ 38. Die arsenige Säure *(Acidum arseniosum)*, gewöhnlich auch weisser Arsenik *(Arsenicum album)* genannt, kommt im Handel entweder als weisses Pulver (Giftmehl) vor, dem sehr häufig Gyps oder Schwerspath betrügerischer Weise beigemengt ist (in welchem Falle es beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem schmalen Reagircylinder nicht vollständig aufsublimirt und beim Kochen mit Kalilauge nicht vollständig gelöst wird), oder in verschieden grossen Stücken, welche von aussen nach innen zu mehr oder weniger tief porcellanartig weiss und undurchsichtig erscheinen, nicht selten aber im Innern eine durchsichtige glasige Be-

Erkennung der arsenigen Säure.

schaffenheit (Arsenikglas) zeigen, und bisweilen auch schichtweise gelblich gefärbt sind. Wird etwas davon im Kölbchen (Fig. 18) oder auch in einer an beiden Enden offenen Glasröhre (Fig. 19) über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, so wird die Probe ohne vorher zu schmelzen verflüchtigt und lagert sich im obern kältern Theile als weisses krystallinisches Sublimat wieder ab. Ganz ähnlich verhält es sich, wenn die Erhitzung auf der Kohle mittelst der äussern Löthrohrflamme und mit der Vorsicht vorgenommen wird, dass die als Unterlage dienende Kohle nicht zum Glühen kommt. Die verflüchtigte arsenige Säure lagert sich entfernt von der erhitzten Stelle auf der Kohle zum Theile wieder ab und bildet einen weissen Beschlag, welcher mit der Lupe betrachtet octaëdrisch-krystallinisch erscheint. Ein Knoblauchgeruch wird hierbei nur dann wahrgenommen, wenn die Probe mit der glühenden Kohle in Berührung kommt, oder wenn der weisse Beschlag zuletzt hastig mit der Reductionsflamme angeblasen wird. Ganz unzweideutig tritt aber dieser für Arsen charakteristische Geruch hervor, wenn die arsenige Säure mit etwas trockenem kohlensauren Natron gemengt und das Gemenge dann auf der Kohle rasch in der innern Flamme erhitzt wird. Soll das durch Reduction der arsenigen Säure abgeschiedene Metall sichtbar gemacht und gesammelt werden, so benutzt man zur Ausführung des Versuchs eine enge, an dem verschlossenen Ende verschmälerte Glasröhre (Fig. 20). In diese bringt man zunächst die Probe (*a*), welche noch kleiner als ein Nadelkopf sein kann, darüber einige Splitter frisch ausgeglüheter Kohle (*b*) ein, erhitzt dann über der einfachen Weingeistlampe zunächst die Kohle bis zum Glühen und darauf rasch auch das äusserste Ende der Röhre, wo die Probe sich befindet — die arsenige Säure verdampft und wird beim Hinüberströmen über die glühende Kohle von

Fig. 19.

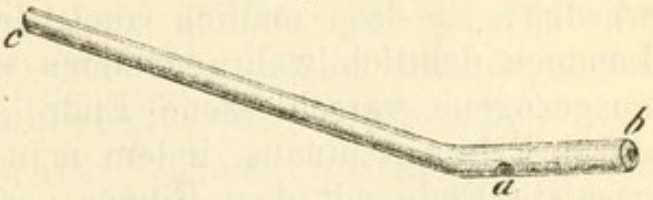
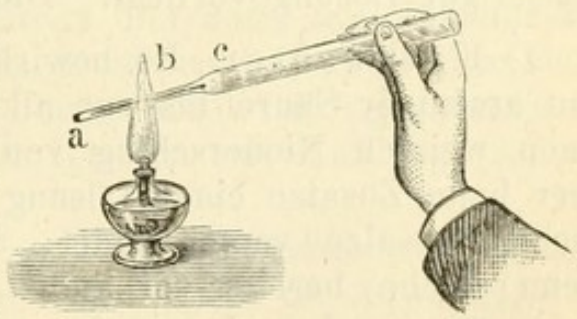


Fig. 20.



dieser zu Metall reducirt, welches oberhalb der erhitzten Stelle zu einem spiegelnden grauschwarzen Sublimat (*c*) sich verdichtet. Durch allmälige weitere Erhitzung kann dieses Sublimat leicht weiter nach dem offenen Ende zu getrieben werden, so dass endlich auch der Knoblauchgeruch vollkommen deutlich wahrgenommen wird, oder man bricht das ausgezogene verschlossene Ende ab und treibt das Arsen durch Erhitzen hinaus, indem man gleichzeitig das entgegengesetzte Ende mit dem Finger verschliesst.

Verhalten der arsenigen Säure gegen Reagentien.

§ 39. Vom Wasser wird die arsenige Säure schwierig benetzt, daher auch nur langsam gelöst, und zwar bei anhaltender Digestion von heissem Wasser viel reichlicher als von kaltem. Die gesättigte kalte Lösung enthält $^1/_{40}$—$^1/_{36}$ und unter Umständen, d. h. nach sehr langer Berührung mit dem Wasser, wohl auch nicht unerheblich mehr arsenige Säure in Lösung. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure nehmen nicht viel mehr als reines Wasser auf; viel mehr dagegen Chlorwasserstoffsäure, Weinsäure, Kali- und Natronlauge.

Die Lösung der arsenigen Säure in reinem Wasser ist farb- und geruchlos, reagirt nur sehr schwach auf Lackmus (das Giftmehl des Handels ist jedoch zuweilen schwefelsäurehaltig, wenn aus schwefelhaltigem Giftkies gewonnen, und reagirt in solchem Falle deutlich sauer), schmeckt etwas herb und metallisch, hintennach süsslich. Sie bietet Reagentien gegenüber Reactionen dar, welche in ihrer Gesammtheit leicht zur Erkennung der arsenigen Säure führen, wenn diese in reiner und unter Umständen auch in gemischter wässeriger Lösung vorliegt. Diese Reagentien sind:

1) Kalkwasser. Es bewirkt, einer wässerigen Lösung von arseniger Säure bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk, welcher beim Zusatze einer Lösung von Salmiak oder anderer Ammoniumsalze verschwindet, daher auch nicht entsteht, wenn solche bereits vorhanden sind (ähnlich verhält sich Arsensäure und noch manche andere Säuren).

2) Ammoniakalische Bittersalzlösung. Diese veranlasst ebenfalls eine weisse Trübung (arsenigsaure Magnesia), welche auch durch Salmiaklösung verschwindet (letz-

teres ist bei Arsensäure nicht der Fall, hat man daher in einem zweiten Versuche die Lösung der arsenigen Säure zuvor mit Chlorwasser versetzt, wodurch sie in Arsensäure übergeführt wird, und fügt dann von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu, so entsteht allmälig ein krystallinischer weisser Niederschlag [vgl. § 43, 2], welcher nun durch Salmiaklösung nicht mehr hinweggenommen wird). Verhalten der arsenigen Säure gegen Reagentien.

3) Höllensteinlösung. Diese bewirkt unmittelbar keine Veränderung, wird aber nachträglich Salmiakgeist behutsam hinzugetröpfelt, so entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd), welcher bei weiterem Zusatze von Salmiakgeist gelöst wird (Phosphorsäure verhält sich ähnlich). Wird die ammoniakalische Lösung bis zum Kochen erhitzt und eine Zeitlang dabei erhalten, so überkleiden sich die Wandungen des Reagircylinders mit metallischem Silber (dies findet mit der ammoniakalischen Lösung des phosphorsauren Niederschlages nicht statt), die Flüssigkeit enthält nun Arsensäure in Lösung und giebt mit Höllensteinlösung einen rothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd).

4) Kupfervitriollösung. Diese veranlasst ebenfalls unmittelbar keinen Niederschlag, wird aber nachträglich verdünnte Kalilösung tropfenweise zugefügt, so entsteht zunächst ein zeisiggrüner Niederschlag (arsenigsaures Kupferoxyd, auch Schwedischgrün, Scheele'sches Grün genannt), welcher bei weiterem Zusatz von Kalilauge mit blauer Farbe sich löst. Wird nun die blaue alkalische Flüssigkeit erwärmt, so wird rothes Kupferoxydul abgeschieden; die arsenige Säure ist hierbei in Arsensäure übergegangen und als arsensaures Kali in Lösung geblieben. Wird daher diese letztere, nachdem sie abfiltrirt und dann mit Salpetersäure neutralisirt worden, von Neuem mit etwas Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht ein blauer Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd), welcher beim Kochen mit Kalilauge schwarz wird.

Es sind übrigens diese unter 3 und 4 beschriebenen Reactionen nur bei einer reinen wässerigen Lösung für die Anwesenheit von arseniger Säure beweisend, da dieselben auch bei Abwesenheit dieser letztern durch gewisse organische Substanzen mehr oder weniger ähnlich hervorgebracht werden können.

5) Schwefelwasserstoffwasser. Dieses färbt die

Verhalten der arsenigen Säure gegen Schwefelwasserstoff

reine wässerige Lösung der arsenigen Säure gelb, und erst nach längerer Zeit entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe gelbe Niederschlag entsteht aber sogleich, wenn zu der wässerigen Lösung der arsenigen Säure vor oder nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser etwas Salzsäure oder Weinsäure zugesetzt wird. Der gelbe Niederschlag ist Schwefelarsen (arseniges Sulfid, in der quantitativen Zusammensetzung mit natürlichem Operment identisch) und als solches zunächst dadurch charakterisirt, dass er durch Salzsäure in der Kälte und in der Wärme weder zersetzt noch aufgenommen wird (Unterschied von dem sehr ähnlichen und unter gleichen Verhältnissen entstehenden Schwefelcadmiumniederschlage, welcher durch Salzsäure bei gelindem Erwärmen sehr rasch zersetzt und aufgenommen wird, und ebenso vom ebenfalls gelben, aber in Betreff der Farbennuance doch weniger ähnlichen Schwefelzinnniederschlage, welcher durch Kochen mit Salzsäure ebenfalls zersetzt und in Zinnchlorid übergeführt wird). — Von Salmiakgeist, überhaupt von alkalischen Flüssigkeiten, wird das Schwefelarsen leicht und rasch aufgenommen (weiterer Unterschied vom Schwefelcadmium, welches in alkalischen Flüssigkeiten gar nicht löslich ist, und vom gelben Schwefelzinn, welches von Aetzammoniak schwierig, von kohlensaurem Ammoniak fast gar nicht gelöst wird); daher findet auch in alkalischen Lösungen von arseniger Säure, so z. B. in der *Solutio arsenicalis Fowleri (Kali arseniosum solutum Ph. Bor. Ed. VII)*, die Reaction nicht statt, wohl aber bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von Salzsäure.

Wenn eine auf arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit organische Stoffe enthält, so ist ein bei solcher Prüfung erzeugter missfarbiggelblicher Niederschlag an und für sich nicht beweisend für die Anwesenheit von arseniger Säure, auch wenn derselbe das eben bemerkte Verhalten gegen Salzsäure und gegen Alkali darbietet. Der Niederschlag muss vielmehr jedenfalls noch einer anderweitigen weiteren Prüfung unterworfen werden, am besten, wie im Nachfolgenden angegeben, durch Behandlung entweder auf nassem oder trockenem Wege mit oxydirenden Mitteln, nachherige Prüfung mit ammoniakalischer Bittersalzlösung und dann weitere Prüfung des etwaigen hierbei entstandenen Niederschlages wie im § 43, 2 angegeben.

Prüfung des gelben Schwefelarsenniederschlages.

Wird der gelbe Arsenniederschlag in einem Filter gesammelt, mit Wasser von der anhängenden Säure befreit, darauf in dem Filter selbst mit erwärmtem verdünnten Salmiakgeist übergossen, so wird er aufgenommen, fliesst in das untergesetzte Schälchen ab und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelinder Wärme in dem Schälchen zurück. Zerreibt man nun diesen Rückstand, er betrage noch so wenig, in dem Schälchen selbst mit etwas Magnesit und Cyankalium unter gelindem Erwärmen, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, und giebt dann das völlig trockene Gemenge in ein Reductionskölbchen und erhitzt es über der Weingeist- oder Gasflamme, das Kölbchen mittelst eines zusammengefalteten Papierstreifens in schräger Lage haltend (Fig. 21), so wird unter Bildung von Schwefelcyankalium (Rhodankalium) das Schwefelarsen zu Metall reducirt, welches verdampft und im kälteren Theil *a* des Kölbchens zu einem spiegelnden Sublimat sich verdichtet. — Aus demselben Schwefelarsen kann noch auf andere Weise metallisches Arsen abgeschieden werden, so wenn

Fig. 21.

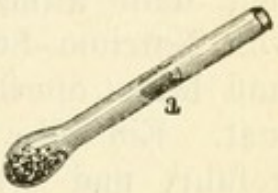
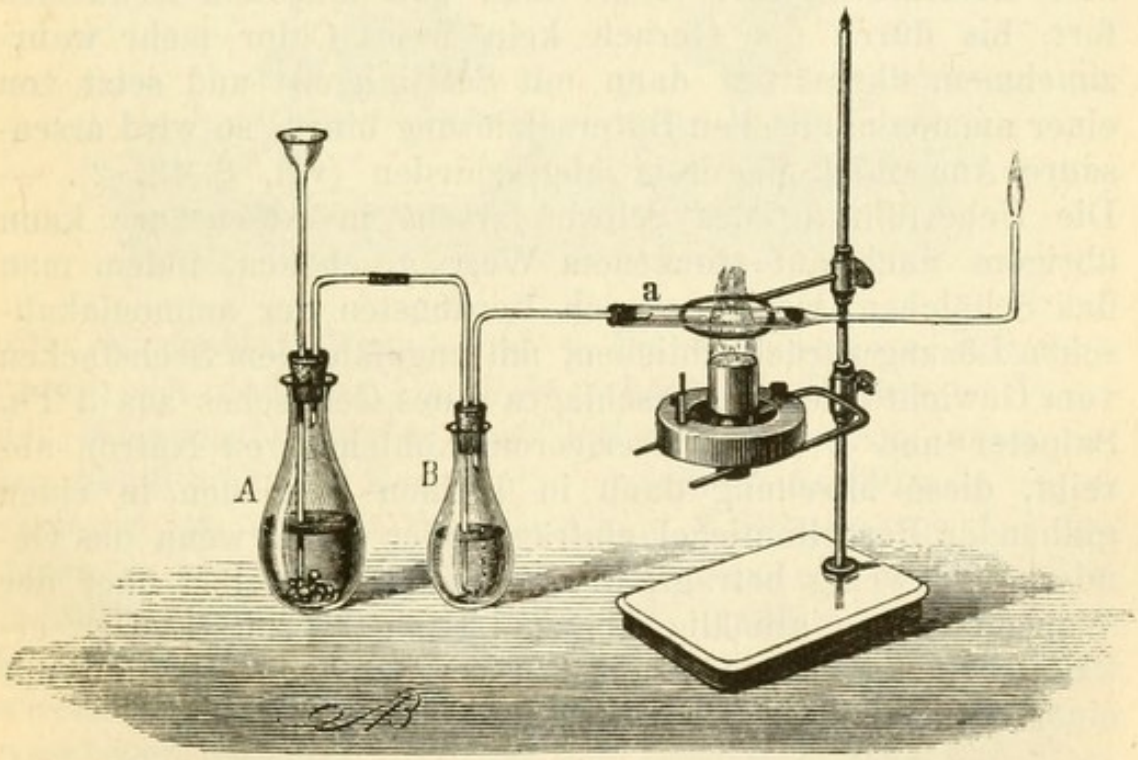


Fig. 22.



man die ammoniakalische Lösung desselben zunächst fast zur Trockne verdunsten lässt, dann noch etwas feucht mit

einem Uebermaass von wasserleerem kohlensauren Natron mischt, darauf ohne zu reiben vollends austrocknet, den bröcklichen Rückstand in die weitere Röhre *a* (Fig. 22) einbringt und diese dann mit dem Wasserstoff entwickelnden Apparat *A* verbindet (in der Flasche *B* ist reine concentrirte Schwefelsäure enthalten, um dem durchströmenden Gase alle Feuchtigkeit zu entziehen). Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angedauert, alle atmosphärische Luft somit aus dem Apparate ausgetrieben ist, erwärmt man die Stelle der Röhre *a*, wo das Gemenge sich befindet, anfangs gelinde, um zunächst die Feuchtigkeit vollständig zu entfernen, dann allmälig stärker bis zum Glühen. Unter Bildung von Natrium-Sulfhydrat wird auch hier das Arsen reducirt und bildet oberhalb der erhitzten Stelle ein spiegelndes Sublimat. Ein sehr kleiner Theil wird von dem Gasstrome fortgeführt und ertheilt der Flamme des nachträglich entzündeten Gases eine bläuliche Färbung.

Prüfung des gelben Schwefelarsenniederschlages.

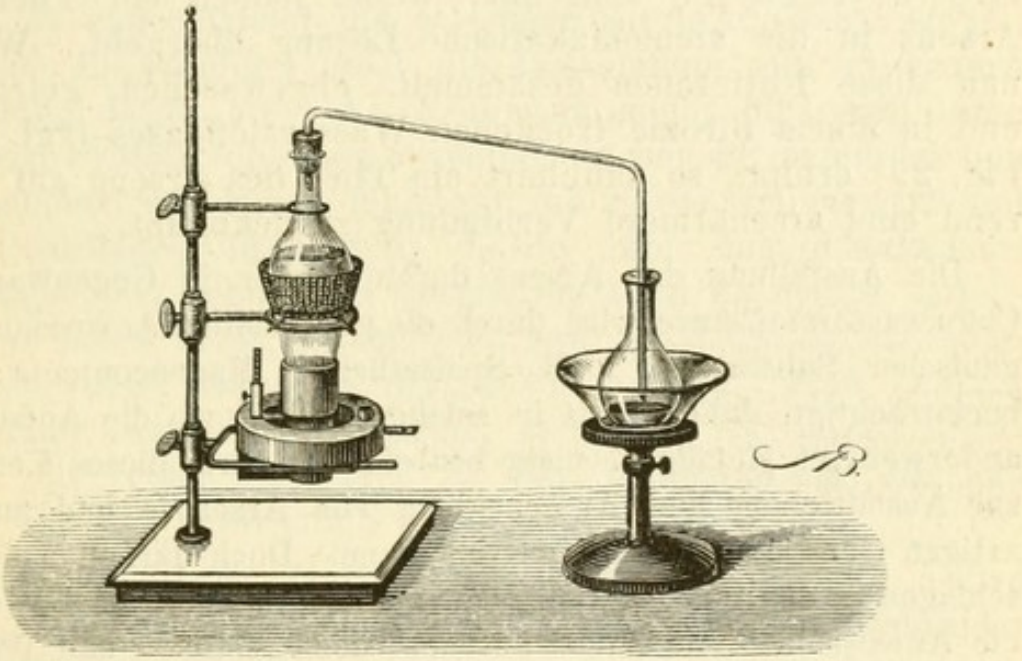
Der gelbe Schwefelarsenniederschlag ist, wie schon erwähnt, in Salzsäure auch in der Wärme unlöslich, setzt man aber der warmen Mischung chlorsaures Kali in kleinen Dosen zu, so wird das Arsen zu Arsensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt; fährt man nun mit dem Erwärmen fort, bis durch den Geruch kein freies Chlor mehr wahrzunehmen, übersättigt dann mit Salmiakgeist und setzt von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu, so wird arsensaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden (vgl. § 43, 2). — Die Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure kann übrigens auch auf trockenem Wege geschehen, indem man das Schälchen, worin es nach Verdunsten der ammoniakalischen Lösung zurückgeblieben, mit ungefähr dem Sechsfachen vom Gewichte des Niederschlages eines Gemisches aus 3 Th. Salpeter und 2 Th. wasserleerem kohlensauren Natron abreibt, diese Mischung dann in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel einträgt, oder auch, wenn das Gemisch nur wenig beträgt, in dem Schälchen selbst über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung ausgefällt.

6) Chlorwasserstoffsäure und metallisches Kupfer. Wird in einem Reagircylinder eine wässerige Lösung

Verhalten der arsenigen Säure gegen metallisches Kupfer.

von arseniger Säure, deren Gehalt daran sehr gering sein kann, mit einem gleichen Volum oder mehr officineller Salzsäure versetzt, hierauf ein Streifen dünnen blanken Kupferbleches hineingelegt, so dass es nicht aus der Flüssigkeit hervorragt, und das Glas in heisses Wasser gestellt, so bedeckt sich das Kupfer allmälig mit einem eisengrauen bis schwarzen Ueberzuge, Arsenkupfer. Wird nun die saure Flüssigkeit abgegossen, der Kupferstreifen durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser und Abgiessen abgewaschen, darauf in einem passenden Destillirkölbchen (Fig. 23) mit der achtfachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus 6 Th.

Fig. 23.



offic. Eisenchloridlösung und 2 Th. offic. reiner Salzsäure übergossen und das Ganze innerhalb des Drahtnetzes über der Weingeistlampe der Destillation unterworfen, unter guter Abkühlung des Recipienten, worin etwas Wasser vorgeschlagen ist, so geht das Kupfer in Kupferchlorür und das Arsen in arseniges Chlorid über. Das erstere bleibt in dem Destillirkölbchen zurück, das letztere destillirt über und kann in dem Destillate durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden (Odling). Oder man übergiesst den abgewaschenen Kupferstreifen mit dem Beschlage mit etwas Wasser, fügt ein wenig Salzsäure und ein Körnchen chlorsaures Kali hinzu und kocht, bis das Kupfer wieder blank gewor-

Prüfung des Kupferbeschlages

den. Man giesst dann ab, spült das blanke Metall mit wenigem Wasser nach, übersättigt die vereinigten Flüssigkeiten mit Salmiakgeist und fällt mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung — alles Arsen wird nach einer Weile als arsensaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden. Man sammelt den Niederschlag in einem kleinen glatten Filter, wäscht mit verdünntem Salmiakgeist ab und prüft weiter, wie im § 43, 2 angegeben. Reinsch, welcher zuerst die Empfindlichkeit des metallischen Kupfers für arsenige Säure in salzsaurer Mischung näher ermittelte, hat auch neuerdings beobachtet, dass, wenn der beschlagene Kupferstreifen nach dem Abwaschen mit Wasser mit wässerigem Salmiakgeist erwärmt wird, der Ueberzug sich in Gestalt kleiner Flitterchen (nach Lippert: Cu^5As) lostrennt, wobei jedoch ein Theil des Arsens in die ammoniakalische Lösung übergeht. Werden nun diese Flitterchen gesammelt, abgewaschen, getrocknet und in einem Strome trockenen Wasserstoffgases (vgl. S. 81 Fig. 22) erhitzt, so sublimirt ein Theil des Arsens auf, während eine arsenärmere Verbindung zurückbleibt.

Die Ausfällung des Arsens durch Kupfer in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure wird durch die gleichzeitige Anwesenheit organischer Substanzen, z. B. Speisetheilen, Magencontenta, nicht beeinträchtigt, daher auch in solchen Fällen, wo die Aufsuchung anderweitiger Metallgifte nicht beabsichtigt wird, dieses Verhalten zur Ausmittelung und Ausscheidung von Arsen in und aus derartigen Gemengen benutzt werden kann. Doch darf man das Beschlagenwerden des Kupfers nicht an und für sich als Beweis für die Anwesenheit von Arsen ansehen, denn Antimon und Wismuth und nicht minder schwefelige Säuren verhalten sich ziemlich ähnlich. Ein weitere Untersuchung des beschlagenen Kupfers, am besten durch Erhitzung desselben mit Salzsäure und Eisenchlorid in einem kleinen Destillirapparate, ist daher unumgänglich.

7) Chlorwasserstoffsäure und Destillation. Wird eine, arsenige Säure haltige, Lösung, wenn sie concentrirt ist, unmittelbar, wenn verdünnt, nach vorgängiger Concentration durch Verdunsten mit einem Uebermaasse von reiner Chlorwasserstoffsäure der Destillation aus dem Chlorcalciumbade (S. 92 Fig. 27) oder auch innerhalb des Drahtnetzes (S. 83 Fig. 23) unterworfen, so wird das Arsen in der Form von Chlorarsen verflüchtigt und sammelt sich in der Vor-

lage, worin etwas Wasser enthalten, nebst überdestillirter Salzsäure an. Wird daher das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen.

Ueberführung der arsenigen Säure in Chlorarsen

Die Ueberführung der arsenigen Säure in flüchtiges Chlorarsen unter den eben beschriebenen Verhältnissen wird durch die Gegenwart anderweitiger, sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen nicht gehindert, wofern nur die ersteren nicht solche sind, welche bei Gegenwart von Salzsäure eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure veranlassen können, wie z. B. Salpetersäure- und Chlorsäuresalze, und es beruht hierauf ein Verfahren, die arsenige Säure aus complexen organischen Gemengen zu isoliren (F. C. Schneider). Je concentrirter die salzsaure Mischung, desto schneller und vollständiger geht die Destillation von Chlorarsen vor sich, daher auch die Nothwendigkeit, bei sehr dünnflüssigen Prüfungsobjecten dieselben vorher durch Verdunsten zu concentriren, bevor man sie mit Salzsäure versetzt und der Destillation unterwirft. Sollte aber das dünnflüssige Prüfungsobject schon von vornherein freie Salzsäure enthalten, so muss diese, bevor man zur Verdunstung schreitet, mit gebrannter Magnesia neutralisirt werden. Man verdunstet dann bei gelinder Wärme, spült den syrupigen Rückstand mit reiner Salzsäure in den Destillirkolben ein und führt nun die Destillation aus.

Ueberführung der arsenigen Säure in Arsenwasserstoff.

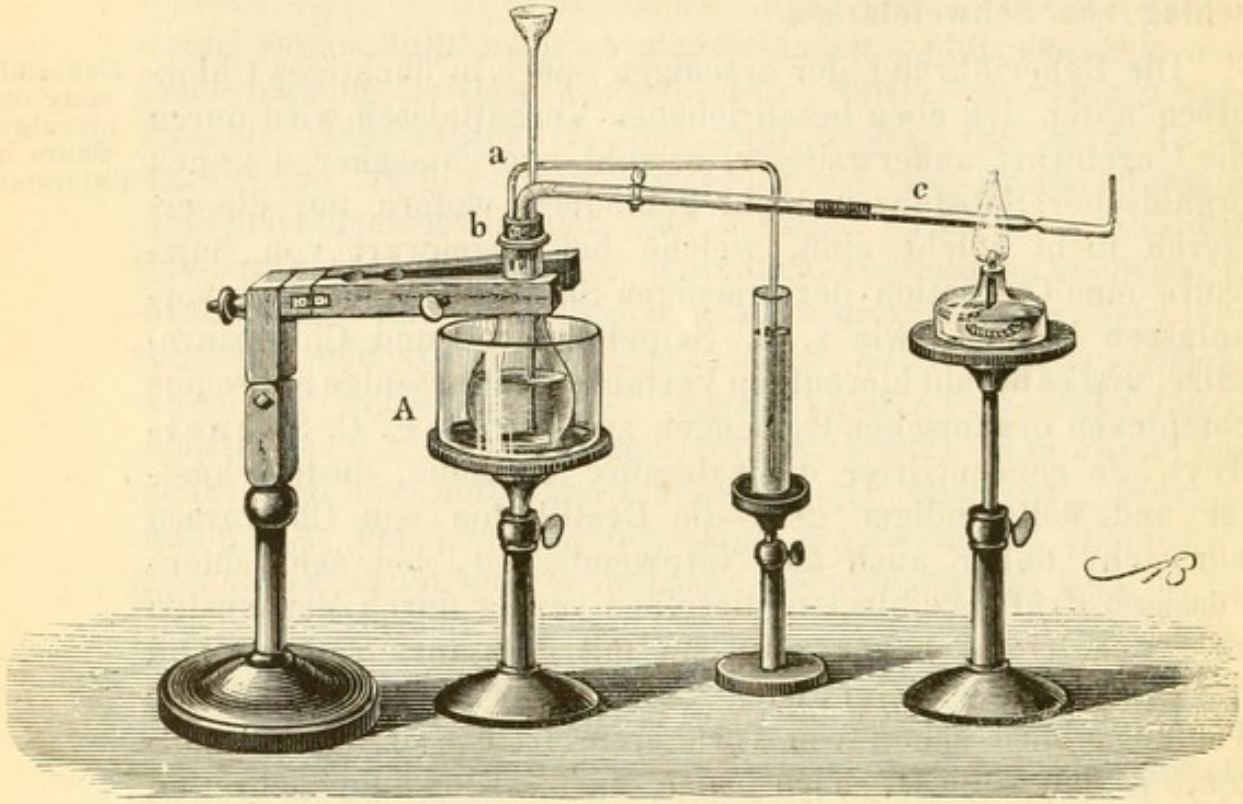
8) Verdünnte Schwefelsäure und Zink. Wird eine, arsenige Säure haltige, Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammengebracht, so geht die Oxydation des letzteren gleichzeitig auf Kosten des Wassers und der arsenigen Säure vor sich, und es werden in gleichem Zeitmomente Wasserstoff und Arsen frei, welche beide nun im *statu nascente* mit einander zu Arsenwasserstoff sich vereinigen, welcher letztere, gleichfalls gasförmig, dem übrigen Wasserstoffgase sich beimengt und demselben besondere Eigenthümlichkeiten ertheilt, die zur Erkennung auch der kleinsten Spuren von Arsen führen können.

Man nimmt zu diesem Zwecke den Versuch in dem Apparate Fig. 24 vor. Zunächst werden Stücke oder Abschnitzel von reinem Zink in die Flasche *A* gegeben, dieselbe dann in ein anderes Gefäss, worin nöthigenfallls be-

Erkennung des Arsenwasserstoffs.

hufs der Abkühlung kaltes Wasser gegossen werden kann, gestellt und mit dem dreifach-tubulirten Kautschuckstöpsel

Fig. 24.

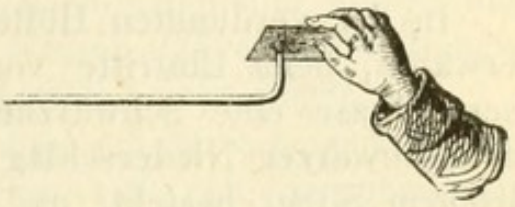


versehen, worin bereits die einzelnen Theile eingepasst sind, nämlich die Gasausführungsröhren *a* und *b* und die Trichterröhre. In beide erstere ist nahe an der Biegung etwas Baumwolle oder Faser von Bauwolledocht eingeschoben, um etwaige überspritzende Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der nach abwärts gehende äussere Schenkel des Rohres *a* mündet innerhalb einer verdünnten Höllensteinlösung aus. Das Rohr *b* ist mit einem Hahne versehen und mittelst eines Stückes Kautschuckrohres mit dem Theile *c* verbunden, und beide werden durch einen eingeschobenen massiven Glasstab in wagerechter Lage gehalten. Der Theil *c* ist nach dem andern Ende zu verschmälert und endet in eine nach aufwärts gebogene offene Spitze. Sobald alles in der eben beschriebenen Weise vorgerichtet ist, wird die Flasche *A* durch die Trichterröhre bis zu $^1/_3$ mit verdünnter (1 : 5) reiner Schwefelsäure gefüllt, der Hahn aber geschlossen gehalten. Das nun auftretende Wasserstoffgas strömt zunächst durch die Höllensteinlösung und lässt, wenn rein, dieselbe unverändert. Nachdem die Entwickelung eine Zeitlang angedauert und

Erkennung des Arsenwasserstoffs.

hierdurch die atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben, wird der Hahn geöffnet und das ausströmende Gas angezündet, wobei man mittelst des Hahnes die Flamme so regulirt, dass dieselbe nur ganz klein erscheint. Ist das Gas rein, so ist die Flamme ungefärbt und setzt auch, wenn sie mit einer Porcellanplatte oder dem Deckel eines kleinen Porcellantiegels niedergedrückt wird (Fig. 25), nichts Schwarzes darauf ab. Giesst man aber nun die, arsenige Säure haltige, Lösung durch die Trichterröhre ein, so wird die Gasentwickelung alsbald beschleunigt (findet dies in zu heftigem Maasse statt, so muss die Flasche *A* durch Eingiessen von kaltem Wasser in das äussere Gefäss abgekühlt werden), die Silberlösung färbt sich dunkel und die Gasflamme nimmt eine bläuliche Färbung an, setzt auch auf das Porcellan einen schwarzen Anflug (α) ab, und wird nun das Rohr *c* durch eine untergehaltene Weingeist- oder Gasflamme an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, so wird das Arsenwasserstoffgas bei dem Hinüberströmen über die erhitzte Stelle zerlegt und Arsen abgeschieden, welches oberhalb der erhitzten Stelle sich in Gestalt eines spiegelnden metallischen Anflugs ansetzt und zwar sowohl an den Wandungen der Röhre als auf dem eingelegten Glasstabe; auch zeigt sich die Gasflamme nun viel schwächer gefärbt. Wird letztere ausgelöscht, dabei aber die Erhitzung unterhalten, so zeigt das austretende Gas einen deutlichen Knoblauchgeruch. Letzterer wird aber noch deutlicher wahrgenommen, wenn nach beendetem Versuche der eingelegte Glasstab herausgenommen und die belegte Stelle erhitzt wird. Ueberdeckt man das Gasflämmchen während der ganzen Dauer des Versuches in der S. 71 und durch Fig. 16 angedeuteten Weise mit einem als Schornstein dienenden gläsernen Vorstosse, so schlägt sich die beim Verbrennen entstehende arsenige Säure an dessen Wandungen nieder und kann dann auch hier durch die geeigneten Reagentien (salzsäurehaltiges Schwefelwasserstoffwasser, ammoniakalische Höllensteinlösung) nachgewiesen werden. — Taucht man das Rohr und den Glasstab, worin und worauf der metallische Anflug sich abgelagert, in etwas verdünntes Bromwasser, so wird letzterer

Fig. 25.



Erkennung des Arsenwasserstoffs.

aufgelöst; giesst man nun die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, lässt das überschüssige Brom an der Luft verdunsten und fügt dann zu dem Reste Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht eine gelbe Trübung durch Abscheidung von Schwefelarsen (Antimon würde unter gleichen Verhältnissen eine orangerothe Trübung geben).

In der verdünnten Höllensteinlösung, welche, wie schon erwähnt, beim Eintritte von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoffgase eine Schwärzung erlitt, ist auch allmälig ein grauschwarzer Niederschlag entstanden, welcher aus metallischem Silber besteht, und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure, freie Salpetersäure und wohl auch unzersetztes Silbersalz enthalten. Giebt man daher zu etwas von der klar abgegossenen Flüssigkeit behutsam tropfenweise verdünnten Salmiakgeist zu, so entsteht eine gelbe Trübung (arsenigsaures Silberoxyd), und wird die gesammte übrige vom Silber abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt und nach Trennung des Chlorsilbers das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so fällt gelbes Schwefelarsen nieder. Dieses Verhalten ist besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um die Erkennung von Arsen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon handelt, denn in diesem letzteren Falle findet sich alles Antimon beim schwarzen Silberniederschlage und es ist nichts davon in die Flüssigkeit übergegangen (vgl. § 50, 4).

Was endlich den oben erwähnten Anflug (α), welchen die Wasserstoffgasflamme auf das Porcellan absetzt, und wovon man nach Belieben mehrere auf verschiedenen Stellen der Porcellanplatte oder innerhalb verschiedener Tiegeldeckel hervorbringen kann, anlangt, so erweist sich auch dieser durch mehrere eigenthümliche Reactionen als aus metallischem Arsen bestehend (und von den unter gleichen Verhältnissen entstehenden Antimonflecken wesentlich unterschieden), nämlich:

Eigenthümliches Verhalten der Arsenflecken.

a) Wird ein solcher Flecken mittelst eines Glasstabes mit einem Tropfen officineller Sapetersäure befeuchtet und erwärmt, so verschwindet derselbe; betupft man nun die Stelle mit etwas von einer verdünnten ammoniakalischen Höllensteinlösung, so entsteht eine gelbe (arsenigsaures Silberoxyd) oder auch möglicher Weise eine bräunlichrothe (arsensaures Silberoxyd) Färbung.

b) Wird ein Arsenikflecken mit Schwefelammoniumflüssigkeit benetzt, darauf bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, so geht das Arsen in Schwefelarsen über; der Flecken wird daher gelb und verschwindet nicht bei nachträglichem Zusatze von Salzsäure und gelindem Erwärmen.

c) Wird ein durch Ablagerung von Arsen gebildeter Flecken mit wenig von einer concentrirten und alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Javelle'sche Lauge) übergegossen, so verschwindet derselbe sehr rasch.

Wesentlich auf alle diese Verhältnisse gründet sich das ursprünglich von dem englischen Chemiker James Marsh angegebene und nachträglich von Anderen mannigfaltig modificirte und erweiterte Verfahren zur Erkennung und Ermittelung von Arsen in organischen Gemengen, insofern als durch die Gegenwart von organischen Substanzen die beschriebenen Erscheinungen nicht verhindert werden, obwohl zuweilen durch letztere die unmittelbare Ausführung des Versuchs allerdings nicht wenig erschwert werden kann, so z. B. in Folge eintretenden starken Aufschäumens.

Erkennung der arsenig-sauren Salze.

§ 40. Arsenigsaure Salze. Arsenigsaure Salze, welche im Wasser nicht löslich sind, so z. B. die in § 39 Nr. 1, 3 und 4 erwähnten Kalk-, Silber- und Kupferniederschläge, geben, mit Magnesit und Cyankalium gemengt und in derselben Weise, wie in § 39 S. 81 vom Schwefelarsenniederschlage angegeben, behandelt, ebenfalls ein Sublimat von metallischem Arsen, mit Salzsäure destillirt ein arsenhaltiges Destillat, und mit verdünnter Schwefelsäure und Zink in Berührung arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas. Ist der basische Bestandtheil des arsenigsauren Salzes ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbares Metalloxyd, z. B. Kalk, Eisenoxydul oder Eisenoxyd u. s. w., so giebt die mittelst Salzsäure bewirkte Lösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff ebenfalls den charakteristischen gelben Niederschlag (bei Eisenoxyd mit Schwefel gemengt). Gehört aber das mit der arsenigen Säure verbundene Metalloxyd zu denen, welche aus saurer Lösung gleichfalls durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und zwar mit dunkler Farbe, so kann natürlicher Weise in solchem Falle die arsenige Säure durch dieses Reagens nicht unmittelbar erkannt werden. Dies ist z. B. mit den unter den verschiedensten Namen im Handel vorkommenden grünen arsenikali-

Erkennung arsenige Säure haltiger Kupferfarbe.

schen Kupferfarben (Schwedischgrün, Schweinfurtergrün, Wienergrün, Mitisgrün, Kirchbergergrün u. s. w.) der Fall, deren Lösung in Salzsäure durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt wird. Soll nun in einer solchen Malerfarbe, nachdem sie als eine Kupferfarbe überhaupt erkannt worden ist (vgl. w. u.), mittelst Schwefelwasserstoffs die Anwesenheit von arseniger Säure constatirt werden (denn gleichwie nicht alle grünen Farben kupferhaltig sind, so sind auch nicht alle grünen Kupferfarben arsenhaltig, z. B. das echte Braunschweigergrün, doch geben die Namen dafür keine Gewähr), so verfahre man folgendermaassen:

Man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 5—10 Grane (3—5 Decigramme) von der fraglichen Malerfarbe mit einer Unze (30 C.-C.) Wasser, schüttelt, behufs der guten Zertheilung, tüchtig um, fügt tropfenweise bis zur starken alkalischen Reaction Aetzkalilösung hinzu und digerirt eine Zeitlang in gelinder Wärme, am besten durch Eintauchen in heisses Wasser. Gewöhnlich wird sich schon hierbei durch Uebergang der grünen Farbe in eine rothe oder rothbraune die Anwesenheit von arseniger Säure als sehr wahrscheinlich ergeben (vgl. S. 79). Man filtrirt hierauf ab, spült Kölbchen und Filter mit etwas Wasser nach und leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung in das alkalische Filtrat ein. Man filtrirt, wenn nöthig, abermals und säuert mit Salzsäure an — bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen, welchen man nöthigenfalls noch einer näheren Prüfung unterwerfen kann (vgl. S. 81).

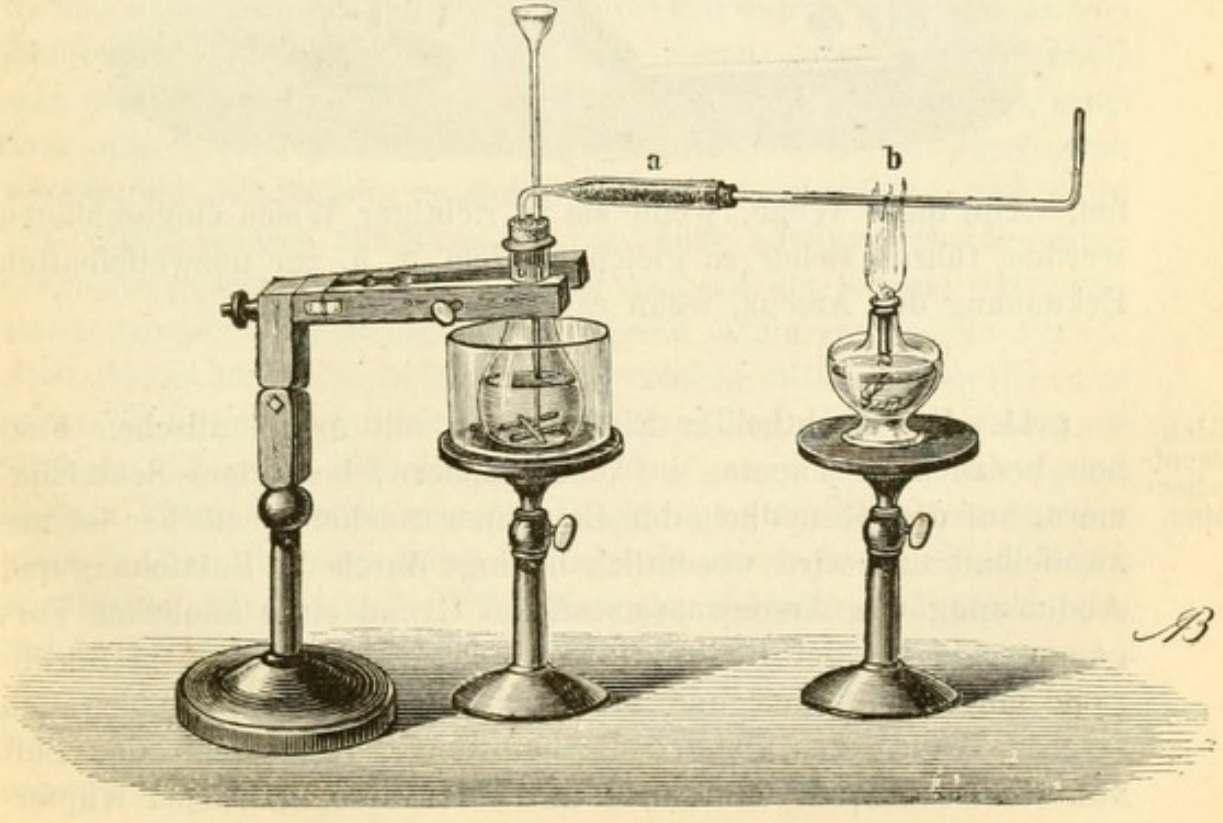
Ist das Prüfungsobject ein grün bemalter Gegenstand, z. B. grüne Tapete, Tusche, Kinderspielwaaren u. dgl., so verfährt man im Wesentlichen in gleicher Weise. Von einer Tapete schneidet man ein Bruchstück in Streifen und überzeugt sich zunächst, dass das Färbende eine Kupferfarbe ist, indem man ein Abschnitzel in einem Reagircylinder mit verdünntem Salmiakgeist übergiesst — färbt sich letzterer blau und giebt die in einen andern Cylinder abgegossene Flüssigkeit nach geschehener Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die blaue Farbe mehr oder minder vollständig verschwindet, bei Zusatz einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz einen rothen Niederschlag, so ist Kupfer

Prüfung von grüngefärbten Substanzen auf arsenige Säure.

unzweifelhaft erwiesen. Man übergiesst nun in einem Reagensglase mehrere Abschnitzel von der betreffenden Tapete mit Wasser, fügt etwas Aetzkalilösung hinzu und stellt den Cylinder in heisses Wasser. Man giesst nach einer Weile ab und verfährt wie im Vorhergehenden. — Von grün bemalten Kinderspielwaaren oder Conditorwaaren schabt man etwas ab und verfährt damit ganz in gleicher Weise. — Grüne Tusche zerreibt man fein, übergiesst in einem Setzkölbchen mit Wasser, schüttelt tüchtig um, lässt dann absetzen, giesst ab und unterwirft den Bodensatz einer gleichen Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge u. s. w. — Von grün bemalten Wachs- oder Stearinkerzen digerirt man das Abschabsel am besten in einem Digerirkolben oder gewöhnlichen Arzneiglase von hinreichendem Rauminhalte, so dass es von dem Aufzunehmenden nur etwa zur Hälfte angefüllt wird, zunächst mit Wasser und etwas Salzsäure bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur, lässt erkalten, giesst die saure Flüssigkeit ab, macht mit Kalilauge alkalisch, leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und verfährt dann weiter wie oben angegeben.

Einfacher Marsh'scher Apparat, siehe umstehend.

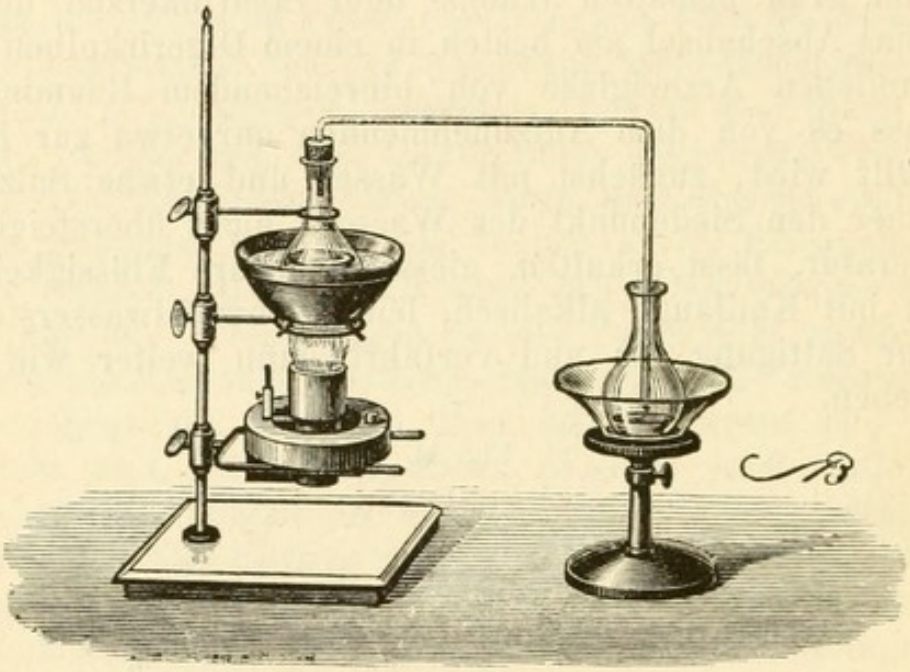
Fig. 26.



Man kann natürlicher Weise auch den betreffenden Gegenstand mit verdünnter Salzsäure digeriren und die gewonnene Lösung oder einen Theil davon in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat einfacher Construction (Fig. 26, die weite Röhre *a* ist mit Chlorcalciumstücken oder auch mit wohl ausgetrockneter Baumwolle lose angefüllt, in die Röhre *b* ist ein massiver Glasstab eingeschoben) langsam eintragen, oder, was noch einfacher ist, mit einem Uebermaasse von unverdünnter reiner Salzsäure der Destillation aus einem zweckmässigen Apparate (Fig. 27) unterwerfen und das Destillat dann weiter auf arsenige Säure prüfen. Alle diese Wege, wenn sie in richtiger Weise eingeschlagen werden, führen sicher zu gleichem Ziele, d. h. zur unzweifelhaften Erkennung des Arsens, wenn es vorhanden ist.

Fig. 27.

Apparat zur Ueberführung der arsenigen Säure in Chlorarsen.



Schädlichkeit arsenikalischer Tapeten.

§ 41. Der nachtheilige Einfluss von mit arsenikalischen Farben bedruckten Tapeten in Wohnzimmern, besonders Schlafzimmern, auf die Gesundheit der Bewohner solcher Gemächer ist unzweifelhaft und wird wesentlich bedingt durch die Entstehung und Abdunstung von Arsenwasserstoff auf Grund eines ähnlichen Vorganges wie bei der Reduction von Schwefelsäuresalzen in Berührung mit Feuchtigkeit und organischen Substanzen. Daher auch feuchte Wände das Uebel sehr befördern. Der Gehalt der Luft von Gemächern, deren Wände mit einer arsenikalischen Kupfer-

farbe bemalt oder mit, mit solcher Farbe bedruckter, Tapete überkleidet sind, an Arsenwasserstoff wird allerdings kaum jemals gross genug sein, um durch chemische Reagentien nachgewiesen werden zu können, aber jedenfalls hinreichend, um eine chronische Vergiftung herbeizuführen (*gutta cavat lapidem non vi sed saepe cadendo*). Will man übrigens auf den Gebrauch solcher Uebertünchung oder solcher Tapeten nicht verzichten, so lasse man dieselben mit einem gut trocknenden farblosen Copalfirniss überziehen. Hierdurch ist jede Gefahr beseitigt, auch werden die Mehrkosten durch eine längere Dauer solcher überlackirter Tapeten ausgeglichen.

Fliesspapier ist zuweilen arsenhaltig.

Noch soll hier nicht unerwähnt gelassen werden, dass H. Vohl bereits vor einer Reihe von Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass nicht selten graues Fliesspapier im Handel vorkommt, welches eine nicht unerhebliche Menge arsenige Säure enthält, von der Mitverwendung alter arsenikalischer Tapete bei dessen Fabrikation herrührend. H. Vohl fand in einem Bogen solchen Papiers bis 1 Gran (6 Centigrmm.) arsenige Säure, und ausserdem Kupfer- und Bleioxyd. Hieraus geht hervor, wie vorsichtig man, besonders in Fällen gerichtlich-chemischer Untersuchungen, zu Werke gehen müsse auch bei der Verwendung von Fliesspapier zum Filtriren, und dass man zu solchen Zwecken immer nur solcher Papiersorten sich bedienen dürfe, von deren guter Beschaffenheit man sich durch eine vorgängige Untersuchung überzeugt hat, oder dass man überhaupt nur solche Filter benutzt, denen durch eine vorgängige Behandlung zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser alle ausziehbaren Stoffe entzogen worden sind. Letzteres geschieht aber am einfachsten auf die Weise, dass man einen grossen Glastrichter, über dessen Abflussrohre ein Stückchen Kautschuckrohr befestigt ist, welches mittelst einer Klemmschraube verschlossen wird, mit offenen Filtern von verschiedener Grösse, und zwar mit den kleinen beginnend, anfüllt, das letzte grösste Filter, welches von den Wandungen des Trichters nur um etwa $^1/_4$ Zoll überragt wird, endlich mit einem Gemisch aus 9 Th. destillirtem Wasser und 1 Th. officineller Salzsäure voll giesst, den Trichter hierauf mit einer Glasscheibe bedeckt und, also beschickt und auf einen Glascylinder gestellt, durch 24 Stunden stehen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man durch Oeffnen der Klemmschraube die saure Flüssigkeit abfliessen, verschliesst von Neuem,

giesst mit destillirtem Wasser wieder voll, lässt nach einiger Zeit wieder abfliessen u. s. f., bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Silberlösung reagirt. Man lässt dann die Filter trocken werden und bewahrt dieselben zum Gebrauche auf.

Prüfung des Fliesspapiers.

Die bei der soeben beschriebenen Reinigung des Filtrirpapiers gewonnene saure Flüssigkeit kann zur Ermittelung der etwa vorhanden gewesenen metallischen Einmengungen benutzt werden. Man giesst dieselbe in eine Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur aus, versetzt mit gebrannter Magnesia in geringem Ueberschusse, lässt bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt diesen Syrup mit reiner Salzsäure auf und unterwirft die Lösung in der S. 92 beschriebenen Weise der Destillation aus dem Chlorcalciumbade oder innerhalb eines Drahtnetzes (S. 87). Das Destillat wird mit Schwefelwasserstoffwasser auf Arsen geprüft. Der Rückstand im Kolben wird mit Wasser verdünnt, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und durch Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Ist hierdurch ein schwarzer Niederschlag entstanden, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, spült mittelst der Spritzflasche aus dem durchstochenen Filter in ein Porcellanschälchen ein, lässt absetzen, giesst, soweit als es angeht, das Wasser ab, übergiesst dann mit officineller Salpetersäure, lässt bei gelinder Wärme eintrocknen, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei, darauf mit Salmiakgeist auf Kupfer.

c. Arsensäure.

Eigenschaften der Arsensäure.

§ 42. Die Arsensäure ist im reinsten Zustande eine feste durchsichtige glasartige oder auch eine undurchsichtige weisse Masse, schmilzt in der Glühhitze und zerfällt dabei in Sauerstoff und arsenige Säure, welche verdampft und aufsublimirt, wenn die Erhitzung in einem passenden Gefässe, z. B. einem Reagircylinder, vorgenommen wird, und liefert daher beim Erhitzen mit reducirenden Mitteln, z. B. Kohle, Cyankalium, ebenfalls ein spiegelndes metallisches Sublimat. Auf nassem Wege wird die Arsensäure durch schwefelige Säure leicht zu arseniger Säure reducirt, wobei die erstere in Schwefelsäure übergeht. Von Wasser wird die feste Arsensäure langsam, aber in sehr reichlicher Menge gelöst. Die Lösung wird durch Weingeist nicht getrübt, reagirt stark sauer,

wirkt auf organisches Gewebe ätzend und innerlich sehr giftig, doch bei gleichem Gehalt in geringerem Grade als arsenige Säure. Kommen die Hände häufig mit einer Arsensäurelösung, welche hinreichend verdünnt ist, um nicht ätzend zu wirken, in Berührung, so spürt man längere Zeit nichts, aber nach und nach stellt sich ein peinliches Gefühl ein, welches zuletzt sehr schmerzhaft wird, endlich erfolgt ein beträchtliches Aufschwellen, das sich von den Fingern stufenweise auf die ganze Hand und selbst bis zum Vorderarm fortpflanzt, gleichzeitig stellen sich auch fieberhafte Bewegungen ein. Gebraucht man die Vorsicht, die Hände häufig mit Kalkwasser zu waschen, so verschwinden diese Symptome (Kopp). — Arsensäure wird in nicht unbeträchtlicher Menge in der Türkischrothfärberei, als Beize beim Zeugdruck, bei der Fabrikation der Anilinfarben und des Kobaltultramarins u. a. m. angewandt.

Verhalten der Arsensäure gegen Reagentien.

§ 43. Die wässerige Lösung der Arsensäure verhält sich Reagentien gegenüber wie nachstehend:

1) Kalkwasser in Ueberschuss giebt einen weissen Niederschlag, welcher in Lösungen von Ammoniumsalzen, besonders Salmiak, löslich ist, daher bei gleichzeitiger Anwesenheit solcher Salze nicht entsteht.

2) Ammoniakalische Bittersalzlösung ruft sofort einen weissen Niederschlag hervor, welcher allmälig zunimmt und durch Lösungen von Ammoniumsalzen nicht verschwindet, daher auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von solchen nicht verhindert wird, besonders bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Der Niederschlag ist krystallinisch, hat, wenn bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, die Zusammensetzung $AmO\,2MgO, AsO^5\,12HO$, von welchem letzteren bei + 100° C. 11 Aeq. entweichen. In diese Verbindung wird fast immer das Arsen übergeführt, wo man die quantitative Bestimmung desselben beabsichtigt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser, worin derselbe, wie gesagt, fast unlöslich ist (1 Th. des bei + 100° C. getrockneten Salzes erfordert zur Auflösung von einer Mischung aus 1 Th. offic. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser bei + 15° C. 15786 Th. zur Lösung, Fresenius), ausgesüsst, dann bei + 100° C. getrocknet und aus dem Gewichte des Rückstandes (dessen Zusammensetzung den Verhältnissen

$AmO\,2MgO, AsO^5HO = 190$ entspricht) durch Division mit 1,652 die Arsensäure, mit 1,919 die arsenige Säure, mit 2,533 das Arsen berechnet. Oder man bringt den zunächst in gelinder Wärme getrockneten Niederschlag in einen tarirten Porcellantiegel, erhitzt diesen im Sandbade solange gelinde, bis durch den Geruch kein Entweichen von Ammoniak mehr zu bemerken ist, und bringt ihn endlich über freiem Feuer allmälig bis fast zum Glühen. Der Rückstand ist $2MgO, AsO^5 = 155$ und dient nun als Basis zur Berechnung (G. C. Wittstein). Die Divisoren sind in diesem Falle 1,3478; 1,5656 und 2,0666.

Erkennung der arsensauren Ammoniak-Magnesia als solche.

Ein Minimum arsensaurer Ammoniak-Magnesia in einem Schälchen stark erhitzt, dann mit Magnesit und Cyankalium gemengt und in einem Reductionskölbchen geglüht (vgl. S. 81 Fig. 21), giebt ein Sublimat von metallischem Arsen.

Wird ein wenig von der Verbindung in einem Reagircylinder zunächst mit etwas stark verdünnter Essigsäure und darauf mit einigen Tropfen Höllensteinlösung versetzt — so entsteht der für Arsensäure charakteristische rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Durch diese beiden Reactionen ist die arsensaure Ammoniak-Magnesia zunächst wesentlich von der unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden phosphorsauren Ammoniak-Magnesia unterschieden.

Weiteres Verhalten der Arsensäure gegen Reagentien.

3) Höllensteinlösung bewirkt einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, welcher bei nachträglichem Zusatze sowohl von Salpetersäure als auch von Aetzammoniak gelöst wird. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen kein metallisches Silber aus.

4) Kupfervitriollösung veranlasst in der wässerigen Lösung der Arsensäure unmittelbar keine Fällung, wird aber nachträglich von einer verdünnten Aetzkalilösung zugesetzt, so entsteht ein blassgrünlichblauer Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd, welcher bei weiterem Zusatze des Alkali's mit blauer Farbe sich löst; beim Erwärmen entsteht kein rother, sondern ein schwarzer Niederschlag (Kupferoxyd).

5) Schwefelwasserstoff lässt die wässerige Lösung der Arsensäure unmittelbar unverändert, sowohl vor als nach

dem Zusatze von Salzsäure. Wird aber das klare Gemisch aus wässeriger Arsensäure, gutem Schwefelwasserstoffwasser und Salzsäure erwärmt, oder wird eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Arsensäure mässig erwärmt (auf etwa 70° C.) und währenddem langsam Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, so entsteht allmälig zunächst eine weisse Trübung und endlich ein gelber Niederschlag, ein Gemenge aus Schwefel und gelbem Schwefelarsen. Wird die salzsäurehaltige Lösung der Arsensäure vor dem Zusatze von Schwefelwasserstoff zunächst mit schwefeliger Säure oder schwefeligsaurem Natron versetzt und bis zum Verschwinden allen Geruchs nach schwefeliger Säure in gelinder Wärme digerirt, so ist hierdurch die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und Schwefelwasserstoff fällt nun sogleich Schwefelarsen aus. Erkennung der Arsensäure

6) Chlorwasserstoffsäure. Wird eine Lösung von Arsensäure oder einem arsensauren Salze mit viel Salzsäure versetzt und destillirt, so wird kein arsenhaltiges Destillat erhalten, denn es setzen sich unter diesen Verhältnissen Arsensäure und Chlorwasserstoff nicht zu Arsenchlorid um. Anders ist es, wenn man die Lösung der Arsensäure vorher mit schwefeliger Säure behandelt hat, und dann die Destillation mit Salzsäure vornimmt, da hierdurch, wie schon angeführt, die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt worden ist, welche unter den obigen Verhältnissen arseniges Chlorid giebt.

7) Chlorwasserstoffsäure und Kupfer. Wird eine wässerige Lösung von Arsensäure mit einer reichlichen Menge (etwa dem doppelten Volum) Salzsäure versetzt, dann ein Streifen blanken Kupferblechs zugegeben und das Gemisch im Wasserbade erwärmt, so tritt allmälig dieselbe Reaction ein, wie bei der arsenigen Säure, nur dass bei letzterer eine geringere Menge Salzsäure genügt (Reinsch).

8) Verdünnte Schwefelsäure und Zink. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei arseniger Säure unter gleichen Verhältnissen (S. 99), was einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen Arsensäure und Phosphorsäure bekundet, denn letztere wird durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt, veranlasst daher unter solchen Verhältnissen keine Bildung von Phosphorwasserstoffgas.

Arsensaure Alkalien.

§ 44. Arsensäuresalze. Von den Verbindungen der Arsensäure mit Basen sind nur die in Wasser löslich, welche Kali, Natron oder Ammoniumoxyd als Basis enthalten. Das saure arsensaure Kali ist unter dem Namen Macquer's Doppelsalz (weil gewöhnlich durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile weissen Arseniks und Salpeters bereitet) bekannt, wird in der Kattundruckerei benutzt und kommt im Handel vor, und zwar sowohl roh in Gestalt von erstarrten geschmolzenen weissen Massen, als auch gereinigt in mehr oder weniger grossen luftbeständigen farblosen durchscheinenden Krystallen. Die Lösung röthet Lackmuspapier, wird durch Höllensteinlösung braunroth, durch Kupfervitriollösung grünlichblau, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss getrübt und gefällt. Alle diese Niederschläge geben, wie das arsensaure Kali selbst, auch in der kleinsten Menge in angemessener Weise (vgl. S. 81 Fig. 21) mit Cyankalium erhitzt ein Sublimat von metallischem Arsen. Aehnlich verhält sich arsensaures Natron, dessen Anwendung in der Kattundruckerei als Surrogat des Kuhkothes neuerdings sehr aufgekommen ist.

Prüfung der Glasgalle auf Arsengehalt.

Die bei der Glasfabrikation abfallende sogenannte Glasgalle (*Fel Vitri*), im Wesentlichen ein Gemenge aus schwefelsauren Alkalien und Chloralkalimetallen, enthält zuweilen auch arsensaures Alkali, wenn zu dem Glassatze weisser Arsenik, behufs vollständiger Entkohlung, zugesetzt wurde. Behufs der Prüfung übergiesst man etwa 500 Grmm. von der gepulverten Glasgalle mit dem doppelten Gewichte reinen Wassers, lässt unter unter öfterem Umrühren zergehen, giesst dann das Ganze auf ein Filtrum, giebt nach dem Abfliessen der Flüssigkeit noch einige Male etwas Wasser auf, versetzt dann in einem Setzkolben das Filtrat mit stark ammoniakalischer Bittersalzlösung und stellt das Ganze durch 24 St. ruhig bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so giesst man die Flüssigkeit behutsam davon ab, löst den Rückstand in Salzsäure auf, fügt ein wenig schwefeligsaures Natron hinzu, digerirt in gelinder Wärme, bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, und versetzt endlich mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Arsen entsteht eine gelbe Färbung und allmälig ein ähnlicher Niederschlag, welchen man nöthigenfalls noch einer weiteren Prüfung unterwerfen kann (vgl. S. 81). — Auch das Glas selbst kann Arsensäure zurückhalten (vgl. Baedecker in

Pappenheim's Monatsschr. für exacte Forschung auf dem Gebiete der Sanitätspolizei 1863 und Archiv der Pharm. CXX. p. 55; Wittstein's Vierteljahrsschr. XIII. p. 276). Wenn vorkommenden Falls Glas auf solchen Arsenikgehalt geprüft werden soll, so kann es auf die Weise geschehen, dass man 10 Grmm. von dem fraglichen Glase mit dem Dreifachen eines Gemisches aus Kali-Natron (bestehend aus gleichen Aeq. kohlensauren Kali's und kohlensauren Natrons und durch Verkohlen von entwässertem Seignettesalz, Auslaugen der kohligen Masse und Eintrocknen der Lauge gewonnen) in einem Platintiegel schmilzt, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auszieht, mit reiner Schwefelsäure etwas übersättigt, dann eindampft, mit Wasser von Neuem aufnimmt, filtrirt und das Filtrat in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh-schen Apparat einträgt.

In Wasser unlösliche Arsensäuresalze.

Die in Wasser unlöslichen Arsensäuresalze werden durch Salzsäure zersetzt, und es wird entweder das Ganze oder mindestens doch die Säure gelöst. Aus solcher Lösung wird in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsen gefällt. Ist die Base eine solche, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ebenfalls fällbar ist, z. B. Kupferoxyd, so wird in der Kälte zuerst diese als Schwefelmetall, und nach dessen Trennung durch Filtration beim Erwärmen auch das Arsen als Schwefelarsen (mit überschüssigem Schwefel gemengt) abgeschieden.

Gegenwärtig kommt im Handel unter dem Namen Cochenilleroth eine Malerfarbe vor, welche nicht selten eine sehr bedeutende Menge arsensaure Thonerde enthält, daher auch sehr giftig ist, nichtsdestoweniger aber doch zuweilen aus Unkenntniss zum Bemalen von Spiel- und Conditorwaaren, auch von Kerzen benutzt wird. Man kann den Gehalt einer solchen Malerfarbe und ebenso anderer an Arsensäure auf verschiedene Weise ermitteln und constatiren.

Man vermischt eine kleine Probe davon mit etwa dem 6—8-fachen eines Gemenges aus 3 Th. Salpeter und 2 Th. wasserleerem kohlensauren Natron, trägt das vorher stark erwärmte Gemenge in kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten kleinen Porcellantiegel oder ein dünnes Porcellanschälchen, lässt erkalten, zieht mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure und prüft mit Höllensteinlösung — bei Anwesenheit von Arsensäure entsteht ein braunrother Niederschlag. Oder man weicht die erkaltete Masse mit Wasser auf, fügt behutsam ein

Erkennung der Arsensäure in Malerfarben.

Uebermaass dreifachgewässerter Schwefelsäure (3 Gewichtsth. reiner conc. Schwefelsäure auf 1 Gewichtsth. Wasser) hinzu, erwärmt bis zur Austreibung aller Salpetersäure, verdünnt von Neuem mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, erwärmt bis auf 60—70° C. und lässt währenddem Schwefelwasserstoffgas einströmen — bei Anwesenheit von Arsen entsteht zunächst eine weisse und dann eine gelbe Trübung. Oder endlich man giebt die nach Austreibung aller Salpetersäure zurückbleibende saure Masse nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat. — Man kann übrigens letztere Prüfung unmittelbar auch auf die Weise ausführen, dass man eine kleine Probe von dem Prüfungsobjecte in einem Kölbchen mit dreifachgewässerter Schwefelsäure übergiesst, eine Zeitlang digerirt, dann etwas Wasser zufügt und die Mischung in den vorgenannten Apparat einträgt.

Ist das Prüfungsobject nicht die Malerfarbe selbst, sondern ein damit bemalter oder gefärbter Gegenstand, so übergiesse man etwas davon oder etwas von dem Abschabsel in einem Becherglase mit der 6fachen Menge offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt, digerire eine Zeitlang in gelinder Wärme, verdünne dann mit Wasser, lasse erkalten, giesse, wenn etwas Fettiges oder Harziges sich abgesondert, in eine Porcellanschaale ab, füge dann allmälig $^2/_3$ vom Gewichte der angewandten Salpetersäure reines krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, lasse eintrocknen und trage den trockenen Rückstand in kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten kleinen Porcellantiegel ein. Man lässt erkalten, nimmt die weisse Salzmasse mit Wasser auf, giebt die Flüssigkeit in eine Porcellanschaale, fügt allmälig halb soviel dreifachgewässerte reine Schwefelsäure zu, als krystallisirtes kohlensaures Natrum angewandt wurde, erwärmt bis zur Austreibung aller Salpetersäure und verfährt mit dem schwefelsauren Rückstande, wie im Vorhergehenden angegeben.

d. Schwefelarsen.

Schwefelarsen.

§ 45. Das Schwefelarsen kommt als rothes (*Arsenicum rubrum*, Realgar, Sandrach, Rubinschwefel) und als gelbes Schwefelarsen (*Arsenicum flavum*, Rauschgelb, Persischgelb, Chinesischgelb, Operment) im Handel vor. Das erste ist unterarseniges Sulfid (AsS^2), das zweite arseniges

Sulfid (AsS^3). Beide kommen natürlich vor, letzteres krystallisirt in Gestalt von aus glänzenden goldgelben, biegsamen Blättchen bestehenden Massen, werden auch künstlich (Königsgelb, Neugelb, Spanischgelb) erzeugt, enthalten aber in letzterem Falle stets mehr oder weniger arsenige Säure eingemengt und wirken hierdurch ebenfalls sehr giftig. Durch Erwärmen des feinen Pulvers mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron, ebenso auch mit verdünnter Salzsäure kann die arsenige Säure ausgezogen und dann leicht erkannt werden, das Schwefelarsen bleibt zurück. Die natürlichen Producte sind frei von arseniger Säure, in den Flüssigkeiten der innern Wege unmittelbar nicht löslich, können daher plötzliche Vergiftungszufälle nicht wohl veranlassen. Bei längerem Verweilen im lebenden Körper, besonders im sehr fein zertheilten Zustande, werden sie jedoch allmälig entmischt, dabei theilweise in arsenige Säure übergeführt, und wirken nun giftig. Schwefelarsenverbindungen.

Das Realgar giebt ein orangegelbes Pulver, das Operment ein citrongelbes. Beide zeigen sich beim Erhitzen in einem schmalen Reagircylinder leicht schmelzbar zu einer rubinrothen Flüssigkeit und liefern ein dunkelgelbes und durchsichtiges, zuweilen auch schön rothes Sublimat. In der an beiden Enden offenen Glasröhre (S. 77 Fig. 19) erhitzt, verbrennen sie mit bläulicher Flamme zu schwefeliger und zu arseniger Säure, welche letztere im oberen Theile der Röhre krystallinisch sich ablagert. Mit Cyankalium und Magnesit gemengt und in zweckmässiger Weise erhitzt (vgl. S. 81 Fig. 21), liefern sie ein Sublimat von metallischem Arsen und verhalten sich überhaupt anderweitig, wie in § 39, 5 von dem auf nassem Wege künstlich erzeugten Schwefelarsen angegeben.

Beide Schwefelarsenverbindungen wurden früher häufig als Malerfarbe in der Oelmalerei, Lackirkunst gebraucht, sind aber in dieser Beziehung gegenwärtig durch die bleiischen Chromfarben fast ganz verdrängt. Sie werden in der Kattundruckerei zur Darstellung von Kastenblau und Schilderblau benutzt, um den Indigo zu reduciren, der sich dann im gleichzeitig vorhandenen Kali löst, daher auch die Anwendung zur sogenannten Arsenik- oder Operkküpe. Noch eine andere Anwendung findet in der Sämischgerberei statt, nämlich die Benutzung eines aus Operment, Aetz- Deren Verwendung in der Technik.

kalk und Wasser gefertigten Breies (Rhusma) zum Enthaaren der Häute. Auch diese Anwendung ist gegenwärtig fast obsolet geworden, nachdem von R. Böttger nachgewiesen, dass Calciumsulfhydrat, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in dünnen Kalkbrei gewonnen, dieselben und noch bessere Dienste thut. Endlich dient der rothe Arsenik auch in der Feuerwerkerei zur Herstellung der zum sogenannten Weissfeuer dienenden Mischung (24 Salpeter, 7 Schwefel, 2 Realgar). Da bei dem Abbrennen arsenige Säure entsteht, so ist die Verwendung dieser Mischung in geschlossenen Räumen, z. B. in Theatern, unzulässig, und kann durch ein minder gefährliches Gemenge aus 8 Salpeter, 2 Schwefelantimon und 2 Kohlenpulver ersetzt werden.

Ermittelung von Arsen in organischen Gemengen.

Ermittelung von Arsen in organischen Gemengen.

§ 46. Sollen, organische Stoffe enthaltende, daher mehr oder weniger consistente Gemenge, z. B. Speisen, ausgebrochene Substanz, Eingeweide und deren Contenta, anderweitige Leichentheile u. s. w., auf Arsengehalt geprüft werden, so können zu diesem Zwecke je nach den obwaltenden Verhältnissen zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden. Der eine hat wesentlich die Ueberführung des Arsens in flüchtiges Chlorarsen, der andere dessen Ueberführung in Arsensäure zum Endzwecke, und mit beiden kann erforderlichen Falls noch ohne alle Schwierigkeit die Marsh'sche Prüfung verbunden werden. Bevor man jedoch zur Ausführung der einen oder der anderen Operation schreitet, darf man — in Berücksichtigung, dass die meisten Arsenikvergiftungen mit gepulverter arseniger Säure stattfinden, diese aber langsam löslich ist, daher leicht ungelöste Reste davon in dem Untersuchungsobjecte enthalten sein können, deren Auffindung und Isolirung die Untersuchung nicht wenig abkürzen und erleichtern würde — nicht unterlassen, wenn die Art und Beschaffenheit des Prüfungsobjectes es zulässt, mit grösster Sorgfalt nachzuforschen, ob sich darin sichtbare und fassbare sandige Körner von arseniger Säure erkennen und mechanisch durch Schlämmen mit destillirtem Wasser oder Weingeist daraus abscheiden lassen. In solchem Falle bedarf es dann zum Beweise für die Anwesenheit der arsenigen Säure nichts weiter, als die mechanisch abgeschiedenen sandig an-

zufühlenden weissen Partikelchen näheren Prüfungen zu unterwerfen und daraus in der S. 77 Fig. 20 beschriebenen Weise metallisches Arsen abzuscheiden, und letzteres mit dem Reste dieser Partikelchen versiegelt dem chemischen Berichte beizulegen.

Ist aber der Versuch, arsenige Säure auf mechanischem Wege in Substanz aufzufinden, ohne Erfolg geblieben, oder derselbe überhaupt von vornherein nicht ausführbar, so verfährt man weiter, wie nachstehend angegeben.

1. Behandlung mit Salzsäure behufs der Ueberführung des Arsens in Chlorarsen (C. F. Schneider).

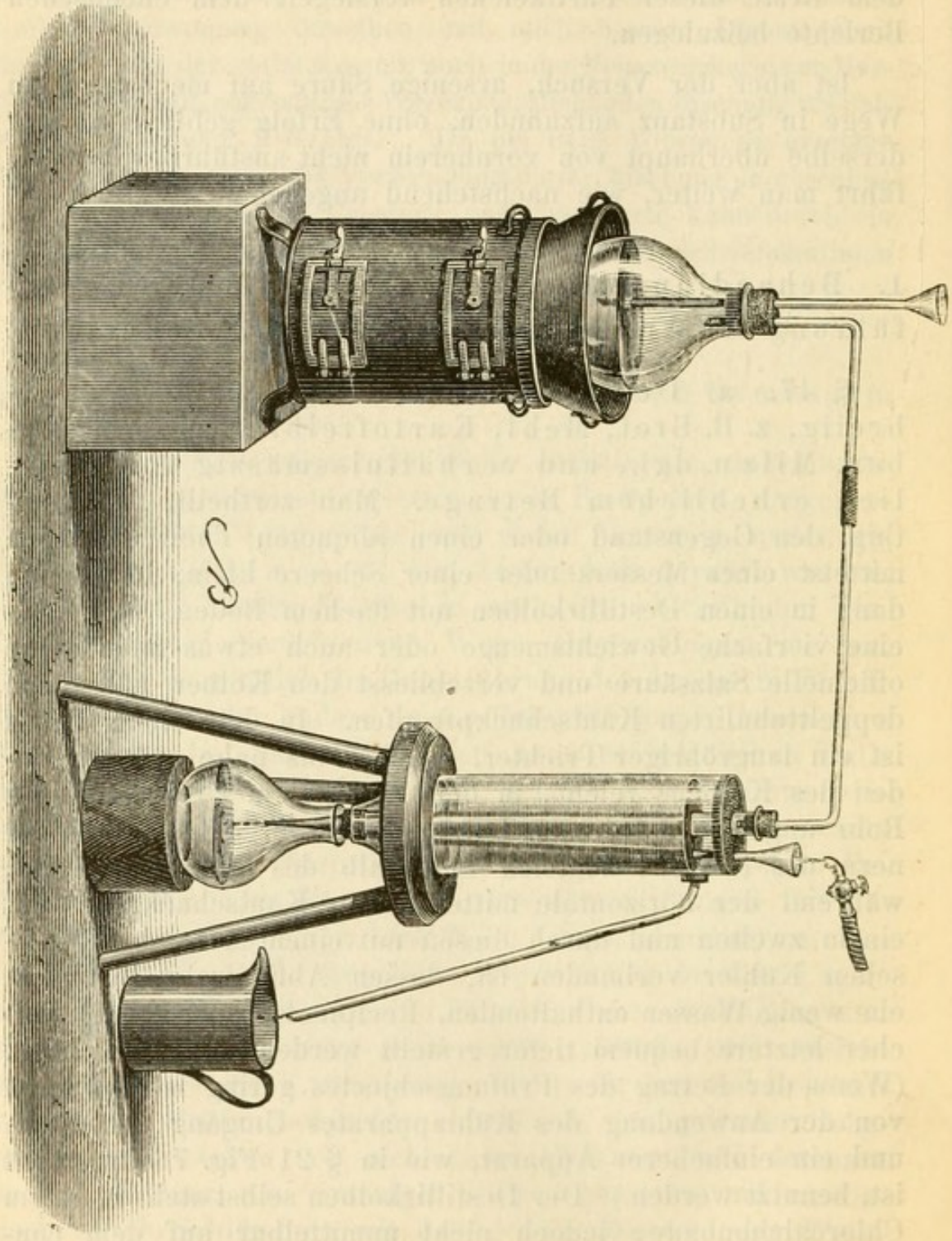
Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

§ 47. a) Der Körper ist consistent oder dickbreiig, z. B. Brot, Mehl, Kartoffelbrei, Magen, Leber, Milz u. dgl., und verhältnissmässig von ziemlich erheblichem Betrage. Man zertheilt, wenn nöthig, den Gegenstand oder einen aliquoten Theil desselben mittelst eines Messers oder einer Scheere klein, bringt ihn dann in einen Destillirkolben mit flachem Boden, fügt dazu eine vierfache Gewichtsmenge oder auch etwas mehr reine officinelle Salzsäure und verschliesst den Kolben mit einem doppelttubulirten Kautschuckpfropfen. In dem einen Tubus ist ein langröhriger Trichter, welcher bis nahe auf den Boden des Kolbens reicht, in dem andern ein zweischenkliges Rohr angebracht, dessen kurzer vertikaler Schenkel im Innern des Kolbens sogleich unterhalb des Stöpsels ausgeht, während der horizontale mittelst eines Kautschuckrohrs mit einem zweiten und durch diesen mit einem Mitscherlichschen Kühler verbunden ist, dessen Abflussrohr in einem, ein wenig Wasser enthaltenden, Recipienten ausmündet, welcher letztere bequem tiefer gestellt werden kann (Fig. 28). (Wenn der Betrag des Prüfungsobjectes gering ist, so kann von der Anwendung des Kühlapparates Umgang genommen und ein einfacherer Apparat, wie in § 21 Fig. 7 dargestellt ist, benutzt werden.) Der Destillirkolben selbst steht in einem Chlorcalciumbade, jedoch nicht unmittelbar auf dem concaven Boden des, die Chlorcalciumlösung enthaltenden, Gefässes, sondern auf einem untergelegten Zwischenboden, aus einem durchlöcherten runden Kupferblech bestehend. Das

die Chlorcalciumlösung enthaltende Gefäss ist eine kupferne Schaale oder umstrickte Porcellanschaale, deren Grösse in

Destillation mit Salzsäure.

Fig. 28.



dem einen und dem andern Falle zur Grösse des Destillirkolbens in richtigem Verhältnisse steht, gleichwie die Grösse dieses letztern zu dem Betrage der darin zu behandelnden

Substanz. Die Schaale selbst wird, wenn von erheblicher Grösse, auf einem kleinen Windofen über Kohlenfeuer (s. nebenstehende Figur) oder über einer grösseren Gaslampe, oder, wenn klein, über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt unter zuweiligem Zugiessen heissen Wassers in das Chlorcalciumbad, um dessen übermässige Concentration zu verhindern. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch merkbar etwas überdestillirt, wobei man darauf achtet, dass das Abflussrohr nicht in das Destillat eintauche, indem man den Recipienten, in dem Maasse als dessen Inhalt zunimmt, tiefer stellt. Destillation mit Salzsäure.

Die Destillation aus dem Chlorcalciumbade ist in vielfacher Beziehung der Destillation über freiem Feuer, sei es auch innerhalb eines Drahtnetzes, vorzuziehen. Es ist dabei ein Anbrennen des Inhalts des Kolbens und, bei nur irgend welcher Aufmerksamkeit, ein Springen des letztern gar nicht zu befürchten. Wenn die Chlorcalciumlösung in dem Verhältnisse von 1 festem Salz auf 2 Wasser bereitet ist, deren spec. Gew. somit = 1,33, kann die Temperatur des Kolbeninhalts bei einiger Aufmerksamkeit kaum 110° C. übersteigen, wobei und auch bei 10° C. darüber Chlorantimon und Chlorzinn unter den gegebenen Verhältnissen niemals mit überdestilliren, wie ich durch wiederholte Versuche mich vielfach überzeugt habe.

Nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt des Recipienten mit dem doppelten Volum destillirten Wassers verdünnt, Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Ganze, lose verschlossen, an einem passenden Orte längere Zeit stehen gelassen. Bei Anwesenheit von arseniger Säure in dem Prüfungsobjecte ist diese im Verlaufe der Destillation in Chlorarsen übergeführt worden, letzteres mit dem grösseren Theile der Salzsäure überdestillirt und durch den Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen umgesetzt, welches in letzter Instanz als gelber Niederschlag sich ausscheidet. Ist daher ein solcher Niederschlag entstanden, so ist derselbe allerdings unter den gegebenen Verhältnissen ein ziemlich vollgültiger Beweis für das Vorhandengewesensein von arseniger Säure in dem fraglichen Object. Absolute Vollgültigkeit wird aber in gerichtlichen Fällen nur dann erreicht, wenn es gelingt, aus diesem gelben Niederschlage metallisches Arsen in unverkennbarer Prüfung des Destillats.

Form abzusondern. Zu diesem Behufe lässt man den Niederschlag in dem bauchigen Setzkolben, welchen man auf einen Strohkranz umlegt, sich absetzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam ab, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt dann trocken werden und bestimmt das Gewicht, um gleichzeitig die Menge des vorhanden gewesenen Giftes annähernd kennen zu lernen.

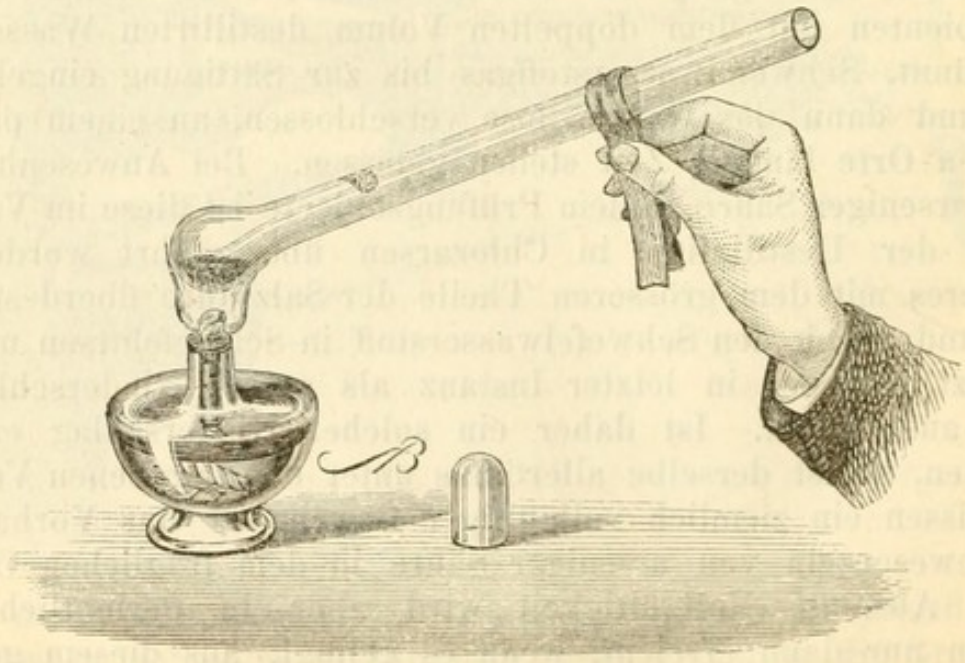
Umrechnung des Schwefelarsens in arsenige Säure.

123 Schwefelarsen sind gleich 99 arseniger Säure; $\frac{123}{99} = 1{,}242$, folglich giebt jedwede Menge Schwefelarsen (AsS^3), durch 1,242 getheilt, die entsprechende Menge arseniger Säure. — Da, wenn arsenige Säure in dem Destillate vorhanden, möglicher Weise nicht alles überdestillirt sein könnte, so muss, wenn eine annähernd genaue quantitative Bestimmung wünschenswerth, die Destillation nochmals wiederholt werden, nachdem man von Neuem reine Salzsäure durch die Trichterröhre eingegossen und einen neuen Recipienten vorgelegt hat. Giebt nun dieses zweite Destillat abermals einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, so fügt man es dem ersten zu, fällt alles gleichzeitig, sammelt, süsst aus und wägt.

Ueberführung des Schwefelarsens in Metall.

Von dem getrockneten Niederschlage wird nun ein aliquoter Theil dem Reductionsversuche unterworfen, und zwar

Fig. 29.



entweder nach der Methode von Berzelius (S. 81 Fig. 22),

oder, was allerdings einfacher, durch Behandlung mit Cyankalium und Magnesit im Reductionskölbchen (Fig. 29). Der mittelst einer kantigen Feile abgeschnittene Theil des Reductionsrohrs, worin das metallische Sublimat enthalten, wird nebst dem Reste des Schwefelarsenniederschlages versiegelt dem chemischen Berichte beigegeben.

Wie bei einer sehr geringen Menge Niederschlages zu verfahren.

Beträgt jedoch der Niederschlag so wenig, dass man ihn auf mechanischem Wege vom Filter nicht wohl ablösen und noch weniger theilen kann, so nimmt man ihn, behufs der Vornahme der Reductionsprobe, auf chemischem Wege hinweg, indem man das in dem Filtrirtrichter von Neuem auseinander gebreitete Filter mit erwärmtem verdünnten Salmiakgeist anfüllt und die ammoniakalische Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen abfliessen lässt. Man lässt bei gelinder Wärme eintrocknen, reibt dann mit etwas Magnesit ab, mischt ein wenig Cyankalium hinzu, trocknet die Mischung scharf aus, schüttet hierauf dieselbe noch heiss in ein Reductionskölbchen von verhältnissmässig geringerer Weite (Fig. 30), dessen Rohr dann mittelst zusammengerollten weissen Fliesspapiers sorgfältig gereinigt wird, und erhitzt die Kugel allmälig bis zum Glühen.

Fig. 30.



Aufsuchung von Arsen in Getränken.

b) Das Prüfungsobject ist eine Flüssigkeit (Bier, Wein, Kaffee- oder Theeaufguss u. dgl.). Man lässt einen aliquoten Theil in einem Becherglase oder einer Porcellanschaale bei gelinder Wärme bis zur angemessenen Consistenz verdunsten (bei vorhandener freier Salzsäure, was allerdings nur in seltenen Ausnahmefällen der Fall sein dürfte, würde es nothwendig sein, die Flüssigkeit vor dem Verdunsten mit gebrannter Magnesia abzustumpfen), nimmt dann den Rückstand mit der 4—5fachen Menge reiner Salzsäure auf, giesst die Mischung in den Destillirkolben und verfährt damit weiter genau, wie im Vorhergehenden unter a) angegeben.

Ist in dem einen oder dem andern der eben beschriebenen Fälle die Untersuchung ohne Erfolg geblieben, so ist die Abwesenheit von arseniger Säure in dem Prüfungsobject wohl ziemlich ausser Zweifel, nicht aber die von Arsen

Prüfung auf Arsensäure

überhaupt. Es könnte letzteres im Zustande von Arsensäure darin enthalten sein. Um nun auch dieses festzustellen, wird der noch erheblich saure Rückstand im Destillirkolben von Neuem mit officineller Salzsäure verdünnt, eine angemessene Menge schwefeligsaures Natron zugesetzt und das Gemisch in gelinder Wärme digerirt, bis der Geruch nach schwefeliger Säure nicht mehr wahrgenommen wird. Darauf wird die Destillation ganz wie im Vorhergehenden wiederholt. Hat sich nun auch hier kein positives Resultat ergeben, so war in dem Prüfungsobject ebenfalls keine Arsensäure enthalten. Der Rückstand im Destillirkolben kann nöthigenfalls aber noch einer letzten Prüfung im Marsh'schen Apparate unterworfen werden.

Prüfung im Marsh-schen Apparate.

Zu letzterem Behufe nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, lässt absetzen, und giesst die Flüssigkeit von dem etwaigen Bodensatze (α) entweder klar ab, oder, wenn Fett aufschwimmen sollte, man filtrirt durch ein vorher genässtes Filter. Von dieser Flüssigkeit giebt man einen aliquoten Theil in den bereits in Thätigkeit befindlichen Wasserstoffgas entwickelnden Apparat (Fig. 24 od. 26), nachdem man sich vorher von der Reinheit des auftretenden Gases überzeugt hat. Bieten sich nun auch hier keine Reactionen auf Arsen dar, so ist die Abwesenheit jedweder oxydirtes Arsen enthaltenden Verbindung vollständig erwiesen, und es erübrigte nur noch, den Bodensatz α zu prüfen, worin in seltenen Ausnahmefällen wohl Schwefelarsen enthalten sein könnte (wenn z. B. das Prüfungsobject das Product eines nach Anwendung von hydratischem Schwefeleisen erfolgten Erbrechens wäre, oder wenn es aus längst in Fäulniss übergegangenen Leichentheilen bestände, deren Fäulniss von Schwefelwasserstofferzeugung begleitet sein konnte).

Prüfung auf Schwefel-arsen.

Man wäscht zu diesem Behufe diesen Bodensatz durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen gut aus, giebt ihn dann in eine Porcellanschaale, lässt trocken werden, vermischt mit dem fünffachen Gewichte des Gemenges aus Salpeter und wasserleerem kohlensauren Natron, trägt das Gemisch in kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung und so weiter, wie in S. 99 am Ende angegeben.

Prüfung klarer Flüssigkeiten.

Noch eine andere Prüfungsmethode, welche man befolgen kann, wenn das speciell auf oxydirtes Arsen (arsenige und Arsensäure) zu untersuchende Object eine dünnflüssige Flüssigkeit ist, besteht in Folgendem: Man giebt die klare oder, wenn nöthig, klar filtrirte Flüssigkeit in einen Setzkolben, versetzt mit etwas reiner Salzsäure, stellt den Kolben in heisses Wasser, lässt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang langsam Schwefelwasserstoffgas einströmen, verschliesst dann den Kolben mit einem bereit gelegten Korke und stellt denselben durch 12 Stunden bei Seite. Hat sich während dieser Zeit ein Niederschlag gebildet und die darüber stehende Flüssigkeit riecht noch deutlich und stark nach Schwefelwasserstoff (gegenfalls müsste von Neuem Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden), so giesst man dieselbe behutsam ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, durchsticht dann das Filter und spült mittelst der Spritzflasche den Inhalt in eine kleine Porcellanschaale ein. Man lässt im Wasserbade eintrocknen, verreibt den Rückstand mit etwa dem Fünffachen von dem Gemenge aus Salpeter und wasserleerem kohlensauren Natron, trocknet scharf aus und verfährt damit weiter, wie im Vorhergehenden angegeben.

Prüfung wachsartiger Substanzen.

Ist das Prüfungsobject eine fett- oder wachsartige Substanz, z. B. weisses Wachs, Bruchstücke von Wachs-, Paraffin- oder Stearinkerzen, so übergiesse man eine abgewogene Menge davon in einem etwas langhalsigen Kolben mit gleichviel reiner officineller Salzsäure und der 3—4fachen Menge Wasser, verschliesse den Kolben lose durch einen eingesetzten kleinen Trichter und digerire längere Zeit unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur, welche hinreicht, das Prüfungsobject geschmolzen zu erhalten. Man lässt dann erkalten, durchsticht die aufschwimmende erstarrte Masse, giesst die saure Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, jedoch ohne Säurezusatz, erwärmt abermals bis zum Schmelzen, schüttelt, lässt erkalten und giesst ab. In die vereinigte saure Flüssigkeit lässt man nun Schwefelwasserstoffgas einströmen. Entsteht ein gelber Niederschlag, so unterwirft man denselben einer näheren Prüfung wie in § 38 Nr. 5 S. 81 ausführlich angegeben. Ist aber der Niederschlag nicht rein gelb, sondern mehr oder weniger dunkel gefärbt, was z. B. der Fall sein würde, wenn das Prüfungsobject durch eine Kupferfarbe gefärbt war, so verfährt man mit demselben wie S. 90 angegeben ist.

2. Behandlung mit Salpetersäure behufs der Ueberführung des Arsens in Arsensäure nach Wöhler.

Behandlung mit Salpetersäure nach Wöhler.

§ 48. Die fraglichen organischen Stoffe, gleichviel ob fest oder flüssig, werden in einer geräumigen Schaale mit ächter Porcellanglasur mit der 3—4fachen Menge officineller reiner Salpetersäure übergossen. Walten in den Stoffen die festen Theile vor, so wird die Salpetersäure mit gleichviel destillirtem Wasser verdünnt, walten dagegen die flüssigen vor, so wird sie unverdünnt angewandt. Das Gemisch wird im Sandbade unter zuweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel so lange erwärmt, bis alle festen Theile zerstört und fast gelöst sind. Man lässt erkalten, damit etwa vorhandenes unzerstörtes Fett erstarre, und giesst dann auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, welches man nachher noch mit reinem Wasser aussüsst. Die durchgeseihete Flüssigkeit wird in dieselbe Schaale zurückgegeben, dazu von einer abgewogenen Menge einer Lösung von reinem kohlensauren Kali von bekanntem Salzgehalt behutsam bis zum Vorwalten des Alkali's hinzugefügt, wobei man schliesslich die Menge des verbrauchten Alkali's notirt, und endlich, wenn nöthig, noch soviel reines salpetersaures Kali hinzugemischt, als zur vollständigen Verbrennung alles Organischen erforderlich. Um aber dieses zu ermitteln, dampft man nach jedem Zusatze von Salpeter eine geringe Menge von dem Gemisch in einem Porcellanschälchen bis zur Trockene ein und erhitzt dann allmälig bis zum Glühen. So lange als der hierbei gewonnene Rückstand noch schwarz erscheint, muss der Zusatz von Salpeter wiederholt werden. Schliesslich notirt man, wieviel Salpeter im Ganzen verbraucht worden. Die gesammte Mischung wird nun eingetrocknet und die trockene Masse portionweise und vorsichtig in einen in einem Windofen zwischen Kohlen bis zum Glühen erhitzten neuen hessischen Tiegel von angemessener Grösse eingetragen. Die feurigflüssige Masse wird in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten in dieselbe, aber gereinigte Porcellanschaale zurückgegeben, mit Wasser aufgenommen und etwas mehr reine Schwefelsäure behutsam hinzugefügt, als erforderlich, um alles Kali des aufgewandten kohlensauren und salpetersauren Kali's in neutrales schwefelsaures Kali überzuführen.

(Die Menge des aufgewandten kohlensauren Kali's durch 1,4 getheilt, giebt als Product die diesem entsprechende nöthige Menge concentrirter Schwefelsäure; die Menge des aufgewandten Salpeters durch 2 getheilt, giebt auch hier die diesem entsprechende Menge Schwefelsäure, und die Summe beider die ganze Menge der aufzuwendenden Schwefelsäure, welche man jedoch am zweckmässigsten um $^1/_4$ vergrössert und vor dem Zusatze zu der alkalischen Mischung mit gleichviel Wasser verdünnt.)

Weitere Ausführung des Wöhler-schen Verfahrens.

Der entstandene Salzbrei wird hierauf vorsichtig bis zur Austreibung aller salpetrigen und aller Salpetersäure erhitzt und, sobald dieses erreicht, erkalten gelassen. Die erkaltete Salzmasse wird mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge abgeschiedenen schwefelsauren Kali's abgeseiht oder abfiltrirt. Letzteres wird noch einige Male mit kaltem Wasser gewaschen; sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, klar filtrirt und in das Filtrat, während man es im Wasserbade bei einer Temperatur von 60—70° C. erhält, Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen. Nachdem das Einströmen unter diesen Verhältnissen etwa $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde angedauert, lässt man unter fortdauerndem langsamen Einströmen des Gases erkalten und stellt dann das Gefäss (Setzkolben) lose verschlossen durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man von dem entstandenen Niederschlage ab, sammelt letzteren in einem Filter, süsst mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugegeben ist, aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, übergiesst dann das Filter mit erwärmtem verdünnten Salmiakgeist, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt, und lässt das in ein tarirtes Porcellanschälchen abgeflossene ammoniakalische Filtrat in gelinder Wärme eintrocknen. Man wägt dann, fügt die 3 — 4 fache Menge von dem Gemisch aus Salpeter und wasserleerem kohlensauren Natron hinzu, trocknet scharf aus und trägt die Mischung in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel ein. Nach dem Erkalten wird der salzige Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung ausgefällt. Der nach etwa 12 Stunden erzeugte Niederschlag, welcher unter den gegebenen Verhältnissen kaum etwas anderes als arsensaure Ammoniak-Magnesia sein kann,

wird in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser ausgesüsst, bei 100° C. getrocknet, gewogen und hierauf einer weiteren näheren Prüfung unterworfen, wie in § 43 unter Nr. 2 angegeben.

Wenn der durch Schwefelwasserstoff in der schwefelsauren Flüssigkeit erzeugte Niederschlag nicht gelb, sondern dunkel gefärbt erscheint und bei dem Aussüssen des Filters durch erwärmte verdünnte Ammoniakflüssigkeit unter Zusatz weniger Tropfen Schwefelammoniums nicht vollständig oder auch gar nicht gelöst würde, so könnte derselbe Schwefelkupfer sein, oder enthalten. Man constatirt dies in dem angegebenen Falle am einfachsten, indem man den Niederschlag aus dem vorher durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen spült, etwas Salzsäure und ein Körnchen chlorsaures Kali zugiebt, das Ganze eintrocknen lässt und den Rückstand mit verdünntem Salmiakgeist aufnimmt, wodurch man bei Anwesenheit von Kupfer eine blaue Lösung erhält.

2. Spiessglanzgifte.

Antimonmetall.

§ 49. Das Spiessglanz- oder Antimonmetall selbst ist leicht erkenntlich an seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle vor dem Löthrohre. Es hat eine zinnweisse Farbe mit einem Stich in das Bläuliche, starken Glanz auf dem frischen Bruche, ein ausgezeichnet strahlig-blätteriges Gefüge und lässt sich leicht zu einem schwärzlichgrauen Pulver zerstossen. Auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht, kommt in's Glühen, oxydirt sich und giebt einen weissen Rauch, welcher sich zum Theile um die Probe herum auf die Kohle niederschlägt. Auch nachdem man mit dem Blasen aufgehört, glüht und raucht die flüssige Metallkugel noch eine Zeitlang fort, bis sie ganz von einem Netze von feinen silberglänzenden Nadeln von antimoniger Säure (gegenwärtig gleichbedeutend mit Antimonoxyd) umhüllt ist. Ist das Antimonmetall arsenhaltig, wie nicht selten der Fall, so wird bei dem eben beschriebenen Versuche sehr deutlich ein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen, welcher sich bei arsenfreiem Antimon niemals zeigt.

An und für sich ist Antimonmetall wohl nicht giftig, bei gleichzeitiger Berührung mit Luft und sauren Flüssigkeiten bildet sich aber an den Berührungsstellen leicht etwas Antimonoxyd, welches sich in den Flüssigkeiten löst und diesen drastische Wirkungen ertheilt (hierauf begründete sich die Wirksamkeit der früher üblichen *pocula vomitoria* und *pilulae sempiternae*), wie denn überhaupt von allen in der Medicin und den Gewerben angewandten Antimonpräparaten nur diejenigen als giftig bezeichnet werden können, welche Antimonoxyd in einer in schwachen Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten löslichen Form enthalten.

Giftige Antimonpräparate.

Es gehören hierher:

1) das reine Antimonoxyd selbst *(Stibium oxydatum Ph. Bor., Flores Antimonii antiq., Acidum stibiosum)*; es wird künstlich erzeugt, kommt aber auch natürlich vor und führt dann den Namen Weissspiessglanzerz;

2) das sogenannte Algarothpulver oder Antimonoxychlorür *(Pulvis Algarothi s. anglicus, Mercurius vitae)*; entsteht bei der Zersetzung der Spiessglanzbutter mit Wasser;

3) die Spiessglanzasche *(Cinis Antimonii)*, im Wesentlichen jedoch aus antimonsaurem Antimonoxyd bestehend, welches in dieser Verbindung nicht löslich ist, daher auch nicht brechenerregend wirkt; entsteht beim Rösten des Schwefelantimons an der Luft;

4) das Spiessglanzglas *(Vitrum Antimonii)*, ein zusammengeschmolzenes Gemenge aus wenig Schwefelantimon und Antimonoxyd, von heftiger, brechenerregender Wirkung;

5) die Spiessglanzleber *(Hepar Antimonii)*, ein Gemenge aus antimonigsaurem Kali und antimonschwefeligem Schwefelkalium, durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gewonnen;

6) der Spiessglanzsafran *(Crocus Antimonii s. Metallorum, Stibium oxydatum fuscum* der älteren Pharmakopöen), im Wesentlichen aus Antimonoxysulfuret bestehend. Letzteres kommt auch natürlich vor und wird von den Mineralogen Rothspiessglanzerz und auch Antimonblende genannt; endlich

7) der sogenannte Brechweinstein *(Tartarus emeticus s. stibiatus, Stibio-Kali tartaricum Ph. Bor.)*, das in medicinischer Beziehung wichtigste Antimonpräparat, aus weinsaurem Antimonoxyd (antimoniger Säure) und weinsaurem Kali bestehend.

Verhalten der Antimonpräparate gegen Reagentien

§ 50. Alle diese Körper, für sich auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme erhitzt, schmelzen mehr oder weniger leicht und geben einen weissen Rauch; mit einem Zusatze von schwarzem Fluss (verkohltem Weinstein) erhitzt, geben sie Metallkugeln, welche dann für sich erhitzt das oben beschriebene Verhalten des metallischen Antimons zeigen. Der Brechweinstein giebt auch ohne Zusatz von schwarzem Fluss Metallkugeln. — Sie sind, mit Ausnahme des Brechweinsteins, in Wasser unlöslich, treten aber, wenn sie mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure digerirt werden, Antimonoxyd an diese ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt nun in Folge dessen gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie die wässerige Lösung des Brechweinsteins, nämlich:

1) Aetzkaliflüssigkeit bringt eine weisse Trübung hervor, welche bei weiterem Zusatze des Reagens wieder verschwindet, und fügt man nun von einer Höllensteinlösung hinzu, so entsteht ein tief schwarzer Niederschlag von Silberoxydul, das in Salmiakgeist nicht löslich ist. — Goldchloridlösung der alkalischen Mischung zugesetzt, veranlasst ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der sich beim Erhitzen des Gemisches nicht verändert.

2) Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit orangeroth oder ruft auch bald einen orangerothen Niederschlag hervor, wenn überschüssige Säure vorhanden oder nachträglich zugesetzt wird. Dieser Niederschlag ist für Antimon besonders charakteristisch, da kein anderes Metall unter ähnlichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff mit ähnlicher Farbe niedergeschlagen wird. Der Niederschlag, hydratisches Schwefelantimon, ist in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und ebenso von zweifach-kohlensaurem Natron fast unlöslich, wenig löslich in Aetzammoniak, sehr löslich dagegen in Schwefelammonium, ätzenden fixen Alkalien (unter Ueberführung in sauerstoffantimonigsaures Alkali und sulfantimonigsaures Sulfuret) und wird durch Chlorwas-

serstoffsäure in der Wärme leicht zersetzt und als Chlorantimon aufgenommen (wesentlicher Unterschied vom Schwefelarsen).

Verhalten der Antimonlösung gegen Schwefelwasserstoff

Wenn die saure antimonhaltige Flüssigkeit neben Antimon noch das eine oder das andere von den Metallen enthält, welche wie letzteres durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und zwar mit dunkler Farbe, wie z. B. Kupfer, Blei, Wismuth, so wird hierdurch allerdings die Erkennung des Antimons aus der Farbe des Niederschlages unmöglich gemacht. Man muss in solchem Falle die saure Flüssigkeit zunächst mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzen, sodann Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung einleiten, wodurch Kupfer, Blei, Wismuth als in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Schwefelmetalle gefällt werden, hierauf die Mischung, sobald sie sich nach kürzerem oder längerem Stehen in dem verschlossenen Gefässe geklärt hat, filtriren und nun von Neuem sauer machen, am besten durch Salzsäure. Nun wird Antimon, wenn es nebenbei vorhanden war, mit der dem Schwefelantimonniederschlage eigenthümlichen Farbe gefällt werden.

Weitere Prüfung des Niederschlags.

Erscheint in letzterer Instanz doch ein missfarbiger Niederschlag, so dass das Antimon aus dessen Farbe doch nicht unzweifelhaft erkannt werden kann, vielleicht in Folge beigemengten Schwefelzinns oder kleiner Spuren von Schwefelquecksilber oder Schwefelgold, so muss derselbe einer noch weitern Prüfung unterworfen werden. Man lässt zu diesem Zwecke in einem Setzkölbchen absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giesst von Neuem verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf, lässt wiederum absetzen u. s. w., bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man giesst hierauf reine Salzsäure auf und kocht. Das Schwefelantimon (auch Schwefelzinn) wird aufgenommen. Man giebt ein wenig Wasser zu, filtrirt, wenn nöthig, in ein anderes Setzkölbchen oder Reagirglas ab und bringt nun einen Streifen Zinkblechs, worum ein dünnes Platinblech umgeschlagen, hinein — bei Gegenwart von Antimon färbt sich das Platin allmälig braun bis schwarz durch darauf sich ablagerndes metallisches Antimon. Man giesst nach längerer Zeit ab, nimmt das Platinblech heraus, spült es nach Entfernung des rückständigen Zinks mit Wasser ab, bringt es dann in das gereinigte Kölbchen zurück, übergiesst mit Salzsäure und erwärmt gelinde — etwa vorhandenes Zinn löst

Verhalten der Antimonlösung gegen Reagentien

sich auf und kann in der abgegossenen salzsauren Flüssigkeit durch eine Quecksilberchloridlösung, welche davon weiss getrübt wird, erkannt werden. Man befreiet dann das Platinblech von der anhängenden Salzsäure durch Uebergiessen mit Wasser, bringt es in das Reagirglas zurück, giebt reines Wasser und einen Tropfen Iodtinctur zu (oder giesst geradewegs Iodwasser auf) und erwärmt, bis das Platin wieder vollkommen blank und die Flüssigkeit farblos geworden. Reicht ein Tropfen Iodtinctur hierzu nicht aus, so giebt man noch einen zweiten oder dritten hinzu. Man giesst die farblose Flüssigkeit vom Platin ab und versetzt mit Schwefelwasserstoffwasser — nun zeigt sich der charakteristisch gefärbte Schwefelantimonniederschlag.

Mit Cyankalium erhitzt, wird Schwefelantimon wohl reducirt, liefert aber kein metallisches Sublimat, es sei denn, dass es Schwefelarsen eingemengt enthalte, da Antimon zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur erfordert, als hier erreicht werden kann.

3) Chlorwasserstoffsäure, Zink und Platin. Chlorwasserstoffsäure allein veranlasst in einer Brechweinsteinlösung oder überhaupt in einer weinsauren Lösung von Antimonoxyd entweder keine oder nur eine vorübergehende Trübung. Wird ein Streifen Zinkblechs in die salzsaure Mischung gelegt, so scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab, welches von Salzsäure auch in der Wärme nicht aufgenommen wird (gleichzeitig wird aber auch antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt vgl. 4).

(Eine Zinnlösung giebt unter ähnlichen Verhältnissen einen weissgrauen schwammigen Niederschlag von metallischem Zinn, welches bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure in der Wärme zu Zinnchlorür sich löst, dessen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser tief kaffeebraun gefällt wird und in Aetzsublimatlösung einen weissen Niederschlag [Quecksilberchlorür oder Calomel] veranlasst.)

Wird in obigem Versuche anstatt des einfachen Zinkstreifens ein solcher genommen, welchen man vorher mit einem dünnen Platinblech umhüllt hat, so zeigt sich die im Vorhergehenden (S. 115) bereits erwähnte Erscheinung. Das reducirte Antimon schlägt sich auf das Platin nieder und bildet darauf einen fest haftenden braunen, braunschwarzen

bis schwarzen (je nach der vorhandenen Menge) Ueberzug, der durch Salzsäure nicht hinweggenommen wird (Fresenius), wohl aber, wenn man das Platin mit Iodwasser erwärmt. Letztere Lösung wird nun durch Schwefelwasserstoff bald oder nach einiger Zeit orangeroth gefällt.

Verhalten der Antimonlösung gegen Reagentien

(Zinnlösung verhält sich unter gleichen Verhältnissen ähnlich; der Ueberzug auf dem Platin ist aber nicht braun oder schwarz, sondern mattgrau, haftet wenig fest und wird durch Salzsäure beim Erwärmen leicht hinweggenommen. Die Lösung verhält sich gegen Schwefelwasserstoff und Aetzsublimatlösung, wie oben angegeben. – Aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von arseniger Säure schlägt sich kein Arsen auf das Platin nieder, wenn dieses mit Zink in Berührung hineingelegt wird, sondern es legt sich das Arsen entweder fest an das Zink an, oder es schwimmt als schwarze Flocken in der Flüssigkeit, und es wird dadurch die eigenthümliche Reaction des Antimons nicht verhindert, wenn dieses gleichzeitig mit Arsen vorhanden ist [Fresenius]. Dass ausserdem gleichzeitig arsen- und antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt wird, ist selbstverständlich.)

4) Verdünnte Schwefelsäure und Zink. Wird die weinsaure Lösung von Antimonoxyd in die Flasche *A* des S. 86 Fig. 24 dargestellten Apparats, worin verdünnte Schwefelsäure und reines Zink enthalten sind, welcher daher bereits mit Wasserstoffgas angefüllt ist, durch die Trichterröhre eingebracht, so tritt alsbald Antimonwasserstoffgas auf, welches sich dem übrigen Wasserstoffgase beimengt und diesem besondere Eigenthümlichkeiten ertheilt, welche es vorher nicht besass.

Das entzündete Gas zeigt eine bläulichgrün gefärbte Flamme, und es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, welches in einem darüber gehaltenen gläsernen Schornsteine (S. 71 Fig. 16) aufgefangen werden kann.

Drückt man das Flämmchen mit einer Porcellanplatte oder dem Deckel eines Porcellantiegels (S. 87 Fig. 25) herab, so setzt sich metallisches Antimon auf letzteren ab in Gestalt eines schwarzen Anflugs, ähnlich dem durch Arsen unter gleichen Verhältnissen hervorgebrachten Flecken, doch davon durch anderweitige Reactionen unterschieden, nämlich: Betupft man Antimonflecken mit reiner Salpetersäure und erwärmt gelinde, indem man gleichzeitig

Erkennung antimonhaltigen Wasserstoffgases.

darüber hinbläst, so wird das Antimon oxydirt und der Flecken verschwindet; betupft man nachträglich die Stelle mit einer verdünnten ammoniakalischen Höllensteinlösung, so zeigt sich entweder keine Reaction, oder es tritt eine schwarze Färbung ein. — Benetzt man Antimonflecken mit Schwefelammonium und lässt dann bei gelinder Wärme eintrocknen, so bleibt an der Stelle des schwarzen ein orangerother Flecken, welcher mit Salzsäure übergossen bei gelindem Erwärmen sehr rasch verschwindet. — Uebergiesst man Antimonflecken mit einer concentrirten alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron, so erleiden sie hierdurch keine Veränderung, ausser nach längerer Zeit.

Wird, wie in derselben Figur dargestellt, während des Durchströmens des Gases die Röhre *c* durch eine untergesetzte Lampe zum Glühen gebracht, so nimmt die bläulichgrüne Färbung der Flamme ab, und es entsteht zu beiden Seiten der erhitzten Stelle und zwar ganz nahe daran ein glänzender Metallspiegel von reducirtem Antimon. Wird die Gasflamme ausgelöscht, die Erhitzung aber unterhalten, so wird an dem heraustretenden Gase kein Geruch wahrgenommen und ebenso auch nicht, wenn man nach beendetem Versuche den eingelegten Glasstab herausnimmt und die beschlagene Stelle erhitzt, es sei denn, dass gleichzeitig mit dem Antimon auch Arsen vorhanden sei. — Das metallische Sublimat kann in ähnlicher Weise, wie S. 87 vom arsenikalischen Sublimat angegeben, mittelst verdünnten Bromwassers in Lösung übergeführt, und diese dann mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft werden.

Nicht minder deutlich wird es sich ergeben, ob beide Metalle, Antimon und Arsen, anwesend sind, oder nur das erstere, wenn man nach beendetem Versuche die Höllensteinlösung und den darin durch das einströmende Gas bewirkten Niederschlag nach der von A. W. Hofmann angegebenen Weise prüft. Antimonwasserstoff hat sich mit dem Silbersalze zu Antimonsilber umgesetzt und alles Antimon ist in solchem Verbindungszustande im Niederschlag enthalten; der Arsenwasserstoff dagegen, wenn solcher aufgetreten war, ist auf Kosten des Silberoxyds zu Wasser und arseniger Säure oxydirt worden, und letztere ist nebst freier Salpetersäure und dem überschüssigen Silbersalze in der Flüssigzurückgeblieben, während metallisches Silber abgeschieden wurde. Man giesst nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit letztere ab und fügt verdünnten Salmiakgeist tropfenweise hinzu — bei Ge-

genwart von arseniger Säure entsteht eine gelbe Trübung; oder man fällt mit Salzsäure das rückständige Silber aus, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff — bei Gegenwart von arseniger Säure wird gelbes Schwefelarsen abgeschieden. Hat sich nun bei diesen Prüfungen wirklich Arsen als anwesend ergeben, so geht man, um nun auch die gleichzeitige Anwesenheit von Antimon zu constatiren, zur Prüfung des schwarzen Bodensatzes über. Derselbe wird wiederholt zunächst mit Wasser, um alle arsenige Säure zu entfernen, darauf mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure ausgekocht, wodurch das Antimon allein gelöst wird. Diese letztere vom Silber abgegossene oder abfiltrirte Lösung giebt nun mit Schwefelwasserstoff den charakteristischen orangerothen Niederschlag, vorausgesetzt, dass Antimon in dem schwarzen Bodensatz enthalten war. Erkennung von Antimon neben Arsen.

§ 51. Die sogenannte flüssige Spiessglanzbutter *(Butyrum Antimonii liquidum, Liquor Stibii chlorati, Stibium chloratum solutum)* ist eine Auflösung von festem antimonigen Chlorid (auch Antimonchlorür genannt) in wässeriger Salzsäure und stellt eine klare farblose oder mehr oder weniger gelblich gefärbte schwere Flüssigkeit dar von stark ätzendem Geruche und ätzender Wirkung auf organisches Gewebe. Sie wird zuweilen medicinisch als Aetzmittel angewandt, und in der Technik zum Brüniren von Eisenwerk, namentlich Gewehrläufen, benutzt, um es vor dem Roste zu schützen. Spiessglanzbutter.

In Wasser getröpfelt, veranlasst die flüssige Spiessglanzbutter sogleich eine reichliche weisse Trübung, welche beim Zusatze sowohl von Aetzkaliflüssigkeit als auch von Weinsäurelösung wieder verschwindet, und beide Lösungen zeigen nun die im § 50 unter 1 und 2 beschriebenen charakteristischen Reactionen.

Ausmittelung von Antimon in organischen Gemengen.

§ 52. Soll Antimon in organischen Gemengen, Getränken, Speisen, Magencontenten, aufgesucht und dabei auch Rücksicht auf etwaige andere metallische Gifte genommen werden, so wird man hierzu am zweckmässigsten folgendermaassen verfahren.

Aufsuchung von Antimon in organischen Gemengen.

Ist das Prüfungsobject eine wenig consistente Flüssigkeit (Wein, Bier, Theeaufguss), so lässt man dieselbe oder einen Theil davon zunächst in einer Porcellanschaale im Wasserbade bis auf den dritten oder vierten Theil verdunsten, nimmt den Rest mit der 4—6fachen Menge officineller reiner Salzsäure auf und giebt die Mischung in den kleinern oder grössern Destillirkolben des Apparats, S. 104 Fig. 28 oder S. 92 Fig. 27, je nach der Quantität des zur Untersuchung zu verwendenden Gegenstandes. Ist aber das Prüfungsobject an und für sich schon consistent, so ist eine vorgängige Concentration natürlicher Weise nicht nothwendig, und es kann unmittelbar in den Kolben gegeben und mit dem 4—6fachen Gewicht reiner officineller Salzsäure übergossen werden. Der Kolben wird, wie a. a. O. angegeben, mit einem Recipienten, worin ein wenig Wasser enthalten, verbunden und dessen Inhalt der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterworfen. Diese wird so lange fortgesetzt, als noch wahrnehmbar Flüssiges übergeht, dabei jedoch nicht unterlassen, das verdampfte Wasser des Chlorcalciumbades von Zeit zu Zeit durch heisses zu ersetzen, und auch dafür zu sorgen, den Recipienten niedrig genug zu halten, damit das Abflussrohr in die überdestillirte Flüssigkeit nicht eintauche. Nach beendeter Destillation wird der Apparat auseinandergenommen und zunächst das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser geprüft — eine gelbe Trübung würde auf Arsen, eine mehr orange oder orangerothe auf Antimon deuten. Doch dürfte auch bei Vorhandensein von Antimonoxyd in dem Prüfungsobjecte letzteres je kaum in dem Destillate sich vorfinden, da, wie ich mehrfach mich überzeugt habe, unter den gegebenen Verhältnissen und bei einer 110—120° C. nicht übersteigenden Temperatur Antimonchlorür auch spurweise nicht überdestillirt. Der Rückstand im Destillirkolben wird hierauf mit Wasser aufgenommen und filtrirt, was nach solchem vorangegangenen anhaltenden Kochen mit Salzsäure sehr leicht von statten geht. Von dem Filtrate können nun, wenn die Quantität es zulässt, aliquote Theile mit Zink und Platin (S. 116) und mit Zink allein im Marsh'schen Apparate (S. 86) geprüft werden. Der grössere Theil wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, der entstandene Niederschlag absetzen gelassen, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit von Neuem mit Wasser, dem etwas Schwe-

felwasserstoffwasser zugefügt, übergossen, abermals absetzen gelassen u. s. w., bis derselbe hinreichend ausgesüsst ist. Man spült den in solcher Weise wohl ausgewaschenen Niederschlag mit etwas Wasser in einen kleinen Setzkolben ein, giebt ein wenig Aetzkalilösung hinzu, sättigt abermals vollständig mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt, spült Kölbchen und Filter (Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, wenn das eine oder das andere vorhanden, bleiben darin zurück) mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Der hierbei entstehende Niederschlag wird nun die charakteristische Farbe des Antimonniederschlags darbieten, kann aber nöthigenfalls noch näher, wie § 50 Nr. 2 S. 115 angegeben, geprüft werden. Aufsuchung von Antimon in organischen Gemengen.

Wenn der speciell auf Antimon zu prüfende Gegenstand eine wenig schleimige, leicht filtrirbare Flüssigkeit ist, dabei auch von Arsen abzusehen, so kann man wohl die Destillation mit Salzsäure unterlassen, das mit Salzsäure angesäuerte und nachträglich filtrirte Prüfungsobject unmittelbar mit Schwefelwasserstoffgas behandeln und mit dem hierbei entstandenen Niederschlage, genau wie im Vorhergehenden beschrieben worden, verfahren. Die Prüfung im Marsh'schen Apparate wird aber jedenfalls am zweckmässigsten mit der nach anhaltender Behandlung mit einem Uebermaasse von Salzsäure in der Siedehitze und nachheriger Aufnahme mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit ausgeführt. Man hat dann ein lästiges Aufschäumen nicht zu befürchten. Oder, wenn auch von andern Metallen abgesehen wird, man löst den unmittelbar bei der ersten Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas erhaltenen missfarbigen Niederschlag in heisser Salzsäure auf, verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser, verwendet einen Theil davon zu dem Versuche mit Zink und Platin, und trägt das Uebrige in den bereits in Thätigkeit befindlichen, Wasserstoffgas entwickelnden Apparat ein.

3. Bleiische Gifte.

§ 53. Sowohl das metallische Blei selbst, als auch sehr viele von seinen Verbindungen werden in Künsten und Gewerben vielfach benutzt, sind daher im Handel und Wandel sehr verbreitet und geben nicht selten zu Gesundheitsbe-

schädigungen, demnächst auch zu gerichtlich-chemischen Nachforschungen Veranlassung.

Bleimetall. Das metallische Blei ist, wenn es rein vorliegt, an seinen besondern charakteristischen Eigenthümlichkeiten leicht als solches zu erkennen. Es besitzt ein hohes spec. Gew. (11,4), ist leicht schneidbar, sogar mit dem Nagel ritzbar, erscheint auf dem frischen Schnitte starkglänzend, von grauer Farbe und bewirkt auf Papier gerieben einen grauen Strich. Erhitzt, schmilzt es leicht (325° C.); geschieht die Erhitzung mit der Löthrohrflamme auf der Kohle, so verdampft es dabei ziemlich leicht, wobei die Kohle um die Probe herum sich mit einem Beschlage bedeckt, welcher in der Wärme dunkelcitrongelb, nach dem Erkalten schwefelgelb erscheint. — Eine Probe von dem geschabten Metalle in einem Reagircylinder mit offic. Salpetersäure übergossen und erwärmt, wird unter Auftreten von gelben Dämpfen schnell oxydirt und aufgelöst. Die Lösung ist farblos, wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt, ebenso auch durch verdünnte Aetzkalilösung, doch verschwindet letztere Trübung durch allmälig weiteren Zusatz des Fällungsmittels. Auch der schwefelsaure Niederschlag wird durch verdünnte Aetzkalilösung aufgenommen; die alkalische Lösung wird, wie die saure, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

Bleilegirungen. Das metallische Blei kommt im Handel in verschiedenem Zustande der Reinheit vor, worauf sich auch die verschiedenen Bezeichnungen: Werkblei, Frischblei, Weichblei, Kaufblei beziehen. Die fremden Einmengungen sind aber verhältnissmässig so geringfügig, dass dadurch die im Vorhergehenden beschriebenen charakteristischen Reactionen nicht wesentlich verändert oder beeinträchtigt werden. Doch werden auch in Gewerben verschiedene Mischungen (Legirungen) von Blei mit grösseren Mengen anderer Metalle benutzt, so z. B. die sogenannte Lothe (wesentlich aus Blei und Zinn), das Letternmetall (wesentlich aus Blei und Antimon), das Schrotmetall (aus Blei und wenig Arsen), das leichtflüssige Metall (Blei, Zinn, Wismuth und wohl auch Cadmium und Quecksilber enthaltend). In allen diesen bleiischen Legirungen kann das Blei leicht erkannt werden, indem man etwas in Form von Abschnitzel oder Feiligt in einem Becherglase mit

der 4—5fachen Menge officineller Salpetersäure erwärmt, die Mischung im Wasserbade fast eintrocknen lässt, den Rückstand hierauf mit Wasser auskocht und die filtrirte Abkochung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt — bei Anwesenheit von Blei entsteht ein weisser Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd), welcher in einem tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen werden kann. Der Niederschlag charakterisirt sich als schwefelsaures Bleioxyd durch seine Löslichkeit in verdünnter erwärmter Kalilauge zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium schwarz gefällt wird (Schwefelblei).

Bleigeräthe.

Metallisches Blei wird häufig zur Herstellung von Gefässen und Röhren benutzt, welche nicht selten zur Aufnahme und Leitung von Wasser und auch anderen Flüssigkeiten benutzt werden. Wenn diese Flüssigkeiten solche sind, welche als Getränke oder zur Würze von Speisen (z. B. Essig) dienen, so ist dieser Gebrauch gefährlich und verwerflich. Das Blei gehört zu den leicht oxydirbaren Metallen, und das Bleioxyd wird von säuerlichen, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten mehr oder weniger leicht aufgenommen, geht somit in jene Flüssigkeiten über und kann zu chronischen Bleivergiftungen Anlass geben. Sogar reines Wasser befördert bei Luftzutritt die Oxydation des Bleies und nimmt Bleioxydhydrat auf, obwohl es allerdings andererseits feststeht, dass Quellwasser von gewisser Beschaffenheit durch bleierne Röhren ungefährdet geleitet werden kann. Immerhin ist aber doch dabei grosse Vorsicht und zuweilige Untersuchung des betreffenden Wassers geboten; bei säuerlich reagirenden Getränken (Bier, Wein) dagegen ist die Benutzung metallischen Bleies durchaus unzulässig, nicht minder die Verwendung von Bleifolie zum Einhüllen von Nahrungsmitteln (z. B. Chokolade, Conditor- und Fleischwaare) und andern in das Innere des Körpers gelangenden Gegenständen (z. B. Schnupftabak, Pomade). — Höchst verwerflich aber und strafbar ist die in früherer Zeit vorgekommene Anwendung von Streifen metallischen Bleies zum Verbessern der Weine und Speiseöle. In Folge eines fehlerhaften Gährungsprocesses kann nämlich der Wein zuweilen eine grössere Quantität Essigsäure enthalten, als dem Wohlgeschmacke desselben zuträglich ist; dies suchte man nun dadurch zu verbessern,

Blei und Wein.

dass man Bleistreifen in den Wein legte und darin längere Zeit verweilen liess. Das Blei oxydirte sich auf Kosten der in der Flüssigkeit enthaltenen Luft, das Bleioxyd wurde von der Essigsäure aufgenommen, diese dadurch neutralisirt und an deren Stelle ein süsses Salz (Bleizucker) erzeugt. Dadurch war allerdings der Uebelstand einigermaassen beseitigt, aber ein anderer noch weit schlimmerer eingetreten, der Wein war nun vergiftet. Aehnlich verhält es sich mit dem Oele. Das Blei hat die Eigenschaft, die Klärung und Entfärbung des Baumöls in ausgezeichnetem Grade zu befördern, wenn ein Streifen desselben in ein mit Oel angefülltes Gefäss getaucht und letzteres an einem mässig warmen Orte eine Zeitlang hingestellt wird. Gleichzeitig wird aber auch das Oel bleihaltig, daher als Speiseöl durchaus unbrauchbar.

Blei und Wasser.

Soll Wasser auf etwaigen Bleigehalt geprüft werden, so wird mindestens ein Pfund und darüber von dem fraglichen Wasser unfiltrirt in einer verhältnissmässig nicht grossen Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur durch allmäliges Nachgiessen, nach jedesmaligem starken Schütteln, im Wasserbade bis zur Trockene verdunstet, darauf in die trockene Schaale etwas gutes klares Schwefelwasserstoffwasser gegossen und umgeschwenkt, so dass das Innere der Schaale allseitig befeuchtet wird — ändert sich hierbei die Farbe des Absatzes nicht, so ist kein Blei gegenwärtig, zeigt sich aber mehr oder weniger eine grauschwärzliche Färbung, so ist wahrscheinlich Blei vorhanden. Um dies nun unzweifelhaft zu constatiren, wird die Schaale gereinigt und von Neuem eine gleiche oder grössere Menge desselben Wassers darin ebenfalls bis zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand wird hierauf mit stark verdünnter reiner Kali- oder Natronlauge ausgekocht, in ein Becherglas abfiltrirt, Glas und Filter mit etwas reinem Wasser nachgespült und in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen — bei Vorhandengewesensein einer Bleiverbindung ist diese von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen worden, und Schwefelwasserstoffgas ruft in dem Filtrate eine Fällung von schwarzem Schwefelblei hervor.

Blei und Oel.

Bleioxydhaltiges Oel giebt beim Schütteln mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers eine missfarbige, d. h. mehr oder weniger grauschwärzliche Emulsion. Behufs näherer Untersuchung wird in solchem Falle eine bestimmte Menge des

Oels mit einem gleichen Gewichte Wasser, dem der vierte Theil officineller Salzsäure zugesetzt worden, in einem Digerirkolben oder sonstigen passenden Gefässe vermischt, bei der Temperatur des kochenden Wassers unter öfterem Umschütteln eine Zeitlang digerirt, das Gemisch dann zum Erkalten und Klären ruhig hingestellt, darauf die saure wässerige Flüssigkeit von dem aufschwimmenden Oele auf eine zweckmässige Weise getrennt und letzteres noch einmal mit Wasser ausgesüsst. In die saure Flüssigkeit lässt man nun Schwefelwasserstoffgas einströmen, lässt den schwarzen Niederschlag, wenn nämlich solcher entsteht, absetzen, sammelt schliesslich denselben in einem Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet. Es ist nun leicht, den schwarzen Körper als Schwefelblei zu constatiren. — Wird es in einem Becherglase mit officineller Salpetersäure (von 25 % Säuregehalt) übergossen, in mässiger Wärme eintrocknen gelassen, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt, so zeigt das Filtrat die S. 122 beschriebene Reaction.

Gewerblich angewandte Bleipräparate.

§ 54. Zu den gewerblich angewandten Bleipräparaten sind wesentlich zu rechnen die mit den Namen Massicot, Bleiglätte (auch Silberglätte, *Lithargyrum*), Mennige bezeichneten Bleioxyde, ferner gewisse in Wasser lösliche (Bleizucker oder essigsaures Bleioxyd, Bleisalpeter oder salpetersaures Bleioxyd) und in Wasser unlösliche Bleioxydsalze, welche letztere entweder unmittelbar als Anstreichfarben (Bleiweiss oder, wenn ächt, kohlensaures Bleioxyd) oder als Zusatz zu solchen benutzt werden (die verschiedenen unter den Namen Chromgelb, Chromorange, Chromroth bekannten Verbindungen von Bleioxyd mit Chromsäure, und ebenso das durch Vermischen von Chromgelb mit Berlinerblau dargestellte Chromgrün, ferner das basische Chlorblei oder Casslergelb und das antimonsaure Bleioxyd oder Neapelgelb).

Die Bleioxyde (Massicot, Bleiglätte, Mennige) sind leicht erkenntlich an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre — sie schmelzen und liefern, wenn das Geschmolzene mit der glühenden Unterlage in Berührung kommt, Metallkugeln, welche nach dem Erkalten leicht schneidbar sind, — und gegen officinelle Salpetersäure — sie werden ganz oder theilweise gelöst (Mennige hinterlässt einen braunen Rückstand). Die nachträglich mit Wasser

verdünnte und filtrirte Mischung zeigt Reagentien gegenüber ganz das oben (S. 122) beschriebene Verhalten der durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Blei gewonnenen Flüssigkeit. — Aehnlich verhalten sich Casslergelb und Neapelgelb, doch giebt letzteres ein mehr oder weniger hartes Metallkorn (Antimon-Blei).

Bleiglasur. Bleioxyd ist mehrentheils ein Bestandtheil der zum Glasiren der geringeren Thongeschirre benutzten Mischung (Bleiglätte und Quarzsand). Der Gebrauch solcher Geschirre mit Bleiglasur zur Bereitung und Aufnahme von Speisen ist ungefährlich, wenn die Mischung in richtigem Verhältnisse bereitet, das Auftragen und Brennen gut ausgeführt worden. Diese Bedingungen werden aber von den Töpfern nicht immer eingehalten, und nicht selten werden Geschirre solcher Gattung in den Handel gebracht, deren Glasur der Einwirkung der salzigen, sauren und fettigen Gemengtheile der damit in Berührung kommenden Speisen nicht hinreichend widersteht und Bleioxyd an diese abgiebt. Es unterliegen daher auch diese Geschirre einer zeitweiligen polizeilichen Controle. Die Prüfung geschieht folgendermaassen: das Gefäss wird zunächst mit Wasser und einem Lappen im Innern gut abgerieben und gereinigt, nochmals mit reinem Wasser ausgespült, darauf zu $^1/_4$—$^1/_3$ mit einer aus 2 Th. Kochsalz, 8 Th. farblosem Essig (durch Mischen von 1 Th. concentrirtem Essig mit 5 Th. Wasser bereitet) und 60 Th. Wasser bereiteten Mischung gefüllt, dann mit einem Porcellanteller lose bedeckt einer der Siedehitze nahen Temperatur so lange ausgesetzt, bis ungefähr $^1/_4$ der Flüssigkeit verdampft ist. Man lässt dann erkalten, giesst in ein Glasgefäss (Becherglas, Setzkolben) ab und fügt etwa ein gleiches Volum klares gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu — bei Abwesenheit von Blei zeigt sich keinerlei Färbung, gegenfalls tritt eine mehr oder weniger deutliche Bräunung und mit der Zeit wohl auch ein schwarzer Niederschlag ein. Wenn letztere Reaction eingetreten, so wird das Gefäss abermals in der oben erwähnten Weise gereinigt und dann nochmals in gleicher Weise geprüft — tritt die Reaction abermals ein, so ist die Glasur durch und durch schlecht beschaffen und das Gefäss ist zur Aufnahme von Nahrungsmitteln untauglich. Bleibt aber die Reaction aus, so war nur der oberflächliche Ueberzug von schlechter Beschaffenheit und ist bei der ersten Behandlung beseitigt worden.

Das Bleiweiss ist ein weisses und, wie alle Bleipräparate, giftiges Pulver, welches durch Einwirkung von Essigsäure auf Bleioxyd gewonnen wird. Es kommt in Form von Stangen, Kegeln, Würfeln, Tafeln, Blättchen, Schuppen, Pulver, Teig und Flüssigkeit in den Handel. Es ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure, Essigsäure und Kalilauge löslich. Die Lösungen verhalten sich Reagentien gegenüber wie die Lösungen des Bleioxyds.

parate, specifisch schweres zusammenballendes Pulver, wird beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz; eine Probe davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, wird zunächst gelb, schmilzt dann und giebt Metallkugeln, welche nach dem Erkalten schneidbar sind. In einem Reagircylinder mit officineller Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, wird es unter Brausen, wenn frei von Bleivitriol und Schwerspath, vollständig gelöst und die nachträglich mit Wasser verdünnte und, wenn nöthig, filtrirte Flüssigkeit verhält sich Reagentien gegenüber, wie S. 122 angegeben. Kohlensaures,

Bleizucker ist ein weisses krystallinisches Salz, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, schmilzt, auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, leicht, giebt entzündliche Dämpfe aus und zuletzt auch Metallkugeln, welche nach dem Erkalten schneidbar sind; wird von Wasser leicht gelöst zu einer wasserklaren oder mehrentheils weisslich trüben Flüssigkeit, welche nach der Filtration gegen Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und Aetzkaliflüssigkeit, wie S. 122 angegeben, sich verhält. Wird etwas davon in einem Schälchen oder Kelchglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird sogleich ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrgenommen. essigsaures,

Bleisalpeter bildet weisse, specifisch schwere Krystalle, welche beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz werden, beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre zerstieben, wenn vorher zerrieben unter Ausgabe von gelben Dämpfen (dies geschieht auch beim Erhitzen in einem trocknen Reagircylinder) und Funkensprühen schmelzen und Metallkugeln liefern, welche nach dem Erkalten schneidbar sind. Giebt mit Wasser eine Lösung, welche Reagentien gegenüber sich wie S. 122 angegeben verhält. salpetersaures und

Die bleiischen gelben und rothen Chromfarben für sich allein auf der Kohle erhitzt, werden weniger leicht reducirt, wohl aber nach vorgängigem Zusatze von trockenem kohlensauren Natron. In in einem Reagircylinder erwärmte officinelle Salpetersäure eingetragen, werden sie, wenn rein, vollständig, mehrentheils aber nur unvollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche, nachträglich mit wenig Wasser verdünnt und, wenn nöthig, filtrirt, gelb gefärbt er- chromsaures Bleioxyd.

Erkennung bleiischer Farben.

scheint; ebenso auch durch verdünnte Kalilauge. Beide Lösungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt, und die nach Anwendung von Schwefelwasserstoff in Ueberschuss abfiltrirte Flüssigkeit erscheint nun bläulichgrün gefärbt, in Folge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Diese für chromsäurehaltige gelbe, orange und rothe Präparate charakteristische Reaction tritt auch sogleich ein, wenn der betreffende Gegenstand mit Salzsäure übergossen und unter tropfenweisem Zusatze von Weingeist erwärmt wird. Wird dann eine grössere Menge höchstrectificirten Weingeistes zugefügt, der weisse Bodensatz in einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, dann, nachdem das Filter durchstochen worden, in einen kleinen Setzkolben eingespült und mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so geht derselbe ganz oder theilweise (bei Anwesenheit von Schwerspath) in Lösung über, und die filtrirte alkalische Flüssigkeit wird nun durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

Wenn die letztere Reaction nicht eintritt, so hat man es sicherlich mit keiner bleiischen Chromfarbe zu thun. Es kann chromsaurer Baryt, oder auch chromsaures Wismuth oder Quecksilber sein. Im ersten Falle wird die grüne weingeistige Flüssigkeit zwar nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch verdünnte Schwefelsäure gefällt (da hinreichend Chlorbaryum in die weingeistige Flüssigkeit übergegangen ist, um eine Reaction zu bewirken); im zweiten Falle erleidet die weingeistige Flüssigkeit eine schwarze Fällung, wenn eine Probe davon mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird, und wird der übrige Theil der weingeistigen Flüssigkeit in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und dann viel Wasser hinzugefügt, so fällt bei Anwesenheit von Wismuth basisches Chlorwismuth nieder, wo nicht, so kann die ungetrübt gebliebene Flüssigkeit Quecksilberchlorid enthalten und ein hineingetauchtes Kupferblech wird amalgamirt.

Prüfung von mit Bleifarben bemalten Gegenständen.

Ist der fragliche Körper nicht die reine Malerfarbe, sondern ein gefärbter oder bemalter Gegenstand, oder auch eine Tuschfarbe mit organischen Einmengungen, so prüft man zunächst, ob der Gegenstand beim Betupfen mit Schwefelammoniumflüssigkeit sich schwärzt, und ist dies der Fall, so übergiesst man Abschnitzel oder Abschabsel davon in einem Setzkölbchen mit offic. Salzsäure,

welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, digerirt eine Zeitlang in der Wärme, filtrirt dann die saure Flüssigkeit ab, spült Kölbchen und Filter mit Wasser ab und lässt in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen. Man lässt den hierdurch bewirkten schwarzen Niederschlag absetzen, giesst die überstehende grüne Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, lässt trocken werden und überzeugt sich dann durch nähere Prüfung, dass derselbe Schwefelblei ist. Oder man übergiesst das Prüfungsobject in einer kleinen Platinschaale mit einer Mischung aus 1 Th. offic. Salpetersäure und 2 Th. reiner conc. Schwefelsäure und erhitzt im Freien, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen. Man lässt erkalten, übergiesst den Rückstand vorsichtig mit Wasser, spült in ein Becherglas oder einen Setzkolben ein, fügt noch mehr Wasser zu, lässt absetzen, giesst ab, übergiesst von Neuem mit Wasser u. s. f., bis das Abfliessende kaum noch sauer reagirt, und kocht endlich den Rückstand mit verdünnter Kalilauge aus. Die nachträglich mit mehr Wasser verdünnte und dann filtrirte alkalische Flüssigkeit wird schliesslich mit Schwefelammonium versetzt — bei Gegenwart von Blei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

Ermittelung von Blei in Malerfarben.

Das bleiische Chromgrün, ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau, wird als solches am schnellsten erkannt an dem Verhalten beim Uebergiessen und gelindem Erwärmen mit verdünnter Aetzkalilösung — die Farbe geht in eine rostfarbene über und das nachträglich mit mehr Wasser verdünnte und filtrirte Gemisch giebt ein gelb gefärbtes Filtrat, worin, bei Anwesenheit von Blei, Schwefelwasserstoff oder auch Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei veranlasst; wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und dann mit Eisenoxydlösung geprüft, so entsteht ein blauer Niederschlag.

Ist das Prüfungsobject ein bemalter oder bedruckter Gegenstand, so verfährt man in gleicher Weise. Man digerirt Abschnitzel oder Abschabsel davon mit stark verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme, filtrirt, prüft das Filtrat mit Schwefelammonium, und die von Neuem filtrirte Flüssigkeit nach Ansäuerung mit Salzsäure mit Eisenoxydlösung.

Wenn die alkalische Flüssigkeit durch Schwefelwasser-

stoff nicht gefällt wird, so enthält das Farbematerial kein Blei, und es ist der gelbe Gemengtheil wahrscheinlich chromsaurer Baryt.

Ermittelung von Blei in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Bleigehalt.

§ 55. Ist das Prüfungsobject eine Flüssigkeit (Bier, Wein, Essig) und die Prüfung speciell auf Blei gerichtet, so wägt man eine bestimmte Menge davon in einem Setzkolben ab, fügt ein wenig Salz- oder Salpetersäure zu, leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, verschliesst dann den Kolben lose mit Papier und stellt durch 12—24 Stunden bei Seite. Hat sich nun während dieser Zeit ein Bodensatz gebildet, so giesst man die Flüssigkeit so gut wie möglich davon ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus, d. h. bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt, lässt trocken werden, bestimmt erforderlichen Falls das Gewicht und stellt dann durch eine nähere Prüfung dessen Natur als Schwefelblei fest.

Ist das Prüfungsobject consistent (z. B. Mehl, Brot, Schnupftabak, Eingeweidetheile) und soll, bei Abwesenheit von Blei, die Untersuchung auch auf Metallgifte anderer Art gerichtet sein, so verfahre man damit zunächst ganz in derselben Weise wie bei der Prüfung auf arsenige Säure durch Ueberführung in Chlorarsen (§ 39, 7 S. 84). Das Destillat wird zur Prüfung auf Arsen verwandt. Der Rückstand im Kolben wird mit heissem Wasser aufgenommen, in einem Setzkolben abfiltrirt, Kolben und Filter mit Wasser nachgespült und letzteres so lange ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt. Die gesammten vereinigten Filtrate werden dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und durch 12—24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit vom Bodensatze klar abgegossen, letzterer wird in einem Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgesüsst, darauf aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas oder eine kleine Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur eingespült. Man lässt wiederum absetzen, giesst das überstehende Wasser, so gut es angeht, ab, über-

giesst dann mit officineller reiner Salpetersäure und lässt in gelinder Wärme eintrocknen. Man kocht den Rückstand mit wenig Wasser aus, lässt absetzen, giesst in ein Filter ab und spült mit etwas Wasser nach (ist in dem Schälchen etwas schwarzes zurückgeblieben, so wiederholt man das Uebergiessen mit offic. Salpetersäure und nachträgliches Eintrocknen in gelinder Wärme noch 1—2mal). Die in einem Becherglase vereinigten Filtrate werden, wenn nöthig, durch Verdunsten etwas concentrirt, darauf verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt — entsteht hierbei eine weisse Trübung und allmälig auch ein weisser Niederschlag, so kann dieser nichts anderes sein, als schwefelsaures Bleioxyd. Bei negativem Ausfalle des Versuches kann die ohne Erfolg mit Schwefelsäure geprüfte Flüssigkeit mit Salmiakgeist auf Kupfer geprüft werden. — Das schwefelsaure Bleioxyd kann erforderlichen Falls zur quantitativen Bestimmung des Bleies benutzt werden. Es wird zu diesem Zwecke in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Wasser wiederholt ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf scharf getrocknet, gewogen und durch Division des Gewichtes mit 1,35 die entsprechende Menge Bleioxyds berechnet.

Prüfung organischer Gemenge auf Bleigehalt.

Hat der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag bei der Behandlung mit offic. Salpetersäure zwar die schwarze Farbe verloren, nichtsdestoweniger aber weder Blei- noch Kupfergehalt ergeben, so könnte derselbe Schwefelwismuth gewesen sein, und es erübrigt daher noch, den beim Auskochen des salpetersauren Rückstandes mit Wasser ungelöst gebliebenen weissen Körper auf Wismuth zu prüfen, wie in § 58 angegeben. — Ist aber der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag durch die Salpetersäure nicht zersetzt worden, sondern schwarz geblieben, so könnte derselbe wohl aus Schwefelquecksilber bestehen und muss nun nach dieser Richtung hin näher geprüft werden (vgl. § 64).

In besonderen seltenen Fällen, wo die Behandlung mit Salzsäure u. s. w. mit Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten verbunden sein würde, z. B. bei stinkenden Leichentheilen u. dgl., kann auch das § 48 S. 110 beschriebene Verfahren von Wöhler zur Aufsuchung von Arsen unter ähnlichen Verhältnissen eingeschlagen werden. Die schliesslich nach Austreibung aller Salpetersäure zurückgebliebene schwe-

felsaure Salzmasse wird vollständig in Wasser gelöst, das Ganze in einen Setzkolben von angemessener Grösse gegossen und gespült und durch längere Zeit an einem warmen Orte zum Absetzen stehen gelassen. Man giesst hierauf ab, süsst den Bodensatz durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser und Abgiessen gut aus, kocht endlich mit verdünnter Kali- oder Natronlauge aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wodurch, bei Anwesenheit von Blei, die alkalische Flüssigkeit schwarz gefällt wird.

4. Wismuthgifte.

Technische Verwendung von Wismuth.

§ 56. Wismuth findet in Künsten und Gewerben verhältnissmässig nur eine beschränkte Anwendung. Man benutzt es in metallischer Form zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen, welche eben ihres niedrigen Schmelzpunktes wegen zum Abklatschen von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypen u. s. w. sich eignen. Als Oxyd wird es als Flussmittel bei der Porcellanmalerei und auch als Zusatz zu Glasflüssen angewandt. In der Form von basisch-salpetersaurem Salze dient es als Arzneimittel und zuweilen auch als Schminke (Perlweiss).

Wismuthmetall.

Das metallische Wismuth ist leicht erkenntlich an seinen physischen Eigenschaften, nämlich: hohes specifisches Gewicht (9,7 — 9,8), röthlich-grauweisse Farbe, krystallinisches Gefüge, Sprödigkeit und leichte Pulverisirbarkeit; ferner an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt sehr leicht (264° C.), und beschlägt die Kohle mit gelbem Oxyde; endlich an dem Verhalten gegen Salpetersäure. Wird nämlich etwas von dem zerriebenen Metalle in einen Reagircylinder, worin zuvor etwas offic. Salpetersäure gegossen und gelinde erwärmt worden, eingetragen, so wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen rasch oxydirt und, bei Abwesenheit von Zinn und Antimon, vollständig aufgenommen. Wird etwas von der klaren Lösung in mässig verdünnte Schwefelsäure getröpfelt, so entsteht, bei Abwesenheit von Blei, keine Trübung, wohl aber, wenn man die Lösung in reines Wasser giesst, und noch mehr, wenn diesem Wasser vorher ein Minimum Salzsäure

zugesetzt worden (doch kann ein grosses Uebermaass an Salpetersäure beide Reactionen wohl auch verhindern); durch mehr Salzsäure wird, bei Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul, die Trübung wieder aufgehoben. Schwefelwasserstoffwasser färbt nun letztere Lösung schwarz.

Wismuthoxyd.

§ 57. Das Wismuthoxyd ist ein blassgelbes Pulver; auf der Kohle erhitzt, schmilzt es leicht, verdampft nicht, giebt auch keine farbigen Dämpfe aus. Das basische salpetersaure Wismuthoxyd ist weiss, krystallinisch, giebt beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs oder auch in einem trockenen Reagircylinder gelbe saure Dämpfe aus und schmilzt. Mit Soda gemengt und auf der etwas ausgehöhlten Kohle mittelst der innern Löthrohrflamme erhitzt, liefern beide Präparate Metallkugeln, welche nach dem Erkalten sich spröde zeigen und gegen Salpetersäure sich wie oben angegeben verhalten. Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, färben sich beide Präparate schwarz; unmittelbar in erwärmte officinelle Salpetersäure eingetragen, gehen beide leicht in Lösung über und letztere verhält sich wie die Lösung des Metalls.

Ermittelung von Wismuth in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Wismuthgehalt.

§ 58. Sollen organische Gemenge, z. B. Arzneimischungen, Speisen u. dgl., auf Wismuthgehalt untersucht werden, so kann man damit genau so verfahren, wie in § 55 S. 150 u. ff. behufs der Aufsuchung von Blei angegeben. In dem in der salzsauren oder salpetersauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erzeugten schwarzen Niederschlage ist das Wismuth, wenn es überhaupt vorhanden war, als Schwefelwismuth enthalten. Beim Eintrocknen dieses Niederschlages mit Salpetersäure und nachherige Behandlung des weissen Rückstandes mit Wasser behufs der Ausziehung etwa vorhandenen Bleies oder Kupfers bleibt Wismuth als basisch-salpetersaures Salz zurück. Man lässt das Ungelöste in der Schaale oder dem Becherglase abermals eintrocknen, übergiesst dann zunächst mit etwas officineller reiner Salzsäure, erwärmt gelinde, fügt darauf höchstrectificirten Weingeist hinzu und filtrirt in einen Setzkolben ab. Man lässt in dem

Setzkolben selbst den Weingeist abdunsten und giebt dann Wasser zu — bei Anwesenheit von Wismuth entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Chlorwismuth. Lässt man dieses absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt dann eine Auflösung von kohlensaurem Natron und etwas Milchzucker hinzu und erwärmt längere Zeit im Wasserbade unter zuweiligem Umschütteln, so färbt sich die Flüssigkeit braun und die Farbe des weissen Niederschlages geht in das Grauschwarz über, indem hierbei das Wismuthoxyd zu Metall reducirt wird. Letzteres kann dann gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen werden.

5. Kupfergifte.

Technische Verwendung des Kupfers.

§ 59. Das Kupfer erfährt in Künsten und Gewerben die mannigfaltigste Anwendung und zwar sowohl im metallischen Zustande, theils allein, theils mit anderen Metallen legirt (so z. B. mit Zink im Messing, mit Zink und Nickel im Neusilber, mit Zinn im Broncemetall, mit Silber im Bijouteriesilber und im gemünzten Silber), als auch im Zustande chemischer Verbindung mit andern nicht metallischen Körpern, so besonders mit Sauerstoff und Säuren in den Kupfersalzen, wovon manche den wesentlich färbenden Bestandtheil vieler grüner und blauer Maler- und Anstrichfarben ausmachen.

Kupfermetall.

Das metallische Kupfer ist als solches leicht zu erkennen an seiner eigenthümlichen rothen Farbe, welche es mit keinem andern Metall gemein hat, seiner Dehnbarkeit, Nichtflüchtigkeit und seinem Verhalten vor dem Löthrohr auf der Kohle — es schmilzt schwer und veranlasst eine smaragdgrüne Färbung des Flammensaumes — und gegen Salpetersäure. Mit der neunfachen Menge offic. Salpetersäure übergossen und erwärmt, wird es rasch oxydirt und als salpetersaures Kupferoxyd gelöst zu einer blauen Flüssigkeit, welche gegen Reagentien sich, wie nachstehend, verhält:

Schwefelwasserstoff ruft auch bei grosser Verdünnung einen braunschwarzen Niederschlag hervor;

Aetzammoniak färbt die fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung noch sichtbar blau;

gelbes Blutlaugensalz veranlasst bei sehr grosser Verdünnung eine röthliche Färbung, bei minder grosser Verdünnung einen braunrothen Niederschlag;

blanker Eisenstab: wird etwas von der salpetersauren Lösung mit einem oder, je nach Verhältniss, mehreren Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt, eintrocknen gelassen, dann mit soviel Wasser wieder aufgenommen, dass kaum eine Färbung wahrzunehmen, und dann ein blanker Eisenstab (eine Messerklinge) eingetaucht, so bedeckt sich die Eisenfläche nach kurzer Weile mit einem kupferrothen Ueberzuge von metallischem Kupfer, und nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit kupferfrei. Wird nun der Eisenstab in stark verdünnte Schwefelsäure getaucht, so sondert sich das Kupfer in feinen Flittern ab.

Verhalten des Kupfers gegen Luft und Flüssigkeiten.

In säurefreier Luft und ebenso auch in luft- und säurefreiem Wasser bleibt das blanke Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, oder bedeckt sich höchstens mit einem ganz dünnen Oxydhäutchen, wie man am besten wahrnehmen kann, wenn man eine Kupferfläche, welche längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, an einer Stelle mit etwas von einer stark verdünnten Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) betupft, wodurch das Häutchen aufgelöst und die reine Metallfläche blossgelegt wird, welche nun von den unbetupften Stellen sehr deutlich absticht. Anders ist es, wenn das Metall mit Luft, Wasser und einer sauren, säuerungsfähigen, alkalischen oder auch salzigen Substanz in Berührung sich befindet; es wird in solchem Falle mehr oder weniger rasch oxydirt und bedeckt sich allmälig mit einem grünen Roste, gewöhnlich, obwohl unrichtig, Grünspahn genannt (denn der wahre Grünspahn ist essigsaures Kupferoxyd). Ist die betreffende Substanz eine Flüssigkeit, so wird dieser Rost nicht wahrgenommen, sondern von der Flüssigkeit gelöst, welche dadurch kupferhaltig, daher vergiftet wird, da Kupfer zu den Metallen gehört, welche, in den Organismus eingeführt, auf letzteren einen höchst nachtheiligen Einfluss ausüben. Es sollten daher alle kupfernen Gefässe aus den Küchen verbannt sein; wo sie nicht zu umgehen sind, wie z. B. in grossen Speiseanstalten, ist in Betreff derselben die grösste Sauberkeit zu beobachten, und ganz besonders darauf zu sehen, dass die in solchen Gefässen be-

handelten und vorbereiteten Nahrungsmittel nicht darin erkalten gelassen werden. Ganz unstatthaft ist aber die Anwendung von kupfernen Geräthen zum Aufbewahren und Ausmessen saurer, salziger und fettiger Genussmittel.

Verhalten der Kupfersalze gegen Reagentien

§ 60. Die Kupfersalze sind geruchlos, von widerlichem Geschmacke, erscheinen mehrentheils blau (z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd oder blauer Vitriol) oder grün (z. B. das essigsaure Kupferoxyd oder Grünspahn); sie sind im Wasser mit blauer oder grüner Farbe löslich, oder auch nicht, wie z. B. viele grüne Kupferfarben, welche meistens durch Fällung gewonnen werden. Von verdünnten Säuren werden sie alle mehr oder weniger vollständig, je nach Beschaffenheit der selten fehlenden fremden Beimengungen, mit grüner oder blauer Farbe gelöst. Die klare oder klar filtrirte Lösung zeigt in allen Fällen, Reagentien gegenüber, das in § 59 beschriebene charakteristische Verhalten, woran das Vorhandensein von Kupfer in einer Lösung so leicht erkannt werden kann. Hierbei ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass manche von diesen Reationen durch die Gegenwart anderer Metalle leicht unkenntlich oder minder kenntlich und entscheidend gemacht werden können. So beweist das Nichteintreten einer dunklen Trübung oder Fällung durch Schwefelwasserstoff wohl in den allermeisten Fällen die Abwesenheit eines Kupfersalzes, aber umgekehrt beweist das Eintreten der Reaction nicht immer dessen Anwesenheit, da noch andere Metalle diesem Reagens gegenüber dem Kupfer ähnlich sich verhalten. Die blaue Färbung durch Ammoniak ist zuweilen erst nach dem Abfiltriren deutlich wahrnehmbar und auch dann erst entscheidend, wenn die blaue ammoniakalische Mischung bei nachherigem Zusatze von Kalilauge ihre Farbe nicht verändert und auch, nachdem sie von Neuem durch verdünnte Schwefelsäure sauer gemacht worden, beim Hinzufügen aufgelösten gelben Blutlaugensalzes eine rothe Färbung und Fällung erleidet. Dieses letztere Reagens, dessen Reaction für Kupfer so charakteristisch ist, kann bei Gegenwart von Eisen ebenfalls nicht unmittelbar angewandt werden, weil die blaue Fällung, welche letzteres Metall dadurch erleidet, die Reaction auf Kupfer verdeckt. Es muss daher das Eisen zunächst entfernt werden. Man versetzt zu diesem Ende die Flüssigkeit mit Chlor-

wasser bis zum Vorwalten des Geruchs, fügt dann Salmiakgeist in Ueberschuss hinzu, filtrirt, säuert das Filtrat von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure an und prüft nun mit einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Aber auch unter diesen Verhältnissen kann die Reaction nicht erkenntlich werden, wenn z. B. das Prüfungsobject gewisse organische Substanzen enthält, welche die Ausfällung des Eisenoxyds durch Alkalien hindern, wie z. B. Fruchtsäuren. Es bleibt in solchem Falle nur übrig, die mit Wasser verdünnte und durch etwas Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte fragliche Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff auszufällen, den Niederschlag in einem Filter zu sammeln, mit Schwefelwasserstoffwasser gut auszusüssen, dann in ein Porcellanschälchen zurückzubringen, absetzen zu lassen, nach Abguss des überstehenden Wassers mit offic. Salpetersäure zu übergiessen, im Wasserbade einzutrocknen und den trocknen Rückstand mit Salmiakgeist aufzunehmen. Die blaue (bei Anwesenheit von Kupfer) Flüssigkeit wird filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun mit Blutlaugensalz geprüft. — Die Reaction auf blankes Eisen wird durch die Gegenwart anderer Metalle und ebenso auch durch organische Stoffe am wenigsten beeinträchtigt. Es ist bei Ausführung des Versuchs nur nothwendig, dass die fragliche Flüssigkeit, gleichviel ob dünnflüssig oder breiig, schwachsauer reagire, doch ist die Anwesenheit von Salpetersäure möglichst zu vermeiden, weil dadurch leicht eine Schwärzung der Eisenfläche eintritt, welche die Reaction minder charakteristisch hervortreten lässt. Nöthigenfalls kann die Prüfung auch auf die Weise ausgeführt werden, dass man einen blanken Eisendraht (ein Bruchstück von einer Stricknadel) mit einem Platindraht umwickelt und nun in das angesäuerte fragliche Gemisch eintaucht. Das Kupfer wird in diesem Falle zum grössten Theile auf das Platin niedergeschlagen, welches sich mit einer kupferrothen Haut überzieht. Nach längerer Einwirkung nimmt man die Platinspirale hinweg, spült dieselbe nach Beseitigung des Eisendrahtes mit reinem Wasser wohl ab und übergiesst sie in einem Porcellanschälchen mit offic. Salpetersäure und erwärmt gelinde, bis das Platin wieder vollkommen silberweiss geworden. Man nimmt letzteres heraus, spült mit der Spritzflasche ab, fügt dem Inhalte des Schälchens einen Tropfen reine Schwefelsäure

Verhalten der Kupfersalze gegen Reagentien

zu und lässt eintrocknen. Der Rückstand wird hierauf mit Salmiakgeist aufgenommen — man erhält eine blaue Flüssigkeit, worin nach Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure Blutlaugensalz die charakteristische Kupferreaction hervorruft (es ist aber jedenfalls gut, eine übermässige Ansäuerung zu vermeiden).

Ermittelung von Kupfer in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Kupfergehalt.

§ 61. Behufs der Ausmittelung von Kupfer in organischen Gemengen (Getränke, Speisen, Leichentheilen u. s. w.) kann man in verschiedener Weise verfahren je nach der Art und Beschaffenheit des Prüfungsobjectes.

1) Es ist eine dünne Flüssigkeit, z. B. Wein, Essig: man giesst eine bestimmte Menge (4—12 Loth und darüber, je nachdem wenig oder viel zur Prüfung vorliegt) in einen Setzkolben, giebt einige Tropfen reine Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu und lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen. Man bedeckt das Gefäss lose mit Papier und stellt es auf einen Strohkranz in geneigter Lage zur Ablagerung durch 12—24 Stunden ruhig hin. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit kein dunkler Bodensatz gebildet, so war Kupfer in der Flüssigkeit nicht anwesend. Gegenfalls giesst man die überstehende Flüssigkeit von dem Bodensatze behutsam ab, was eben bei Anwendung eines bauchigen Setzkolbens so leicht ausführbar ist, übergiesst von Neuem mit Wasser, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hat, lässt von Neuem absetzen u. s. w., bis der Bodensatz hinreichend ausgewaschen ist. Beträgt die Menge des Bodensatzes nicht ganz wenig, so kann derselbe auch in einem Filter gesammelt und darin mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst werden. Den ausgesüssten Bodensatz spült man nun in geeigneter Weise in ein Porcellanschälchen ein, fügt ein wenig offic. Salpetersäure und reine conc. Schwefelsäure hinzu und lässt im Sandbade oder über der Weingeist- oder Gaslampe verdunsten, wobei man zuletzt die Hitze bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen steigern kann. Man lässt hierauf erkalten, nimmt mit etwas heissem Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt das Filtrat mit Salmiakgeist — eine Bläuung giebt

unzweideutig die Gegenwart von Kupfer an, und noch mehr, wenn die ammoniakalische Mischung von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun beim Zusatze einiger Tropfen von einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalze geröthet wird.

Prüfung organischer Gemenge auf Kupfergehalt.

2) Das Prüfungsobject ist mehr oder weniger schleim- oder zuckerreich, z. B. Bier, Syrup, Milchkaffee oder auch Blut: man lässt zunächst eine abgewogene Menge im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunsten, wofern die fragliche Substanz nicht bereits diese Consistenz besitzt, säuert mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und taucht eine blanke Messerklinge oder einen blanken eisernen Spatel hinein — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint nach kürzerer oder längerer Zeit ($^1/_2$ bis mehrere Stunden) die Eisenfläche mit einem kupferrothen Ueberzuge bedeckt. Wird nun das Eisen mit Wasser abgespült und darauf in verdünnte Salzsäure getaucht, so wird das Kupfer durch die erfolgende Gasentwickelung abgestossen und fällt zu Boden. Man entfernt das Eisen, spült den Bodensatz zugleich mit der sauren Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen ein, giebt einige Körnchen chlorsaures Kali zu, lässt im Wasserbade trocken werden, nimmt dann den Rückstand mit verdünntem Salmiakgeist auf und filtrirt. Das Filtrat ist blau und kann in weiterer Folge in der oben angegebenen Weise noch mit gelbem Blutlaugensalz geprüft werden. — Hat die fragliche Substanz Muss- oder Extractconsistenz (z. B. Pflaumenmuss, Hollundermuss, Pflanzenextracte), so zerreibt man zunächst etwas davon in einem Porcellanmörser mit Wasser zu einem Syrup, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. Auch bei ganz dünnen Flüssigkeiten, wie z. B. Weinessig, vegetabilischen Säften, ist letzteres Verfahren anwendbar, nachdem man dieselben vorher durch Verdunsten je nach Bedürfniss mehr oder weniger concentrirt hat. In Fällen, wo durch Gerbstoffgehalt des zu prüfenden Objectes bei der Prüfung mit blankem Eisen allein die Wahrnehmung eines kupferigen Ueberzuges erschwert werden könnte, ist die gleichzeitige Anwendung von Eisen und Platin in der von Hager empfohlenen Weise sehr zweckmässig. Die zu prüfende Substanz wird, wenn nöthig, mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, an-

gerührt, und in die Mischung ein starker Platindraht, den man an seinem unteren Ende in eine Spirale gewunden und durch dessen Windungen man ein kleines Stück Eisendraht gesteckt hat, getaucht. Man lässt 1 — 3 Stunden stehen, nimmt dann den Platindraht heraus, spült ihn nach Entfernung des Eisendrahts mit der Spritzflasche sorgsam ab, bringt ihn in einem kleinen Probircylinder mit einigen Tropfen officineller Salpetersäure in Wechselwirkung, erwärmt, spült, nachdem das Platin wieder blank geworden, mit Wasser in ein Schälchen ab und verfährt dann weiter, wie S. 157 angegeben.

Prüfung organischer Gemenge auf Kupfergehalt.

3) Das Prüfungsobject ist consistent und besteht zum Theil aus festen vegetabilischen oder auch thierischen Substanzen, z. B. Mehl, Brot, eingemachte Gurken, Bohnen, Fleisch, Blut u. dgl.: man zerreibt die Substanz in einem Porcellanmörser mit oder ohne Wasser, je nach Bedürfniss, zu einem Brei, vermischt diesen mit doppelt soviel krystallisirtem kohlensauren Natron, lässt in dem Mörser selbst soviel wie möglich eintrocknen, giebt dann das Gemenge in einen neuen hessischen Tiegel und erwärmt diesen in einem Windofen zwischen Kohlen allmälig bis zum Glühen. Man unterhält das Glühen, bis eine vollständige Verkohlung eingetreten und die Entwickelung empyreumatischer Dämpfe aufgehört hat, ohne jedoch die Erhitzung bis zum Schmelzen des kohlensauren Alkali's zu steigern. Das Kupfer, wenn es vorhanden war, ist hierbei zu Metall reducirt, aber nichts davon verflüchtigt worden, wie es unter gleichen Verhältnissen mit Arsenik, Antimon, Blei, Zink, Quecksilber der Fall sein würde. Nach vollständigem Erkalten wird die kohlige Masse in eine Schaale mit Ausguss geschüttet, zunächst für sich allein, dann mit Wasser zerrieben, in ein Filter eingespült und darin ausgesüsst, bis das Abfliessende kaum noch merklich alkalisch reagirt. Man giebt hierauf den Inhalt des Filters in dieselbe Schaale zurück, wobei man sich zuletzt nach Durchstechung des Filters der Spritzflasche (S. 31 Fig. 6) bedient, fügt reine Salzsäure und etwas reines chlorsaures Kali hinzu und digerirt in mässiger Wärme, bis kein Geruch nach Chlor mehr wahrgenommen wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt ab, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr

sauer reagirt und lässt die vereinigten Flüssigkeiten in einer Schaale mit echter Porcellanglasur unter allmäligem Nachgiessen bis zur Trockne verdunsten. Der salzige Rückstand, welcher bei Gegenwart von Kupfer ein grünliches Ansehen hat, wird mit verdünntem Salmiakgeist aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat, welches bei Anwesenheit von Kupfer blau gefärbt erscheint, wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, darauf portionsweise mit Schwefelwasserstoff, gelbem Blutlaugensalz und blankem Eisen geprüft.

Prüfung organischer Stoffe auf Kupfergehalt.

Soll bei der Prüfung auf Kupfer, und im Falle sich nichts davon ergiebt, auch Rücksicht auf anderweitige Metallgifte genommen werden, so kann man zu diesem Zwecke in allen vorhergehenden Fällen sehr zweckmässig entweder das Destillationsverfahren mit Salzsäure (S. 84) oder das Verfahren von Wöhler mit Salpetersäure (S. 110) befolgen, und es ist daher auch an den a. O. die Rücksicht auf Kupfer nicht ausser Acht gelassen worden.

Ist es in dem einen oder dem andern Falle wünschenswerth, die Quantität des vorhandenen Kupfers annähernd genau zu kennen, so geschieht dessen Gewichtsbestimmung am besten auf die Weise, dass man die in letzter Instanz gewonnene verdünnte chlorkupferhaltige Flüssigkeit bis nahe zum Sieden erhitzt und währenddem Schwefelwasserstoffgas einströmen lässt. Das auf diese Weise gewonnene Schwefelkupfer ist dichter und widersteht der Einwirkung der Luft während des Abfiltrirens und Trocknens besser, als das kaltgefällte (Fr. Mohr). Das Gewicht des getrockneten Schwefelkupfers (CuS) giebt mit 0,660 multiplicirt als Product die entsprechende Menge Kupfer.

4) Das Prüfungsobject ist eine Fettsubstanz, z. B. Oel, Butter, Fett, Sauce u. dgl.: man vermischt den flüssigen oder durch Erwärmen flüssig gemachten Körper mit dem gleichen Volum einer Mischung aus gleichviel officineller reiner Salzsäure und Wasser, lässt das Gemenge an einem warmen Orte unter öfterem Umschütteln längere Zeit digeriren, dann erkalten, und trennt durch ein vorher genässtes Filter die saure wässerige Flüssigkeit von dem Fette. Man spült Kolben und Filter nachträglich noch mit Wasser

aus, lässt Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat bis zur Sättigung einströmen und verfährt dann weiter, wie im Vorhergehenden S. 158 angegeben.

Prüfung bemalter oder gefärbter Gegenstände auf Kupfer.

5) Das Prüfungsobject ist ein gefärbter oder bemalter Gegenstand, z. B. baumwollenes oder leinenes Gewebe, Tapete, Conditorwaare, Kinderspielzeug u. dgl.: um die Gegenwart einer kupferhaltigen Farbe in oder auf solchen Gegenständen zu constatiren, wird es in den meisten Fällen genügen, Bruchstücke, Abschnitzel oder Abschabsel davon in einem Setzkölbchen mit Salmiakgeist zu digeriren — bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Flüssigkeit blau und giebt, wenn trübe, ein ähnlich gefärbtes Filtrat. Beim Ansäuern des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet die blaue Farbe mehr oder weniger vollständig; die Flüssigkeit giebt aber nun mit Schwefelwasserstoff, aufgelöstem gelben Blutlaugensalz und einem blanken Eisenstab die bereits mehrfach erwähnten Reactionen (S. 154). Oder man äschert etwas von dem betreffenden Gegenstande in einem Schälchen von dünnem Porcellan ein, zieht die Asche oder den kohligen Rückstand in einem Kölbchen mit Salzsäure und einem geringen Zusatze von chlorsaurem Kali aus, fügt, sobald aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, Wasser zu und filtrirt. Man lässt das Filtrat in einem Porcellanschälchen im Wasserbade eintrocknen, nimmt den Rückstand mit Salmiakgeist auf und verfährt weiter, wie S. 160 angegeben. — Man kann auch etwas von dem Prüfungsobjecte in einem Platinschälchen zunächst mit offic. Salpetersäure übergiessen, darauf behutsam etwa gleichviel reine concentrirte Schwefelsäure zufügen und das Ganze nun an einem Orte, wo die entweichenden Säuredämpfe nicht belästigen, allmälig immer stärker und stärker erwärmen, bis weisse Nebel von Schwefelsäure sichtbar werden. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff u. s. w.

Prüfung von Tuschfarben auf Kupfer.

Ist der farbige Gegenstand eine Tuschfarbe, so zerreibt man dieselbe mit Wasser fein, giesst in ein Setzkölbchen, lässt absetzen, giebt abermals Wasser auf u. s. w. und unterwirft endlich den wohl ausgesüssten Bodensatz einer näheren Prüfung durch Behandlung mit Salmiakgeist u. s. w. — Wenn der färbende Gemengtheil der Tusche im Wasser lös-

lich ist, ein farbiger Absatz sich daher nicht gebildet hat, so kann man auch zunächst einen Theil des farbigen Auszuges mit Wasser verdünnen, mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure schwach ansäuern und nun portionsweise mit Salmiakgeist, Schwefelwasserstoff, gelbem Blutlaugensalz und einem blanken Eisenstabe prüfen, oder wenn hierbei kein unzweifelhaftes Resultat erzielt worden, den übrigen Theil der Lösung ansäuern, durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, den hierdurch erzeugten und nachträglich wohl ausgesüssten Niederschlag mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali übergiessen, eintrocknen lassen und den Rückstand schliesslich mit Salmiakgeist aufnehmen.

6. Zinkische Gifte.

Zink ist zur Aufnahme von Nahrungsmitteln ungeeignet.

§ 62. Zink gehört zu den Metallen, deren resorbirbare Verbindungen verhältnissmässig nur eine geringfügige giftige Wirksamkeit besitzen, und ist daher auch mehrfach zur Anfertigung von Gefässen empfohlen worden, welche zur Bereitung, Messen und Aufbewahren von Gegenständen benutzt werden, die ausschliesslich oder auch nur mitunter als Nahrungsmittel dienen. Die leichte Oxydirbarkeit des Zinks jedoch und die leichte Auflöslichkeit des Zinkoxyds in fast allen sauren, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten machen es nicht allein in ökonomischer Beziehung zu solcher Verwendung ungeeignet, sondern letztere kann auch leicht zu chronischen Zinkvergiftungen Veranlassung geben, insofern die damit in Berührung gestandenen Nahrungsmittel zinkhaltig werden und hierdurch bei andauerndem Genuss einen nachtheiligen Einfluss auf den thierischen Organismus ausüben. Aehnlich verhält es sich mit vielen in Künsten und Gewerben und als Arzneimittel benutzten zinkischen Präparaten.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Zinkmetalls.

Das Zinkmetall hat eine bläulich-grauweisse Farbe, ist auf dem frischen Bruche oder Schnitte stark metallisch-glänzend, überzieht sich aber in feuchter Luft leicht mit einem festhaftenden Häutchen von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd; es ist über 7mal schwerer als Wasser, von strahlig-blätterigem Gefüge, brüchig, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht pulverisirbar, schmilzt bei 365° C. und verdampft in höherer Temperatur. Wird die Erhitzung mit einem kleinen

Bruchstück auf der Kohle vor der Löthrohrflamme vorgenommen, so verbrennt es mit bläulich-grüner Flamme, giebt dabei einen weissen Rauch aus, welcher die Kohle um die Probe herum mit einem Anfluge (Zinkoxyd) überzieht, der in der Hitze blassgelb, nach dem Erkalten weiss erscheint. Die letztere Erscheinung tritt auch ein, wenn zinkische Körper entweder für sich allein oder mit einem Zusatze von Soda auf der Kohle der Reductionsflamme ausgesetzt werden; Metallkörner kommen aber dabei nicht zum Vorschein. — Mit offic. Salzsäure, ebenso mit offic. verdünnter Schwefelsäure übergossen, wird Zink mehr oder weniger rasch (je nach der Reinheit) oxydirt und gelöst unter Auftreten von Wasserstoffgas; Handelszink hinterlässt hierbei mehrentheils einen schwarzgrauen schwammigen Rückstand, zum grössten Theile aus Blei bestehend, besonders wenn die Säure in einer zur Auflösung allen Zinks unzureichenden Menge angewandt worden. Die filtrirte und nachträglich mit Wasser verdünnte Lösung zeigt portionweise mit den nachstehenden Reagentien geprüft die beschriebenen charakteristischen Reactionen.

Verhalten der Zinklösung gegen Reagentien

1) Schwefelwasserstoffwasser, in grösserer Menge zugesetzt, veranlasst eine weisse Trübung, welche jedoch ausfällt, wenn die Probe überschüssige Säure enthält oder, wenn dieses nicht der Fall, vorgängig mit etwas Salz- oder Schwefelsäure versetzt worden. Der weisse Niederschlag erscheint aber auch in letzterem Falle sogleich, wenn nachträglich von einer Auflösung von essigsaurem Natron zugesetzt wird.

2) Aetzammoniak, Kali- und Natronlauge veranlassen in der verdünnten Zinklösung einen weissen Niederschlag, welcher bei weiterem Zusatze des Alkali's sich löst, bei nachträglichem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium aber sogleich wieder erscheint. — Dieses Verhalten ist allerdings für Zink sehr charakteristisch, da kein anderes Metall ausser Zink aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium weiss gefällt wird. Sind aber neben Zink auch solche Metalle gegenwärtig, welche aus alkalischer Lösung durch dieselben Reagentien schwarz gefällt werden, wie z. B. Blei und Kupfer (was aber, wie gesagt, nicht der Fall sein kann, wenn

bei der Behandlung des metallischen Objectes mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure diese in einer zur Auflösung allen Metalls unzureichenden Menge angewandt wurde), so wird dadurch die Zinkreaction allerdings verdeckt. Soll daher in solchem Falle diese Reaction als absoluter Beweis für die Anwesenheit von Zink zur Wahrnehmung gebracht werden, so muss man zunächst das störende Metall entfernen, was durch eine vorgängige Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff leicht bewirkt werden kann. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird dann aufgekocht, mit Chlorwasser versetzt, hierauf mit Salmiakgeist, Kali oder Natronlauge stark alkalisch gemacht, wenn nöthig, von Neuem filtrirt und nun Schwefelammonium zugefügt. Sollte aber auch jetzt der Niederschlag schwarz erscheinen, so würde dies auf die Anwesenheit von Cobalt oder Nickel hinweisen. Man muss in solchem Falle die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bis zum Kochen erhitzen, letzteren hierauf absetzen lassen, die überstehende Flüssigkeit soweit wie möglich abgiessen, officinelle verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction aufgeben und eine Zeitlang in gelinder Wärme digeriren. Schwefelzink, wenn es vorhanden, wird zersetzt und das Zink als Zinkoxyd aufgenommen, während das schwarze Schwefelmetall zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat mit Salmiakgeist übersättigt und die Mischung schliesslich mit Schwefelammonium geprüft. Verhalten der Zinklösung gegen Reagentien

§ 63. Zu den als technische Handelsartikel vorkommenden Zinkverbindungen gehören besonders

Zinkoxyd (Zinkasche, Zinkweiss, weisses Nicht): es behält beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser seine weisse Farbe bei (Bleiweiss, Wismuthweiss werden schwarz, bleiweisshaltiges Zinkweiss wird mehr oder weniger grau), wird beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder ohne zu schmelzen gelb, beim Erkalten, wenn rein, wieder weiss, ist im Wasser unlöslich, leicht und vollständig löslich in erwärmter verdünnter Schwefelsäure, wofern es frei ist von in dieser Flüssigkeit unlöslichen Beimengungen (Schwerspath, Gyps). Die schwefelsaure Lösung wird nach vorgängigem Zusatze von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt. Aufgelöstes kohlensaures Ammoniak bringt Zinkoxyd.

ebenfalls einen weissen Niederschlag hervor, welcher jedoch durch mehr von dem Lösungsmittel wieder aufgenommen wird, wofern fremde Einmengungen fehlen, welche zwar gefällt, aber nicht gelöst werden (Thonerde). Die ammoniakalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ebenfalls weiss gefällt.

Zinkvitriol

Zinkvitriol (weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch, schwefelsaures Zinkoxyd): eine weisse krystallinische Masse oder weisse Krystalle, welche nicht selten dem Bittersalz (schwefelsaure Magnesia) äusserlich sehr ähnlich, daher auch bereits Verwechselungen damit vorgekommen sind. Es ist in Wasser, wenn rein, vollständig löslich; die Lösung röthet Lackmuspapier (was Bittersalzlösung nicht thut), wird durch Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt, und zwar ganz besonders stark nach vorgängigem Zusatze einer Auflösung von essigsaurem Natron (was bei Bittersalz ebenfalls nicht der Fall ist); verhält sich im Uebrigen gegen Ammoniak, Kali- und Natronlauge wie im Vorhergehenden S. 144 angegeben.

Chlorzink.

Chlorzink (salzsaures Zink) wird in neuerer Zeit in grossem Maassstabe zum Tränken der Eisenbahnschwellen und ausserdem noch zu vielen anderen technischen Zwecken benutzt, und ist sogar zur Bereitung eines Zahnkittes, was ganz verwerflich, empfohlen worden. Es ist eine weisse oder auch mehr oder weniger missfarbige, an der Luft zerfliessliche Salzmasse; kommt aber auch in concentrirter wässeriger Lösung in Gestalt einer schweren farblosen oder gelblichen Flüssigkeit im Handel vor. Es ist von stark ätzender Wirkung auf alles Organische.

Auf Platinblech oder in einem dünnen Porcellanschälchen über der Weingeistflamme erhitzt, verdampft Chlorzink in dicken weissen ätzenden Dämpfen. Die Lösung in Wasser ist trübe, wird aber durch Filtriren klar, reagirt stark sauer und zeigt Reagentien gegenüber die oben beschriebenen Reactionen. Es könnte jedoch sein, dass das rohe Präparat (mehrentheils durch Behandlung gerösteter Zinkblende mit roher Salzsäure bereitet) in Folge grössern oder geringern Gehalts an gewissen fremden Metallen (Cadmium, Blei, Kupfer, Arsen) bei unmittelbarer Prüfung mit Schwefelwas-

serstoffwasser keinen rein weissen Niederschlag liefere. In solchem Falle muss das störende Metall zunächst entfernt werden (vgl. S. 145).

Zinkgrün (Rinmann's Grün, Gellert's Grün, Kobaltgrün, zuweilen auch grüner Zinnober genannt) ist mit Kupfer- und Bleifarben verglichen kaum giftig zu nennen, immerhin aber zum Färben von Genussmitteln (z. B. Conditorwaaren) nicht anzuwenden. Es besteht, wenn ächt, aus Zinkoxyd und Kobaltoxyd, wie am schnellsten mittelst des Löthrohrs erkannt werden kann. Zinkgrün.

Eine kleine Probe mit Soda gemengt auf der Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, giebt einen weissen Beschlag auf der Kohle (Zink); eine andere kleine Probe auf dem Platindraht mit Borax behandelt, giebt sowohl im Reductions- als auch im Oxydationsfeuer eine tiefblaue Perle (Kobalt).

Von Salzsäure wird es zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser blassrosenroth wird und durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleidet. Wird die alkalische Lösung mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, darauf wässerige Blausäure in Uebermaass zugesetzt, dann, wenn nöthig, filtrirt und zu dem Filtrate Schwefelkaliumlösung (eine klare Lösung von Schwefelleber) zugefügt, so wird allmälig weisses Schwefelzink abgeschieden, während Kobalt unter solchen Verhältnissen keine Fällung erleidet.

Zinkgelb ist mehrentheils ein Gemisch aus chromsaurem Zinkoxyd und Schwerspath. Durch Salzsäure wird ersteres gelöst; die filtrirte Lösung ist orange gefärbt und wird beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Weingeist grün. Wird die grüne Flüssigkeit mit einem Uebermaasse von mit Wasser zu einer Milch zerrührtem kohlensauren Baryt vermischt, das Gemisch unter zuweiligem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen und dann filtrirt, so ist das Filtrat farblos und enthält nur noch das Zinkoxyd in Lösung, giebt daher mit Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar eine weisse Fällung von Schwefelzink. Zinkgelb.

Ermittelung von Zink in organischen Gemengen.

Aufsuchung von Zink in organischen Gemengen.

§ 64. Behufs der Ermittelung von Zink in organischen Gemengen kann man auf verschiedene Weise zu Werke gehen, je nach Beschaffenheit des Prüfungsobjects.

a. 1) Der Gegenstand ist eine dünne Flüssigkeit, z. B. Wein, Bier, Essig: man säuert mit etwas reiner Salzsäure an, sättigt mit Schwefelwasserstoffgas, lässt durch 6—12 Stunden ruhig stehen, giesst dann von dem etwaigen Bodensatz ab, welchen man zuletzt in einem Filter sammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser aussüsst und nöthigenfalls einer weiteren Prüfung auf anderweitige Metalle unterwirft (vgl. S. 140). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschaale erwärmt, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben, darauf einige Körner chlorsaures Kali oder auch Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs zugefügt und mit dem Erwärmen fortgefahren, bis freies Chlor durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen. Man übersättigt hierauf mit Salmiakgeist, filtrirt nach einiger Zeit in einen Setzkolben ab, versetzt mit Schwefelammonium und stellt den Kolben wohl verschlossen bei Seite. Nach Verlauf von 6—12 Stunden wird die Flüssigkeit von dem entstandenen Bodensatze behutsam abgegossen, letzterer in einem Filter gesammelt, mit Wasser, dem ein wenig Schwefelammonium zugesetzt worden, ausgesüsst, endlich, nachdem man das Filter durchstochen, mittelst der Spritzflasche in ein Porcellan- oder Platinschälchen eingespült, mit officineller Salpetersäure übergossen, verdunsten gelassen und allmälig bis zum Glühen erhitzt. Es bleibt Zinkoxyd zurück, welches zur Beweisführung abgegeben werden kann. (Vgl. ausserdem § 63. S. 145.)

2) Der Gegenstand ist mehr oder weniger consistent, z. B. Mehl, Brot, Milch, Käse, Leichentheile, und es ist wünschenswerth, etwa vorhandene Metallgifte anderer Art nicht ausser Acht zu lassen.

a) Man versetzt mit der 3—4fachen Menge reiner Salzsäure, destillirt ab, wie S. 103 angegeben, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und verfährt mit dem Filtrate, wie im Vorhergehenden unter Nr. 1 angegeben.

b) Man verfährt wie bei der Prüfung auf Arsen nach der Methode von Wöhler und verwendet zur Aufsuchung von Zink die mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelte und von dem etwaigen Niederschlage abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit, indem man diese nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und nachträglichen Zusatz von Chlorwasser (um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen) mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, nach einiger Zeit abfiltrirt und zu dem Filtrate Schwefelammonium zufügt u. s. w., wie im Vorhergehenden unter a. 1 angegeben.

8. Quecksilbergifte.

Quecksilbermetall.

§ 65. Quecksilber ist in reinem Zustande, d. h. ausserhalb jeder Verbindung mit andern Körpern, durch seine Flüssigkeit und sein äusseres Ansehen so ausgezeichnet charakterisirt und in dieser Form so allgemein bekannt, dass es einer weiteren Beschreibung hier nicht bedarf, auch ist es in dieser Form nicht giftig. Anders ist es jedoch, wenn es zwar ausser Verbindung mit andern Körpern, aber ausserordentlich fein vertheilt dem lebenden Organismus zugeführt wird. Dann wirkt es den resorbirbaren Quecksilberoxydulverbindungen ähnlich und kann sowohl acute als auch chronische Vergiftung veranlassen. Dieses ist z. B. mit dem in der Luft und auch im Wasser *(Decoctum mercuriale, Aqua mercurialis)* diffundirten Quecksilberdampf, dem in der grauen Quecksilbersalbe, in den sogenannten Quecksilbermohren *(Aethiopes mercuriales,* z. B. *Aethiops saccharatus, gummosus, cretaceus, mineralis etc.)* äusserst fein vertheilt enthaltenen Quecksilber, und ebenso mit den Quecksilberlegirungen (Amalgame) der Fall.

In begrenzten Lufträumen und ebenso im Wasser kann die Anwesenheit von Quecksilberdampf mittelst Blattgoldes, welches man längere Zeit darin verweilen lässt, erkannt werden — das Blattgold wird weiss. — Um in den Quecksilbermohren das Quecksilber zu erkennen, bringt man etwas davon auf ein blankes Kupferblech, reibt es darauf mit Wasser breiig an und spült nach einiger Zeit mit Wasser ab — das Kupfer erscheint nun silberfarbig. — In Legirungen wird das Quecksilber am sichersten und schnellsten erkannt, wenn etwas von einer solchen fraglichen Le-

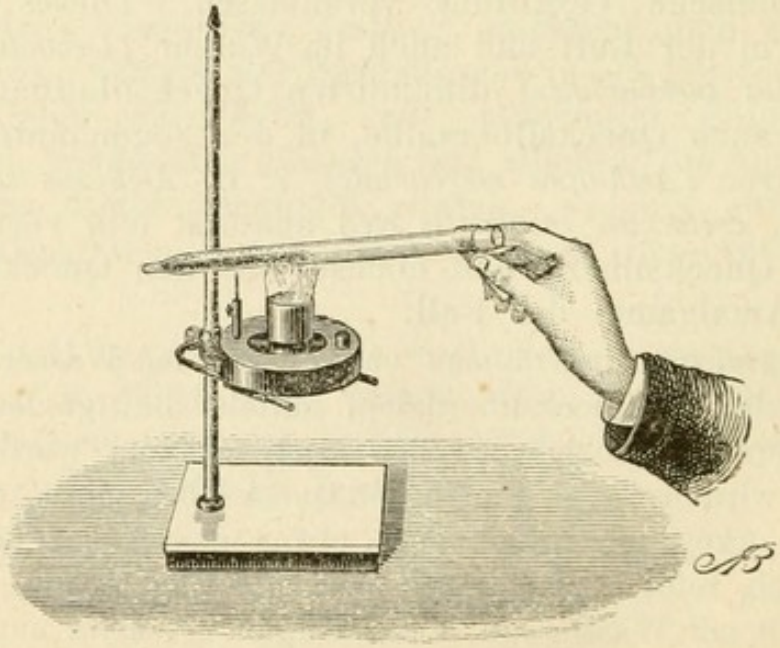
girung im Wasserstoffgasstrome mit Anwendung des Apparats S. 159 Fig. 34 erhitzt wird — das Quecksilber, wenn es vorhanden, wird verflüchtigt und lagert sich im engern Theile des Rohrs als graues Sublimat ab, welches man leicht als Quecksilber erkennt, wenn man mittelst einer kantigen Feile das Rohr unterhalb des Sublimats abschneidet und letzteres dann mit einem Glasstäbchen reibt, wodurch die feinen Kügelchen sich zu deutlich wahrnehmbaren grösseren Kügelchen vereinigen.

Quecksilberverbindungen.

In seinen Verbindungen mit Nichtmetallen kann das Quecksilber sowohl auf trockenem (a) als auch auf nassem (b) Wege erkannt werden, und man verfährt zu diesem Behufe, wie nachstehend angegeben, wofern das äussere Ansehen nicht schon auf eine bestimmte Quecksilberverbindung (z. B. Zinnober, Iodquecksilber) hinweist, welche in solchem Falle durch eine specielle Prüfung zu constatiren ist.

a) Man vermischt etwas von dem fraglichen Körper auf das Innigste mit der 6—8fachen Menge frisch geglüheten Natronkalks, schüttet das Gemenge in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre aus etwas starkem Glase von etwa 4—4½ Zoll Länge und 1½ Linie innerer Weite, so dass das Gemenge nur etwa die Länge von 1 Zoll einnimmt, schüttet darüber noch halbsoviel gröblichen Natronkalk, und erhitzt nun, das Rohr am obern Ende mittelst

Fig. 30.



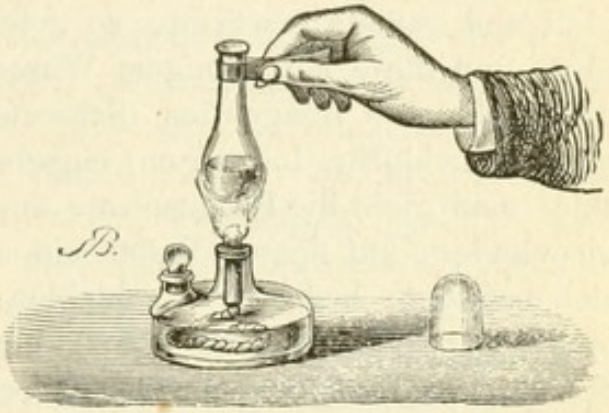
eines zusammengefalteten Papierstreifens oder auch mittelst einer Handhabe in fast horizontaler Lage haltend (Fig. 30), zunächst

die Stelle, wo der unvermischte Natronkalk liegt, und dann das Gemenge selbst über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen — die Verbindung wird zersetzt und metallisches Quecksilber abgeschieden, welches im vordern Theile der Röhre ein graues Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen bildet, die beim Reiben mit einem Glasstäbchen zu wahrnehmbaren grösseren Kügelchen zusammenfliessen.

Ermittelung des Quecksilbers in Verbindungen.

b) Man erwärmt in einem Reagircylinder oder einem Kölbchen (Fig. 31) ein wenig reine officinelle Salzsäure und trägt eine Messerspitze voll von der fraglichen Substanz ein — entweder findet eine Lösung statt oder nicht — in letzterem Falle giebt man etwas zerriebenes chlorsaures Kali zu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrzunehmen, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und prüft das Filtrat portionweise mit

Fig. 31.

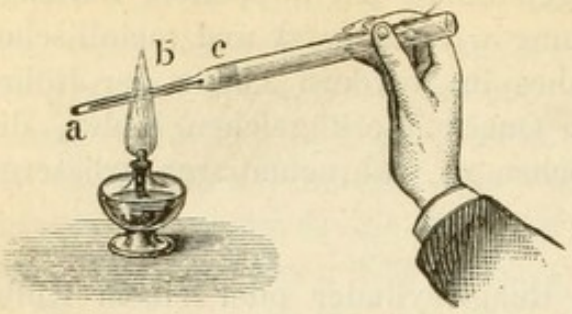


blankem Kupfer, indem man etwas davon mittelst eines Glasstabes auf ein blankes Kupferblech bringt, die Stelle nach einer Weile mit Wasser abspült und mit dem Finger gelinde reibt — der Fleck erscheint nun silberweiss, verschwindet aber beim Erhitzen, indem das Quecksilber sich verflüchtigt;

Eisen- und Platindraht. Man windet um ein Stück blanken Eisendrahts (ein Bruchstück von einer Stricknadel) von etwa 1 Zoll Länge ein Stück dicken Platindrahts, übergiesst in einem Reagircylinder mit der verdünnten salzsauren Flüssigkeit und stellt das Ganze durch mehrere Stunden bei Seite. Das Quecksilber, wenn es vorhanden, hat sich nach Verlauf dieser Zeit theils auf das Eisen, theils auf das Platin metallisch niedergeschlagen, was natürlicher Weise nur auf dem Eisen wahrzunehmen. Man nimmt die kleine Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus, spült mit destillirtem Wasser ab, sondert beide Theile von einander und legt dieselben behufs vollständiger Austrocknung eine kurze Weile auf weisses Fliesspapier. Bringt man nun den Eisendraht in eine an

Ermittelung des Quecksilbers in Verbindungen.

Fig. 32.



einem Ende verschlossene und eng ausgezogene Glasröhre (Fig. 32) und erhitzt die Stelle über der Lampe bis zum Glühen, so sublimirt das Quecksilber in den obern Theil der Röhre. — Wird andererseits die kleine Platinspirale in einem schmalen Reagircylinder mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure übertröpfelt und gelinde erwärmt, so geht das Quecksilber in die Säure über, und diese mit wenigem Wasser verdünnte Lösung kann mit den geeigneten Reagentien (Schwefelwasserstoff, metallisches Kupfer, Zinnchlorür, Iodkalium) einzeln tropfenweise geprüft werden. Oder man giebt die Platinspirale unmittelbar in einen kleinen Reagircylinder, auf dessen Boden ein nadelkopfgrosses Körnchen Iod sich befindet, bedeckt den kleinen Cylinder lose mit Papier und lässt bei Zimmerwärme durch mehrere Stunden stehen — die Spirale erscheint dann, wenn Quecksilber sich darauf abgelagert hatte, mit einem rothen Ueberzuge von Iodquecksilber bedeckt. Wird dieselbe nun in einem zweiten schmalen Cylinder erhitzt, so sublimirt das Iodquecksilber auf, und das Platin erscheint wieder rein;

Zinnchlorürlösung, wovon man etwas in eine Probe von der salzsauren Flüssigkeit tröpfelt — es entsteht anfangs eine weisse Trübung (Calomel), welche bei weiterem Zusatze von dem Reagens grau (metallisches Quecksilber) wird;

Iodkalium in stark verdünnter Lösung angewandt veranlasst eine rothe Trübung und Fällung, welche bei weiterem Zusatze des Reagens wieder verschwindet;

Schwefelwasserstoffwasser, wovon man allmälig zu einer in einen geräumigen Reagircylinder abgegossenen Probe von der salzsauren Flüssigkeit unter Umschütteln zusetzt — es entsteht anfangs eine weisse Trübung, welche bei weiterem Zusatze gelb, orange, bis braunroth und endlich, bei einem Ueberschusse von dem Reagens, schwarz wird. — Diese für Quecksilberchlorid, denn als solches ist das Quecksilber in der in der vorbeschriebenen Weise erhaltenen Lösung enthalten, charakteristische Art der Reaction ist natürlich nur dann deutlich wahrnehmbar, wenn nicht gleichzeitig andere Metalle vorhanden sind, welche wie Quecksilber

aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind. Das schwarze Schwefelquecksilber ist aber ausserdem noch dadurch von anderen schwarzen Schwefelmetallen unterschieden, dass es bei Gegenwart von etwas freiem Kali oder Natron durch Kalium- oder Natriumsulfhydrat gelöst und aus solcher vorgängig verdünnten Lösung durch Einströmenlassen von Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung wieder ausgefällt wird; ferner dass officinelle Salpetersäure in der Wärme darauf nicht einwirkt, daher man auch auf diese Weise eingemengtes Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth daraus ausziehen kann.

Acute Quecksilbergifte.

§ 66. Nicht alle Quecksilberverbindungen sind als acute Quecksilbergifte zu betrachten, sondern nur diejenigen sind hierher zu rechnen, welche entweder an und für sich in Wasser, oder in Salzsäure löslich sind. Zu den ersteren gehören die in Wasser löslichen Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze, dann das Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid. Zu den Quecksilberpräparaten der zweiten Art sind zu rechnen das Quecksilberoxyd, überhaupt alle in Wasser unlöslichen quecksilberoxydhaltigen Verbindungen, das sogenannte weisse Präcipitat *(Hydrargyrum amidato-bichloratum Ph. Bor.)* und die Iodquecksilberverbindungen. Dagegen können in Wasser und Salzsäure unlösliche Präparate (das schwarze und das rothe Schwefelquecksilber, das Quecksilberchlorür oder Calomel, das Quecksilberbromür, die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulsalze) nicht wohl zu acuten Quecksilbervergiftungen Veranlassung geben, da sie entweder gar nicht, oder nur sehr langsam resorbirt werden.

In Wasser lösliche Quecksilberoxydulsalze sind z. B. das salpetersaure Quecksilberoxydul, welches sowohl in krystallisirter Form *(Hydrargyrum oxydulatum nitricum crystallisatum)*, als auch in flüssiger Form *(Liquor Hydrargyri oxydulato-nitrici, Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum)* officinell ist, und das essigsaure Quecksilberoxydul *(Hydrargyrum aceticum Ph. Bor.)*. Deren Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt, ebenso auch durch säurefreie Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak, Kalkwasser). Die Lösung wird ferner gefällt durch Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle weiss, durch ein Uebermaass von salzsäurehal-

tiger Zinnchlorürlösung, ebenso durch Blausäure grau. Blankes Kupfer wird dadurch amalgamirt.

Giftige Quecksilberpräparate.

Zu den in Wasser löslichen Quecksilberoxydsalzen gehören das salpetersaure und das essigsaure Quecksilberoxyd. Die Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier, wird durch Schwefelwasserstoffwasser zunächst weiss, dann gelb, orange, braunroth und endlich schwarz gefällt. Der schwarze Niederschlag, Schwefelquecksilber, verhält sich wie oben S. 153 angegeben. Die Lösung wird ferner gefällt durch ätzende fixe Alkalien gelb, durch Ammoniak weiss, durch verdünnte Iodkaliumlösung erst gelb, dann roth. Salzsäure und Blausäure bringen keine Fällung hervor. Blankes Kupferblech wird amalgamirt.

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) ist weiss, krystallinisch, schmilzt in der Wärme und sublimirt, ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, Aether entzieht es der wässerigen Lösung zum grossen Theile. Die wässerige Lösung röthet Lackmus, verhält sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, ätzende Alkalien, Iodkaliumlösung, Salzsäure, Blausäure und blankes Kupferblech wie die Lösung der Quecksilberoxydsalze, wird aber durch Lösungen von oxalsaurem Kali und phosphorsaurem Natron nicht gefällt, was mit der letztern der Fall ist.

Quecksilberbromid verhält sich im Allgemeinen wie Quecksilberchlorid, ist aber in Wasser in viel geringerer Menge löslich, daher eine mit der 20fachen Menge heissen Wassers bereitete Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt, und giebt mit Chlorwasser eine gelbe Flüssigkeit in Folge des Freiwerdens von Brom.

Quecksilbercyanid (Cyanquecksilber) ist krystallinisch, wird beim Erhitzen in einem Glaskölbchen zersetzt unter Ausgabe eines sehr giftigen, farblosen, brennbaren Gases (Cyangas), welches entzündet mit purpurner Flamme brennt. Es ist in Wasser reichlich löslich, viel weniger in Weingeist, nicht in Aether, die wässerige Lösung ist neutral, kann unter Umständen (bei Anwesenheit überschüssigen Quecksilberoxyds) auch alkalisch reagiren; sie wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt und gleichzeitig entsteht Blausäure. Eine überschüssige Salzsäure ent-

Giftige Quecksilberpräparate.

haltende Zinnchlorürlösung scheidet metallisches Quecksilber in Gestalt eines grauen Niederschlages ab, unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Geruchs nach Blausäure; letzteres geschieht auch durch Salzsäure allein, aber ohne gleichzeitige Fällung. Alkalien sind ohne Wirkung, ebenso Iodkalium. Blankes Kupfer wird erst nach vorgängigem Betupfen mit Salzsäure amalgamirt.

Quecksilberoxyd ist gelbroth oder röthlich gelb, sehr schwer, wird beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder dunkler, bis schwarz, bei längerem Erhitzen vollständig zerlegt in aufsublimirendes metallisches Quecksilber und farbloses Sauerstoffgas, in dessen Bereich ein glimmender Spahn sich entflammt. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Säuren, besonders in verdünnter Salzsäure; letztere Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und verhält sich Reagentien gegenüber diesem entsprechend. — Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydsalze stellen schwere, mehrentheils weisse Pulver dar (das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd oder sogenannte Mineraltupeth ist gelb; das chromsaure Salz, welches in der Feuermalerei benutzt wird, ist roth), und geben, wie das Oxyd, mit Salzsäure eine farblose Lösung (mit Ausnahme des chromsauren Salzes, dessen Lösung gelbroth ist und beim Erhitzen unter Zusatze von wenig Weingeist grün wird), welche Reagentien gegenüber der Quecksilberchloridlösung ähnlich sich verhält.

Das weisse Präcipitat ist ein schweres weisses Pulver oder weisse, leicht zerreibliche, zusammengebackene, mehr oder weniger grobe Stücke, beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder vollständig aufsublimirend, ist in Wasser unlöslich, giebt mit Salzsäure eine farblose Lösung, welche gegen Reagentien ganz wie Quecksilberchloridlösung sich verhält, mit Alkalien aber eine weisse Fällung erleidet.

Iodquecksilber ist grün, gelb oder roth, beim Erhitzen vollständig flüchtig und giebt dabei im kältern Theile des Glases gelbe und rothe Krystalle mit oder ohne eingemengtes metallisches Quecksilber. Die Lösung in Salzsäure geht in der Wärme nur mit dem rothen Präparate vollständig vor sich, bei den übrigen unter Zurücklassung eines grauen Rückstandes; die farblose heisse Lösung setzt beim

Erkalten rothe Krystalle ab. Das rothe Iodquecksilber ist in Weingeist und Aether etwas löslich, reichlich dagegen in einer Lösung von Iodkalium.

Nichtgiftige Quecksilberpräparate.

§ 67. Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulsalze und ebenso das sogenannte schwarze Quecksilberoxydul *(Hydrargyrum oxydulatum nigrum)* sind auch in verdünnter Salzsäure unlöslich, oder werden vielmehr dadurch in unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) verwandelt; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Mischung wird daher durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, eine schwärzliche Trübung würde auf einen Gehalt an Quecksilberoxyd hinweisen, was allerdings bei der Neigung des Quecksilberoxyduls, sich höher zu oxydiren, häufig der Fall ist. Sie sind in officineller Salpetersäure löslich, die Lösung verhält sich gegen Reagentien wie oben S. 153 von der Lösung der in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze angegeben.

Das Quecksilberchlorür oder Calomel kommt vor als schwere sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen glasglänzenden krystallinischen weissen Massen oder als schweres weisses Pulver mit einem Stich in das Gelbliche, besonders nach dem Reiben oder Ritzen (die festen Massen) mit einem harten Körper. In einem Reagircylinder erhitzt, verdampft es, ohne vorher zu schmelzen, vollständig und giebt ein weisses Sublimat; in Wasser, officineller Salzsäure und Salpetersäure ist es unlöslich, von einem Gemisch aus beiden letzteren wird es in der Wärme in Quecksilberchlorid übergeführt und als solches gelöst. Mit alkalischer Flüssigkeit übergossen wird es grauschwarz. Mit Iodkaliumlösung wird es grün. Mit officineller Salzsäure anhaltend gekocht wird es allmälig in sich lösendes Quecksilberchlorid und in als graues Pulver sich abscheidendes metallisches Quecksilber umgewandelt.

Das schwarze Schwefelquecksilber ist ein schweres schwarzes Pulver; in einem flachen Porcellanschälchen oder auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme unter Ausstossung des Geruchs nach brennendem Schwefel und ohne Rückstand zu hinterlassen. Aehnlich verhält sich, wenn rein, das rothe Schwefelquecksilber, gewöhnlich Zinnober genannt, und wird

ausserdem beim Uebergiessen mit einer ammoniakalischen Höllensteinlösung schwarz (diese für Zinnober charakteristische Reaction tritt auch ein, wenn damit bemalte Gegenstände mit dem Reagens betupft werden). Mit officineller Salpetersäure übergossen, bleibt, wenn rein, die Farbe unverändert; wird die Mischung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und filtrirt, so ist, wenn rein, das Filtrat farblos und bleibt auch beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser unverändert.

Ausmittelung von Quecksilber in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Quecksilber.

§ 68. Ein aliquoter Theil des Prüfungsobjects wird, wenn consistent oder breiig, unmittelbar, wenn dünnflüssig, nach vorgängigem Eindicken im Wasserbade, in den Destillirkolben S. 33 Fig. 7 oder S. 65 Fig. 13, je nach der Menge gegeben, mit der 4—5fachen Menge officineller Salzsäure übergossen und im Chlorcalciumbade der Destillation unterworfen und diese fortgesetzt, bis nichts mehr Wahrnehmbares überdestillirt. Das Destillat wird, wie in § 73 angegeben, auf Blausäure (deren Anwesenheit würde bei nachherigem Auffinden von Quecksilber darauf hindeuten, dass letzteres wohl als Cyanquecksilber gegenwärtig gewesen) und auf Arsen (vgl. S. 105) geprüft. Der Rückstand im Kolben wird, wenn wenig beträchtlich, unmittelbar mit Aether digerirt, wenn einigermaassen beträchtlich, zunächst mit stärkstem Weingeist ausgezogen, der filtrirte weingeistige Auszug abdestillirt oder in einem Becherglase verdunsten gelassen, und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die abgegossene oder auch mit Hülfe eines kleinen Scheidetrichters oder einer Cautschuckpipette (Fig. 33) abgesonderte ätherische Flüssigkeit wird verdunsten gelassen oder aus dem Wasserbade abdestillirt, je nach der Menge; der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung portionweise mit einem blanken Kupferblech (worauf mit einem Glasstabe einige Tropfen gebracht werden), Schwefelwasserstoffwasser, sehr verdünnter Iodkaliumlösung und

Fig. 33.



mittelst der Combination von Eisen- und Platindraht (vergl. S. 151) geprüft. Beträgt die in letzter Instanz gewonnene wässerige Flüssigkeit nur wenig, so stellt man damit nur die Kupferprobe und die zuletzt erwähnte Prüfung, oder auch nur diese letztere allein damit ab, da dieselbe in der That nach allen Richtungen hin vollkommen genügt.

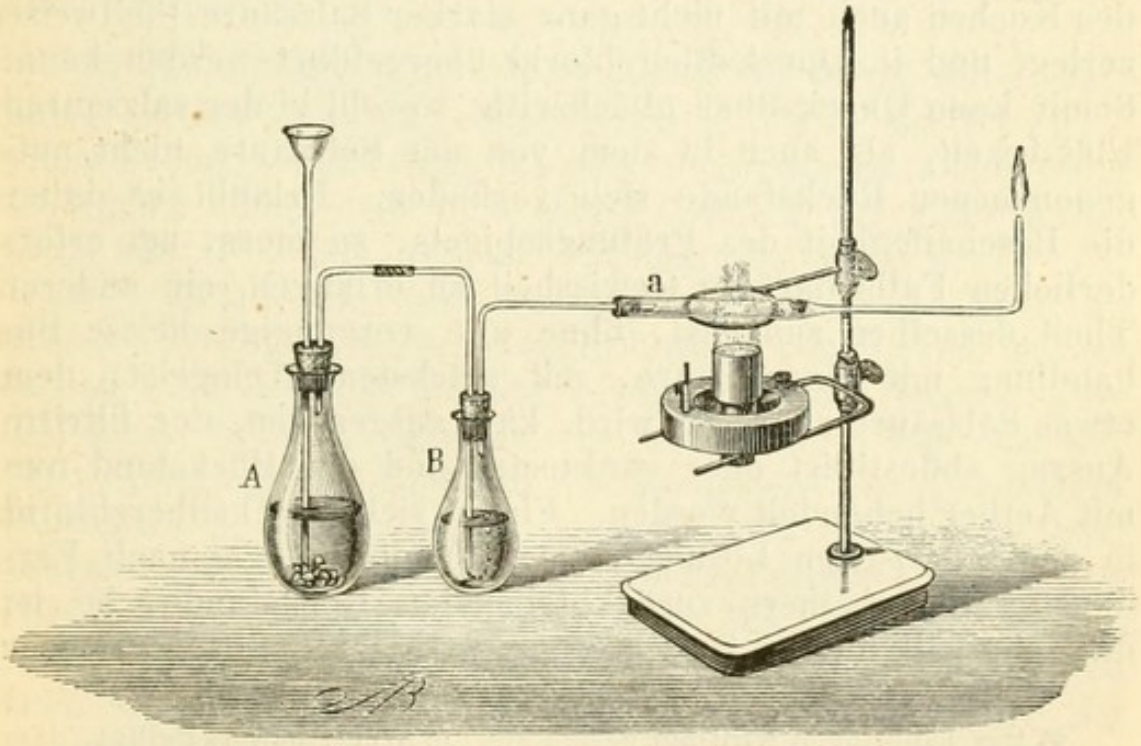
Prüfung organischer Gemenge auf Quecksilber.

Nachträglich können, wenn erforderlich, die Rückstände, welche vom Weingeist und Aether nicht aufgenommen wurden, noch einer weiteren Prüfung unterworfen werden, indem man dieselben zu diesem Behufe zusammengiebt, mit Wasser (Salzsäure wird immer noch in hinreichender Menge vorhanden sein, wo nicht, muss solche hinzugefügt werden) und einem kleinen Zusatze von chlorsaurem Kali in einem Setzkolben mit langem Halse (um etwaige Verflüchtigung von Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen zu verhindern) auskocht, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden, dann filtrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen lässt. Wenn hierbei ein Niederschlag entstanden, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst gut aus, spült dann aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zu und lässt langsam Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung einströmen. Man lässt von Neuem absetzen, giesst ab, giebt schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt absetzen u. s. w., bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt. Die abgegossene alkalische Flüssigkeit muss beim Uebersäuern mit Salzsäure eine rein weisse Trübung erleiden. Auf den in dem Kölbchen zurückgebliebenen Bodensatz wird etwas von einer verdünnten Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfhydrat und einige Tropfen Kalilauge gegeben, das Gefäss verschlossen, das Ganze eine Zeitlang unter zuweiligem Umschütteln digerirt, endlich abfiltrirt, Kölbchen und Filter mit etwas Wasser nachgespült und in das Filtrat von Neuem Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung einströmen gelassen. War Schwefelquecksilber in dem ursprünglichen Niederschlage enthalten gewesen, so ist dieses von der überschüssiges Alkali enthaltenden Natriumsulfhydratlösung mit Hinterlassung der etwa vorhandenen, unter solchen

Verhältnissen nicht löslichen Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth) aufgenommen und darauf beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoffgas wieder ausgefällt worden. Ist daher ein solcher Niederschlag entstanden, so kann dieser unter solchen Verhältnissen kaum etwas anderes als Schwefelquecksilber sein. Um aber dies unzweifelhaft zu constatiren, lässt man absetzen, giesst ab, giesst von Neuem Wasser auf u. s. f., bis der Niederschlag gut ausgesüsst ist. Man spült letztern hierauf in ein Porcellanschälchen ein, lässt eintrocknen, giebt etwas Cyankalium und wasserleeres kohlensaures Natron zu, trocknet das Gemisch durch mässiges Erwärmen des Schälchens über der Weingeistlampe vollständig aus und füllt es in ein Reductionskölbchen (S. 21 Fig. 8) ein. Man reinigt dann das Rohr mittelst eines mit Fliesspapier umwickelten dünnen Glasstäbchens und erhitzt schliesslich das Gemenge über der Weingeist- oder Gasflamme zum Glühen. Das Schwefelquecksilber wird reducirt, und das Metall lagert sich im kältern Theile der Röhre in Gestalt von Kügelchen ab. Man kann auch die Reduction mittelst Natronkalks in der

Ueberführung des Schwefelquecksilbers in Metall.

Fig. 34.



S. 150 beschriebenen Weise, oder endlich am präcisesten in dem in Fig. 34 abgebildeten Apparate ausführen (in *A*

wird mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, *B* enthält behufs der Austrocknung des durchströmenden Gases concentrirte Schwefelsäure, in *a* befindet sich das Gemenge aus Schwefelmetall, Cyankalium und kohlensaurem Natron*). Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angehalten, somit alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben, wird die Lampe entzündet, die Flamme aber anfangs tief und sehr klein gehalten und nur allmälig bis nahe zum Schmelzen des Röhreninhalts gesteigert. Das Quecksilber, wenn es vorhanden, sammelt sich in dem engern Theile der Röhre, welchen man nach beendetem Versuche mittelst einer kantigen Feile abschneidet).

§ 69. Hatte sich in der ersten Instanz kein Quecksilber ergeben, wohl aber in der letzten, so geht zunächst unzweifelhaft daraus hervor, dass dieses Metall nicht in einer durch Salzsäure aufschliessbaren Form, also nicht als acutes Gift, vorhanden gewesen ist, nicht aber umgekehrt, indem in der That Quecksilberchlorür oder Calomel (gleichviel ob es ursprünglich vorhanden war, oder durch Einwirkung der Salzsäure auf vorhanden gewesene Quecksilberoxydulverbindungen erst entstanden ist) durch lang andauerndes Kochen auch mit nicht ganz starker Salzsäure theilweise zerlegt und in Quecksilberchlorid übergeführt werden kann. Somit kann Quecksilber gleichzeitig sowohl in der salzsauren Flüssigkeit, als auch in dem von der Salzsäure nicht aufgenommenen Rückstande sich vorfinden. Erlaubt es daher die Beschaffenheit des Prüfungsobjects, so muss, um erforderlichen Falls darüber Gewissheit zu erlangen, ein anderer Theil desselben zunächst, ohne alle vorgängige heisse Behandlung mit einer Säure, mit stärkstem Weingeist, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, kalt ausgezogen, der filtrirte Auszug abdestillirt oder verdunstet und der Rückstand nun mit Aether behandelt werden. Findet sich Quecksilberchlorid in der ätherischen Lösung oder vielmehr in dem nach Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Rückstande, so ist dies ein vollgültiger Beweis, dass das Quecksilber entweder

Ermittelung acuter Quecksilbergifte.

*) Das Einbringen wird am besten auf die Weise bewerkstelligt, dass man das vorgängig gut ausgetrocknete Gemenge auf ein schmales rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapiers schüttet, dieses dann in die Röhre einschiebt, umdreht und behutsam wieder herauszieht.

als Quecksilberchlorid, oder als eine durch sehr verdünnte Salzsäure in der Kälte in Quecksilberchlorid überführbare Verbindung (Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydsalze, weisses Präcipitat, Cyanquecksilber), also als ein acutes Quecksilbergift in dem der Untersuchung unterworfenen Gegenstande enthalten gewesen ist.

9. Silbergifte.

Reines und legirtes Silber.

§ 70. Silber, wenn es rein ist, wird weder von säuerlichen, noch von salzigen Nahrungsmitteln irgend wie angegriffen, kann daher auch denselben keinerlei schädliche Eigenschaften ertheilen. Dies ist aber mit vielen silberähnlichen Metallgemischen (Legirungen) nicht der Fall, welche entweder überhaupt kein Silber, oder solches nur als oberflächlichen Ueberzug, oder mit andern Metallen (Kupfer, Kupfer und Nickel, Zink) legirt enthalten. Bleiben aus solchem Metalle verfertigte Gegenstände, z. B. Löffel, mit den genannten Nahrungsmitteln längere Zeit in Berührung, so werden die fremden Metalle mehr oder weniger reichlich oxydirt und gelöst, gehen somit in die Nahrungsmittel über und vergiften dieselben.

Erkennung ächter Uebersilberung.

Ob ein silberähnlicher Gegenstand überhaupt Silber enthält, erfährt man am schnellsten mit Hülfe der Runge'schen Probe, welche darin besteht, dass man den Gegenstand an irgend einer Stelle mit einem Gemisch aus einer Auflösung von 1½ Th. rothem chromsauren Kali in 16 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter reiner Schwefelsäure (an dessen Stelle auch eine gesättigte Lösung von rothem chromsauren Kali in reiner officineller Salpetersäure benutzt werden kann) betupft. Hat man es mit reinem Silber oder mit einer Silberlegirung zu thun, die mindestens die Hälfte ihres Gewichtes an Silber enthält, so entsteht sofort ein sehr charakteristischer purpurrother Flecken durch Bildung von chromsaurem Silberoxyd. Weil aber der fragliche Gegenstand auch nur oberflächlich übersilbert sein könnte, so muss man, um auch hierüber Gewissheit zu erhalten, die Prüfung auf einer Stelle der Oberfläche wiederholen, welche vorher sorgfältig abgeschabt worden ist. Hat man sich nun von dem Silbergehalt des Gegenstandes durch seine

Qualitative und quantitative Bestimmung des Silbers.

ganze Masse überzeugt, und will man ferner dessen Löthigkeit, d. h. dessen absoluten Gehalt kennen lernen, so geschieht dies durch die Strichprobe, oder am sichersten durch die chemisch-analytische Probe, welche letztere allerdings die Consumtion eines aliquoten Theils des Gegenstandes bedingt und darauf beruht, dass Silber durch Salpetersäure oxydirt und gelöst, und aus solcher Lösung durch Kochsalz als Chlorsilber, das durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure und Löslichkeit in Salmiakgeist charakterisirt ist, gefällt wird, und aus dessen Gewicht sich dann leicht der Silbergehalt der zur Untersuchung verwandten Gewichtsmenge von dem fraglichen Gegenstande berechnen lässt. 143,5 Th. Chlorsilber sind = 108 Silber, folglich $\frac{108}{143,5} = 0,7526$, somit giebt jedwede Gewichtsmenge Chlorsilber mit 0,7526 multiplicirt als Product die entsprechende Menge Silber.

Höllenstein.

Von Silberpräparaten ist wesentlich das salpetersaure Silberoxyd (Silbersalpeter) sowohl krystallisirt, als auch in Stangenform gegossen (Höllenstein) eine Handelswaare und wird auch als Arzneimittel benutzt. Die krystallisirte Verbindung bildet farblose rhombische Blätter oder Tafeln, das geschmolzene weisse oder grauweisse Stängelchen von der Länge und Dicke eines Federkiels. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, stösst röthlichgelbe Dämpfe aus, veranlasst Funkensprühen und hinterlässt endlich auf der Kohle einen Ueberzug von reinem Silber, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korn zusammenfliesst. Beide Arten des Präparats sind in dem gleichen Gewichte Wasser löslich, die Lösung wird (bei Abwesenheit von Salpeter) durch stärksten Weingeist nicht getrübt, und bei Abwesenheit von Kupfer durch Salmiakgeist nicht gebläuet; die Oberhaut, überhaupt organisches Gewebe, wird dadurch schwarz gefärbt.

§ 71. Um organische Gemenge irgend welcher Art auf Silbergehalt zu prüfen, versetzt man dieselben in einem Setzkolben, wenn flüssig, unmittelbar, wenn fest oder breiig, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, mit reiner Salzsäure bis zur sehr stark sauren Reaction, lässt das Gemisch eine kurze Weile aufkochen, dann erkalten und nach noch-

maliger Verdünnung mit Wasser absetzen. Man giesst nach längerer Zeit die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, spült Kolben und Filter so lange mit neuen Portionen reinen Wassers aus, bis das Abfliessende nicht mehr auf Lackmuspapier reagirt, tränkt endlich Filter und Inhalt mit einer gesättigten wässerigen Lösung von koblensaurem Natron und lässt trocken werden. Man faltet das trockene Filter zusammen und legt es in einen zwischen Kohlen bis zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel. Nachdem die Einäscherung oder Verkohlung vollendet, lässt man erkalten, bringt den Rückstand in einen Kolben und zieht denselben successiv zunächst wiederholt mit Wasser und den Rückstand dann mit erwärmter officineller Salpetersäure aus. Die filtrirte salpetersaure Flüssigkeit wird endlich mit wenig Kochsalzlösung versetzt. Ein hierbei entstehender weisser käsiger Niederschlag kann nur Chlorsilber sein. Dieses ist in heissem Wasser und officineller Salpetersäure ganz unlöslich, löslich in Salmiakgeist und wird beim Glühen mit oxalsaurem Ammoniak in einem kleinen Porcellantiegel zu metallischem Silber reducirt. — Bei Ausführung der Prüfung durch Destillation mit Salzsäure, wie solche zu wiederholten Malen in dem vorhergehenden Abschnitte beschrieben worden, bleibt das Silber, wenn es vorhanden, beim Abfiltriren des mit vielem Wasser verdünnten Destillationsrückstandes in dem Filter zurück und kann darin in der so eben beschriebenen Weise aufgesucht werden.

Prüfung organischer Gemenge auf Silber.

10. Goldgifte.

§ 72. Gold wird, wenn ächt, von salzigen und säuerlichen Flüssigkeiten nicht im mindesten angegriffen, schützt auch andere leicht oxydirbare Metalle vor solchem Angriffe, wenn diese damit in hinreichendem Maasse überzogen (vergoldet) sind. Die Aechtheit des Goldes ergiebt sich leicht aus seiner vollständigen Unlöslichkeit sowohl in reiner Salzsäure, als auch in reiner Salpetersäure, gleichviel ob kalt oder warm, und auch aus dem specifischen Gewichte (19,4). Die Aechtheit eines Goldüberzuges (Vergoldung) wird am besten und schnellsten mittelst einer verdünnten wässerigen Lösung von Kupferchlorid (durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in officineller reiner Salzsäure und nach-

Erkennung reinen Goldes und ächter Vergoldung.

trägliches Verdünnen mit der 8fachen Menge Wasser gewonnen) erkannt, indem man den fraglichen Gegenstand, nach vorgängiger Entfernung von etwa darauf haftendem Lack durch Bestreichen mit stärkstem Weingeist an der zu prüfenden Stelle, damit betupft. Eine ächte Vergoldung bleibt unverändert, auf einer unächten entsteht ein schwarzer Fleck.

Chlorgold.

Von Goldpräparaten wird wesentlich das Goldchlorid, sowohl rein als auch mit Chlornatrium verbunden und gemengt, in manchen Künsten und Gewerben und auch als Arzneimittel benutzt, ist daher eine Handelswaare und findet sich in gewissen Werkstätten vor. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslich. Die wässerige Lösung hat eine goldgelbe Farbe, färbt die Oberhaut purpurfarben, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt, bei sehr grosser Verdünnung durch Eisenvitriollösung bläulich gefärbt und allmälig wird metallisches Gold als braunes Pulver abgeschieden. Wird die Goldchloridlösung mit einer Auflösung von Kleesäure versetzt und gekocht, so wird alles Gold metallisch abgeschieden und überkleidet die Wandungen des Glases, ebenso wirkt schwefelige Säure. Die vom Gold abfiltrirte Flüssigkeit erleidet nun, wenn das Gold rein war, durch Schwefelwasserstoffwasser keine weitere Veränderung, weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von Salmiakgeist.

Aufsuchung von Gold in organischen Gemengen.

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Gold zu ermitteln, verfährt man wie bei Aufsuchung von Silber (§ 163), mit dem Unterschiede, dass nicht der salpetersaure Auszug, sondern der durch Salpetersäure nicht aufgenommene Rückstand schliesslich auf Gold geprüft wird. Zu diesem Behufe wird dieser Rückstand mit einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) heiss digerirt, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunsten gelassen. Der Rückstand wird dann mit Wasser aufgenommen und mit Eisenvitriollösung auf Gold geprüft.

VII.

Cyangifte.

§ 73. Zu den theils als Arzneimittel, theils in der Parfümerie- und Liqueurfabrikation benutzten, theils in technischen Werkstätten vorkommenden giftigen Cyanpräparaten gehören wesentlich: die Cyanwasserstoff- oder Blausäure, die blausäurehaltigen destillirten Wässer und ätherischen Oele, das Cyankalium, das Cyanzink und das Cyanquecksilber. Von letzterem ist bereit S. 154 die Rede gewesen. Das gelbe und das rothe Cyaneisenkalium (gelbes und rothes Blutlaugensalz) sind nicht giftig, und ebenso auch nicht das blaue Cyaneisen oder Berlinerblau, wofern es keine anderweitigen schädlichen Einmengungen enthält. Giftige Cyanpräparate.

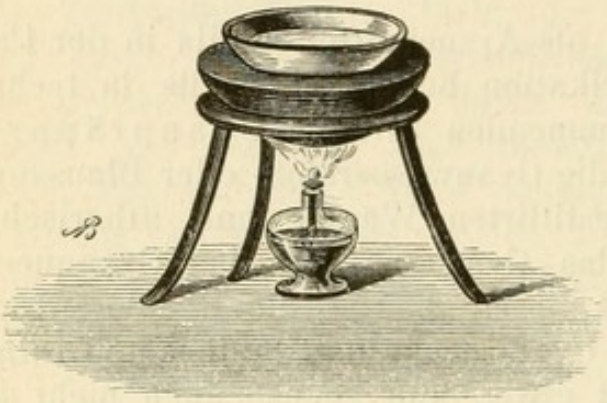
Das zweckmässigste allgemeine chemische Gegenmittel gegen Cyangifte, wofern bei der Raschheit der giftigen Wirkung dessen Anwendung noch möglich ist, ist ein Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen, hydratischem Eisenoxydul und Magnesia mit Wasser, dessen Bereitung S. 5 angegeben ist. Gegenmittel.

1) Die sogenannte Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure der Officinen *(Acidum borussicum s. hydrocyanatum s. cyankydricum)* ist eine Auflösung von Cyanwasserstoffgas in Wasser oder Weingeist, deren Gehalt an reiner Blausäure gewöhnlich 2 % beträgt, aber auch weniger oder mehr betragen kann, je nach den speciellen gesetzlichen Vorschriften, der Aufbewahrungsweise u. s. w. Es ist eine farblose oder, wenn bereits in Zersetzung begriffen, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, welcher gewöhnlich mit dem Geruche Blausäure.

Blausäure, deren Verhalten gegen Reagentien.

der mit Wasser angestossenen bitteren Mandeln verglichen wird. Eine vorräthige Lösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorür *(Ferrum chloratum solutum Ph. Bor.)*, welche immer mehr oder weniger oxyd- oder chloridhaltig ist, bringt darin keinen blauen Niederschlag hervor, wird aber nachträglich etwas Kalilauge zugefügt, die Mischung geschüttelt und hierauf Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugegeben und abermals geschüttelt, so erscheint die saure Mischung nun tiefblau gefärbt und lässt auch allmälig einen derartigen Niederschlag fallen. — Wird etwas von der Flüssigkeit — nachdem man sich durch vorgängige besondere Prüfung überzeugt, dass sie durch verdünnte Eisenchloridlösung nicht unmittelbar geröthet wird — mit einigen Tropfen gelber Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, die Mischung im Wasserbade (Fig. 35) eintrocknen gelassen, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen und mittelst eines Glasstabes etwas verdünnte Eisenchloridlösung hinzugethan, so entsteht eine dauernde tiefrothe Färbung durch Bildung von Eisensulfocyanid oder Eisenrhodanid.

Fig. 35.



Ausser diesen beiden entscheidenden Reactionen bietet Blausäure gewissen Reagentien gegenüber noch einige andere charakteristische Erscheinungen dar, welche jedoch keineswegs so ausschliesslicher Art sind, wie die beiden eben beschriebenen. Diese Reagentien sind:

a) Höllensteinlösung. Diese bringt in einer blausäurehaltigen Lösung einen weissen käsigen Niederschlag (Cyansilber) hervor, welcher in Betreff des äusseren Ansehens, des Verhaltens gegen Salpetersäure und Salmiakgeist ganz demjenigen gleicht, welchen Salzsäure unter ähnlichen Verhältnissen hervorruft, sich aber davon darin unterscheidet:

α) dass er beim Glühen in einem kleinen offenen Porcellantiegel leicht zersetzt und in metallisches Silber übergeführt wird, was mit Chlorsilber nicht der Fall ist;

β) dass er, mit etwas verdünntem gelben Schwefelammonium heftig geschüttelt, nach dem Abfiltriren ein Filtrat liefert, welches im Wasserbade verdunstet und dann mit etwas verdünnter Eisenchloridlösung aufgenommen die oben beschriebene blutrothe Reaction liefert; Erkennung der Blausäure.

γ) dass er vollkommen ausgetrocknet und mit ungefähr dem anderthalbfachen Gewichte Iod gemengt und hierauf in einem schmalen Reagircylinder oder im Glaskölbchen erhitzt, ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat (Iodcyan) liefert; endlich

δ) dass er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geschüttelt und filtrirt ein Filtrat giebt, worin in der oben angegebenen Weise die Bildung von Berlinerblau hervorgerufen werden kann.

b) Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Diese veranlasst in Blausäurelösung einen schweren grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) und Bildung von Quecksilbercyanid, welches in Lösung verbleibt. Eine derartige Abscheidung von metallischem Quecksilber kann aber noch durch manche andere desoxydirende Substanz bewirkt werden.

2) Blausäurehaltige destillirte Wässer sind besonders das über gestossene bittere Mandeln *(Aqua Amygdalarum amararum)*, Pfirsichkerne, Kirschlorbeerblätter *(Aqua Lauro-Cerasi)*, Ahlkirschbaumrinde *(Aqua Pruni Padi)* abdestillirte Wasser. Es sind mehr oder weniger klare Flüssigkeiten, von eigenthümlichem mehr oder minder bittermandelähnlichen Geruche, welcher letztere aber hier für die Anwesenheit von Blausäure durchaus kein Zeugniss ablegt, da dieser Geruch keineswegs durch Blausäuregehalt, sondern durch ein ätherisches Oel bedingt wird, dem derselbe auch ohne Blausäuregehalt eigenthümlich ist. Unzweifelhaft kann der Blausäuregehalt nur durch Bildung von Berlinerblau oder von Eisenrhodanid nachgewiesen werden, was in derselben Weise, wie oben bei der Blausäure angegeben, ausgeführt werden kann. Es darf übrigens hierbei nicht ausser Acht gelassen werden, dass in diesen Präparaten die auf die oben angeführte Weise erkannte Blausäure darin mehr oder weniger in einem latenten Zustande sich vorfinden kann, wie sich daraus ergiebt, dass dieselben, un- Blausäurehaltige Wässer.

geachtet der bedeutenden Berlinerblaureaction, mit Höllenstein- und Quecksilberoxydullösung unmittelbar doch eine verhältnissmässig sehr geringe Reaction geben, eine viel bedeutendere dagegen, wenn man etwas von dem Wasser zunächst mit etwas Salmiakgeist versetzt, dann eine Zeitlang schüttelt, die Mischung hierauf mit Salpetersäure ansäuert und nur Silber- oder Quecksilberoxydullösung zufügt. — Werden diese blausäurehaltigen destillirten Wässer mit einem Gemisch aus Eisenchlorür und überschüssiger gebrannter Magnesia eine Zeitlang digerirt und dann abdestillirt, so lässt das Destillat in Betreff des Geruches kaum eine Verschiedenheit erkennen, doch ist darin keine Blausäure mehr nachzuweisen und mit dieser ist auch die Giftigkeit beseitigt.

Blausäurehaltige Oele.

3) Blausäurehaltige ätherische Oele sind das rohe ätherische Mandelöl *(Oleum aethereum Amygdalarum am.)*, Kirschlorbeeröl *(Ol. aeth. Lauro-Cerasi)*, Pfirsichkernöl und Traubenkirschbaumöl *(Ol. Pruni Padi)*. Es sind fast farblose oder wenig gelblich gefärbte ölige Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, dem der gleichnamigen Wässer ähnlich, nur stärker, auf Wasser getröpfelt darin untersinkend und beim Schütteln sich lösend, wenn das Wasser etwa die 200fache Menge davon beträgt. Wird diese Lösung zunächst mit etwas Aetzkalilösung versetzt und geschüttelt, darauf etwas Eisenvitriol- oder offic. Eisenchlorürlösung zugefügt und abermals geschüttelt, endlich offic. Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, so erscheint die Mischung durch Bildung von Berlinerblau blau oder grünlichblau gefärbt und bei ruhigem Stehen lagert sich ein blauer Bodensatz ab. Der Blausäuregehalt der genannten ätherischen Oele bietet übrigens grosse Schwankungen (zwischen 3 u. 14 %) dar; auch befindet sich die Blausäure darin theils frei, theils latent, wovon man sich nach geschehener Lösung in Wasser in ähnlicher Weise, wie oben beim Bittermandelwasser angegeben, überzeugen kann. Wie die blausäurehaltigen destillirten Wässer können auch die blausäurehaltigen ätherischen Oele entblausäuert werden, ohne dadurch an dem eigenthümlichen Geruch einzubüssen, um dessentwillen dieselben in der Parfümerie- und Liqueurfabrikation benutzt werden, doch haben sie hierdurch alle Giftigkeit verloren.

Unter dem Namen künstliches Bittermandelöl kommt im

Handel eine ölige Flüssigkeit vor, welche in Betreff des Geruches viel Aehnlichkeit mit dem echten Mandelöl hat, demselben wohl auch substituirt wird, obwohl es in Bezug auf Ursprung und chemische Verhältnisse durchaus nichts damit gemein hat. Dieses künstliche Bittermandelöl, auch *Essence de Mirban* genannt, ist ein Kunstproduct, durch Einwirkung stärkster Salpetersäure auf Phenylhydrür (Benzin, Benzol) = $C^{12}H^5, H$ erzeugt, sein chemischer Name ist Nitrophenyl oder Phenylnitroxylür, d. h. Phenylhydrür, dessen ausserhalb des Radicals stehender Wasserstoff durch Nitroxyl (NO^4) substituirt ist, also $C^{12}H^5, NO^4$. Dieser Körper ist an und für sich giftig und geht auch leicht in das noch giftigere Anilin über; es ist daher dessen Verwendung zur Parfümirung von Liqueuren anstatt entblausäuerten Bittermandelöls durchaus unzulässig. Falsches Bittermandelöl oder Nitrophenyl.

Das Nitrophenyl ist vom ätherischen Bittermandelöl zunächst durch ein viel höheres spec. Gewicht (1,209) und höheren Siedepunkt (über + 200° C.) unterschieden (das spec. Gew. des echten Bittermandelöls schwankt zwischen 1,04 und 1,06, der Siedepunkt zwischen 170 und 180° C.); es ist ferner mit einer concentrirten wasserigen Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron beim Digeriren damit in mässiger Wärme (Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser) nicht mischbar, was mit dem echten ätherischen Mandelöl, wie mit allen öligen Aldehyden, der Fall ist, und kann endlich in so leicht erkenntliches Anilin übergeführt werden.

Zu diesem letzteren Zwecke löst man in einem Setzkölbchen etwas von dem verdächtigen Oele in starker Essigsäure, setzt etwas reine Zinkfeile zu, schüttelt, verdünnt nach kurzer Weile mit Wasser, übersättigt mit Aetznatronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drahtnetzes über der Weingeistlampe ab. Bei Vorhandensein von Anilin (Phenylamin), welches sich aus dem Nitrophenyl durch Austritt des Sauerstoffs und Eintritt von Wasserstoff erzeugt hat (nämlich $C^{12}H^5, NO^4 + 6H = 4HO + NC^{12}H^7$ oder $N\begin{matrix}H^2\\C^{12}H^5\end{matrix}$), reagirt das Destillat schwach alkalisch und färbt sich beim Zusatze von Chlorkalklösung violett.

Soll Nitrophenyl in Liqueuren (sogenannter Persikoliqueur) aufgesucht werden, so wird zunächst eine angemessene Portion des letzteren aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei das Nitrophenyl, wenn es vorhanden, in Folge seines hohen Siedepunktes im Rück- Erkennung des Nitrophenyls in Liqueuren.

stande verbleibt und bei Aufnahme desselben mit Wasser als eine schwere ölige Flüssigkeit sich am Boden sammelt, welche sich nun in der soeben angedeuteten Weise in Anilin überführen lässt.

Cyankalium.

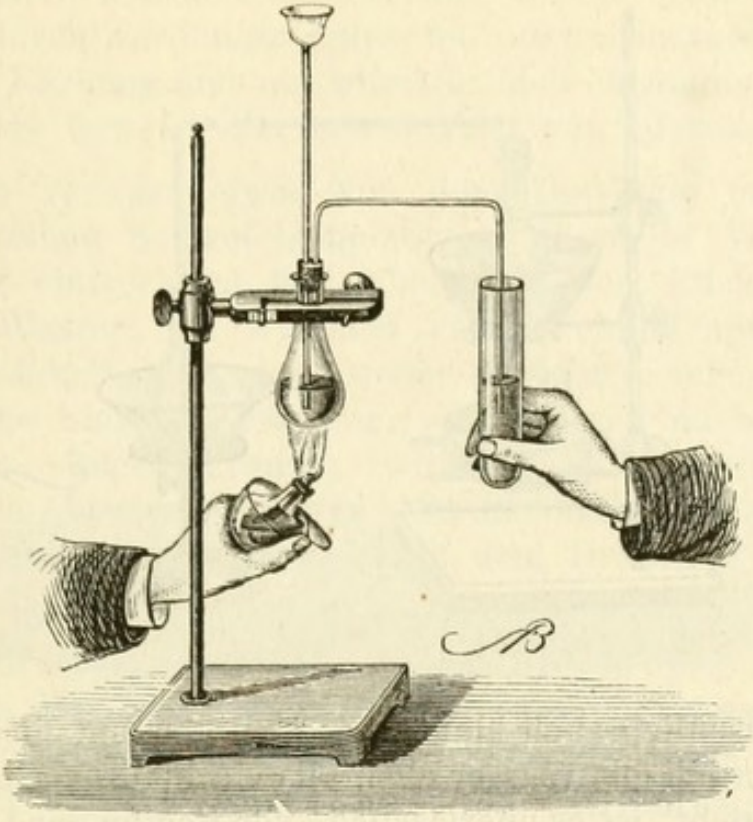
4) Cyankalium wird technisch bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung, analytisch als Reductionsmittel und zuweilen auch medicinisch angewandt, zu welchem letzteren Zwecke es aber durchaus ungeeignet ist. Es gehört zu den tödtlichsten Giften, erfordert daher in der Handhabung und Aufbewahrung grosse Vorsicht. Im Handel kommt das Cyankalium gewöhnlich in Gestalt von weissen harten Massen, oder auch als weisse Stängelchen von der Dicke eines Federkiels vor. Bei nicht gutem Verschlusse wird es leicht feucht, zerfliesst sogar und riecht dann stark nach Blausäure, da es eben schon durch Wasser mehr oder weniger, je nach der Menge des Wassers, in Kaliumoxydhydrat und Cyanwasserstoff umgesetzt wird. Noch mehr und schneller geschieht dies, wenn gleichzeitig eine wirkliche Säure, auch die schwächste, vorhanden ist, daher denn auch die grosse Giftigkeit. Wird ein Wenig davon (ein Stückchen von der Grösse eines Nadelkopfes reicht aus) zu etwas von einer verdünnten Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung, zu welcher man vorher einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, gegeben, so entsteht weder blaue Färbung, noch blauer Niederschlag; fügt man aber nun zunächst Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction hinzu, schüttelt, und säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an, so tritt sogleich die oben erwähnte Reaction ein. — Mit Wasser der Destillation unterworfen, giebt Cyankalium ein blausäurehaltiges Destillat.

Cyanzink.

5) Cyanzink *(Zincum cyanatum sine ferro)* ist ein weisses Pulver, geruchlos oder von sehr schwachem Geruche nach Blausäure, giftig, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich; wird das wässerige Gemisch erwärmt und tropfenweise Salzsäure hinzugefügt, so verschwindet das Pulver vollständig unter Entwickelung von Blausäure, welche leicht durch den Geruch wahrnehmbar, aber auch durch Reagentien erkannt wird, wenn man zur Ausführung des Versuches des in Fig. 36 abgebildeten kleinen Apparates sich bedient, die Blausäure in etwas Wasser auffängt und mit dieser Lösung nun die S. 166 beschriebenen Prüfungen anstellt. Wird

die nach Austreibung der Blausäure gewonnene farblose Lösung, welche nun Chlorzink enthält, mit Aetzammoniak ver- Erkennung des Cyanzinks.

Fig. 36.



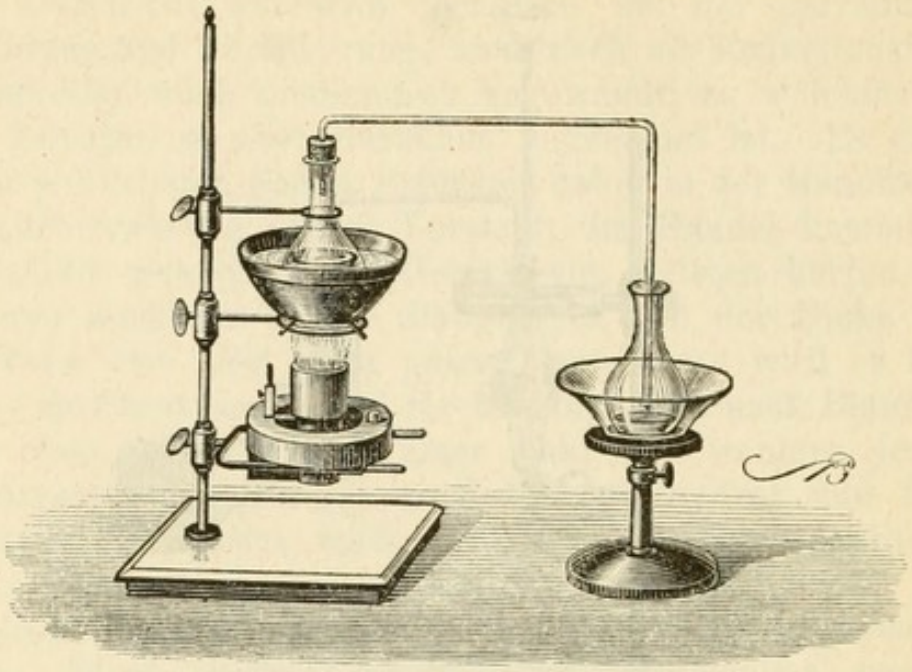
setzt, so entsteht anfangs eine weisse Trübung, welche bei weiterem Zusatz von Ammoniak verschwindet und bei nachherigem Zutröpfeln von Schwefelammonium wieder erscheint (Schwefelzink).

Ermittelung von Cyangiften in organischen Gemengen.

§ 74. Sollen organische Gemenge, z. B. Liqueure, Arzneimischungen, Leichentheile u. s. w., auf Cyangifte geprüft werden, so wird man zunächst feststellen, ob das Prüfungsobject irgend einen hierauf bezüglichen verdächtigen Geruch kundgiebt, und hierauf, gleichviel ob ein solcher Geruch wahrgenommen wird oder nicht, das Gemenge oder einen aliquoten Theil desselben der Destillation aus dem Chlorcalciumbade, und zwar am zweckmässigsten mit Anwendung eines der hier beigegeb. Fig. 37 entsprechenden Apparates unterwerfen. In Anbetracht jedoch, dass das an und für sich nicht Prüfung organischer Gemenge auf Cyangifte.

giftige, im Handel und Wandel sehr verbreitete gelbe Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, Ferrocyan-

Fig. 37.



Vorprüfung auf Blutlaugensalz.

kalium, fälschlich auch blausaures Kali genannt) bei anhaltender Destillation mit Wasser ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat ausgiebt, ist es unerlässlich, vor Beginn der Destillation eine kleine Probe des fraglichen Gegenstandes einer Vorprüfung zu unterwerfen. Man schüttelt zu diesem Behufe etwas davon mit Wasser, filtrirt, macht das Filtrat, wenn nöthig, durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sauer und prüft hierauf mit vorräthiger Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung (also Lösungen, welche gleichzeitig Oxydul und Oxyd oder Chlorür und Chlorid enthalten). Hat sich nun durch das Nichterscheinen einer blauen Färbung oder eines blauen Niederschlages die Abwesenheit von Blutlaugensalz (gelbem und rothem) und anderen ähnlichen Verbindungen herausgestellt, so schreitet man zur Ausführung der Destillation in der vorerwähnten Weise, und setzt dieselbe fort, so lange als noch wahrnehmbar etwas überdestillirt. Man lässt dann erkalten, giesst das Destillat in ein vorher tarirtes gut verschliessbares Gefäss aus, bestimmt dessen absolutes Gewicht und unterwirft sodann aliquote Theile desselben folgenden qualitativen Prüfungen auf Blausäure:

a) Man giebt etwas davon in einen Reagircylinder oder

einen kleinen Setzkolben, macht durch einige Tropfen Aetzkalilauge alkalisch, fügt darauf etwas von einer vorräthigen Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung *(Ferrum chloratum solutum Ph. Bor.)* hinzu, schüttelt, und macht schliesslich das Gemisch durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure sauer — eine blaue Färbung und ein allmälig sich einstellender blauer Niederschlag beweist die Anwesenheit von Blausäure. Prüfung des Destillats auf Blausäure.

b) Man versetzt etwas von dem Destillate mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums, lässt im Wasserbade vollständig eintrocknen und übergiesst den Rückstand mit wenigem Wasser, zu welchem vorher ein Tropfen Eisenchloridflüssigkeit und eben soviel Salzsäure zugesetzt worden — eine blutrothe Färbung, welche auch nach weiterem Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet, beweist die Anwesenheit von Rhodanammonium und somit die Anwesenheit von Blausäure in dem Destillate.

§ 75. Sollte es nach diesen positiven Ergebnissen wünschenswerth sein, auch die Menge der in dem Destillate enthaltenen Blausäure kennen zu lernen, so geschieht dies durch Ueberführung derselben in Cyansilber, doch muss man sich vorher von der Abwesenheit von Salzsäure in dem Destillate überzeugen. Man wägt zu diesem Zwecke einen aliquoten Theil davon in einem Becherglase ab, fügt etwas reinen Salmiakgeist hinzu und lässt im Wasserbade (Fig. 38) vollständig eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, macht mit reiner Salpetersäure sauer und versetzt mit Höllensteinlösung — es darf weder Niederschlag noch Trübung entstehen, welche nichts anderes als Chlorsilber sein könnten und somit auf die Anwesenheit von Salzsäure in dem Destillate hinweisen würden. Ist nun diese Prüfung negativ ausgefallen, so macht man einen abgewogenen Theil oder den gewogenen Rest des Destillats, je nach der Stärke der Reaction, mit reiner Salpetersäure sauer, fällt mit Höllenstein- Deren quantitative Bestimmung.

Fig. 38.



lösung vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier ungeröthet lässt, lässt dann bei der Temperatur des kochenden Wassers trocken werden und wägt, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Mehrgewicht des inneren Filters durch 5 getheilt ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure und diese mit 50 multiplicirt die entsprechende Menge officineller Blausäure zu 2 % Säuregehalt.

Quantitative Bestimmung der Blausäure neben Salzsäure.

Diese Rechnung würde natürlicher Weise nicht richtig sein, wenn das Destillat neben Cyanwasserstoffsäure auch Chlorwasserstoffsäure enthielte. Hat sich daher bei der obigen Prüfung Letzteres ergeben, so muss, bevor man zur quantitativen Prüfung des Destillats schreitet, die Chlorwasserstoffsäure beseitigt werden. Dies geschieht durch Umdestilliren des Destillats mit einem Zusatze von reinem Borax, wobei die Chlorwasserstoffsäure in dem Destillationsrückstande in der Form von Chlornatrium zurückbleibt, die Cyanwasserstoffsäure aber unverkürzt mit überdestillirt und nun mittelst Höllensteinlösung in der vorbeschriebenen Weise als Cyansilber ausgefällt werden kann. Man kann aber auch diese zweite Destillation umgehen, wenn man von vornherein die Prüfung auf Salzsäure sogleich quantitativ ausführt, die Menge des entstandenen Chlorsilbers auf die Quantität der zur quantitativen Bestimmung der Blausäure verwandten Menge des Destillats berechnet, vom Gesammtgewicht des Silberniederschlages abzieht und den Rest als Cyansilber in Rechnung bringt.

§ 76. Hatte sich bei der ersten Destillation überhaupt kein blausäurehaltiges Destillat ergeben, so erübrigt es noch, die Destillation zu wiederholen, nachdem man den Rückstand im Kolben mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen hat. Fällt nun jetzt das Destillat blausäurehaltig aus, so kann dies nur davon herrühren, dass das Prüfungsobject zwar weder freie Blausäure, noch eine in der Siedehitze durch Wasser allein unter Ausgabe von Bläusäure zerzetzbare giftige Cyanverbindung (Cyankalium) enthält, wohl aber solche, die unter gleichen Verhältnissen durch verdünnte Salzsäure zerlegt werden, wie z. B. Cyanzink und Cyanquecksilber. Eine weitere Prüfung des Destillations-

rückstandes nach dieser Seite hin ist dann natürlicher Weise unumgänglich.

Erkennung von Blausäure neben Blutlaugensalz.

Wird eine wässerige Lösung von Blutlaugensalz in einem Destillirapparate längere Zeit erhitzt, so erleidet das Salz, wie bereits S. 172 erwähnt, allmälig eine Zersetzung. Es wird Eisenoxyd erzeugt und abgeschieden, und das Destillat ist blausäurehaltig. Beim Erhitzen im Wasserbade geht diese Zersetzung viel langsamer vor sich, so dass sie erst nach mehrstündiger Erhitzung wahrgenommen werden kann, und sie wird ganz verhindert, wenn zu der Lösung des Blutlaugensalzes eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali zugesetzt worden. Wird dagegen eine Flüssigkeit, zu welcher freie Blausäure oder auch etwas Cyankalium zugesetzt worden, mit einem Zusatze von zweifach-kohlensaurem Kali der Destillation unterworfen, so wird dadurch das Ueberdestilliren von Blausäure nicht im Mindesten beeinträchtigt, bei Cyankalium sogar beschleunigt. Man kann diese Verhältnisse benutzen, wenn es sich darum handelt, organische Gemenge, worin man die Anwesenheit von nicht giftigem Blutlaugensalz nachgewiesen, auf etwaige gleichzeitige Anwesenheit von freier Blausäure oder von Cyankalium zu prüfen, indem man zu diesem Zwecke zwei gleich grosse Antheile von dem Prüfungsobjecte nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, wenn solche erforderlich, den einen unmittelbar, den andern mit einem Zusatze von zweifach-kohlensaurem Kali, der Destillation unterwirft.

VIII.

Giftige Alkaloide.

Was unter Alkaloiden zu verstehen.

§ 77. Mit dem Collectivnamen Alkaloide wird eine Gruppe organischer Verbindungen bezeichnet, welche den Säuren gegenüber den anorganischen Alkalien ähnlich sich verhalten, insofern sie wie diese mit den ersteren weitere Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen eingehen, in denen die Acidität der Säure mehr oder weniger vollständig neutralisirt ist. In ihrer Zusammensetzung sind sie aber wesentlich von den Alkalien unterschieden, denn während diese fast ausschliesslich Metalloxyde sind, also nur aus zwei Elementen bestehen, enthalten die Alkaloide deren mindestens drei, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und der grössere Theil ausserdem noch Sauerstoff. Sie sind daher auch beim Erhitzen an der Luft vollständig verbrennlich, ohne, wenn rein, irgend einen Rückstand zurückzulassen, während die Alkalien feuerbeständige verbrannte Körper sind.

Die Alkaloide sind, was die natürlich vorkommenden anlangt, mehrentheils Erzeugnisse der pflanzlichen Lebensthätigkeit und werden vorzugsweise in solchen Pflanzen angetroffen, welche durch eine grosse arzneiliche Wirksamkeit, als deren Träger sie sich kundgeben, ausgezeichnet sind. Ganz besonders ist letzteres bei den giftigen Pflanzen der Fall, und es gehören daher auch viele von diesen Alkaloiden zu den stärksten Giften, deren Ermittelung nicht selten Aufgabe gerichtlich-chemischer Forschung ist. Wie alle complexeren organischen Zusammensetzungen, sind die Alkaloide mehrentheils leicht veränderlich und zersetzbar, daher ist auch ihre Aufsuchung und Nachweisung in organischen Gemengen

(Arzneimischungen, Speisen, Leichentheilen u. dgl.) sehr häufig mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden und erfordert in der Ausführung viel Vor- und Umsicht. Viel weniger als bei anorganischen Giften reichen hier blosse Reactionen aus, um das Vorhandengewesensein eines solchen organischen Giftes mit absoluter Sicherheit zu erweisen, viel mehr muss alles Bestreben dahin gerichtet sein, das betreffende Gift, wenn irgend möglich, in isolirter reiner Form zu gewinnen, so dass die mehrere derselben in ausgezeichneter Weise charakterisirenden chemischen und physiologischen Reactionen dem Richter und dem Gerichtsarzte gegenüber leicht wiederholt werden können. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der vom Arzte an dem Vergifteten beobachteten pathologischen Erscheinungen ist es dann allein möglich, zu einem sicheren Resultate zu gelangen.

Gegenmittel gegen giftige Alkaloide.

Als zweckmässigstes und wohl auch zuverlässigstes chemisches Gegenmittel bei einer Vergiftung durch ein alkaloidisches Gift dürfte wohl eine Mischung aus weisser Magnesia und Gerbsäure zu empfehlen sein, welche bei der Anwendung vorgängig mit Wasser angerührt wird, da bekanntlich die Alkaloide mehrentheils mit Gerbsäure sehr wenig lösliche Verbindungen eingehen. Die Magnesia hat den Zweck, die entgegenstehende Wirkung etwa vorhandener Säure zu beseitigen.

Im Nachfolgenden sollen diejenigen unter den giftigen Alkaloiden, welche wegen ihrer häufigen Anwendung als Arzneimittel und ihres Vorkommens im Handel vorzugsweise geeignet sind, zu Vergiftungen, absichtlichen und unabsichtlichen, Veranlassung zu geben, näher besprochen, dabei aber wesentlich nur die chemischen Verhältnisse derselben hervorgehoben werden, welche in gerichtlich-chemischer Beziehung von unzweideutiger Wichtigkeit sind.

1. Coniin.

§ 78. Coniin (*Conicin*, *Conein*) wird das mit alkalischen Eigenschaften begabte giftige Princip des gefleckten Schierlings (*Conium maculatum*) genannt. Es stellt im reinsten Zustande eine farblose, gewöhnlich aber in Folge von Lufteinwirkung mehr oder weniger gelbliche, sogar braun ge-

Eigenschaften des Coniins

färbte ölige Flüssigkeit dar, von starkem, widerlichem, den Kopf einnehmendem Schierlingsgeruche (dem Mischgeruche von Cellerie und Mäuseharn vergleichbar) und höchst scharfem widerlichen Geschmacke. Es kommt bei nahe 200° C. zum Sieden, destillirt aber, wie ätherische Oele, mit Wasserdämpfen schon bei viel niedrigerer Temperatur über. Auf Platinblech getröpfelt und erhitzt, giebt es entzündliche Dämpfe aus. Auf Wasser getröpfelt, darauf schwimmend (spec. Gew. = 0,88—0,90 bei + 15° C.), in sehr nahe dem 100fachen Gewichte desselben löslich; ebenso kann es auch selbst Wasser aufnehmen, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur. Wird daher vollkommen klares wasserhaltiges Coniin erwärmt (schon die Wärme der Hand kann ausreichen), so trübt es sich; dieselbe Erscheinung bietet eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser dar, weil auch hier die Lösungsfähigkeit des Wassers durch Wärme vermindert wird. Auch kaustische Alkalien vermindern in erheblichem Grade die Löslichkeit des Coniins in Wasser.

Die wässerige Coniinlösung riecht und sckmeckt wie Coniin, nur schwächer, ruft auf das Katzenauge applicirt eine starke Erweiterung der Pupille hervor, bläuet rothes Lackmuspapier vorübergehend, wird durch Iodtinctur braun, durch Kalium-Quecksilberiodidlösung weiss gefällt, ebenso durch eine Lösung von Quecksilberchlorid und von Gerbsäure. Die beiden letztern Niederschläge verschwinden beim Hinzufügen von etwas Salzsäure. Wird Coniin mit etwa der 10fachen Menge Wasser vermischt und darauf tropfenweise stark verdünnte Salzsäure zugefügt, so wird die anfangs milchigte Mischung klar, giebt bei nachherigem Zusatze von Platinchloridlösung unmittelbar keinen Niederschlag, wohl aber bei nachträglichem Zugiessen von stärkstem Weingeiste. Wird die trübe Mischung erwärmt, so löst sich der Niederschlag auf, erscheint aber beim Erkalten wieder.

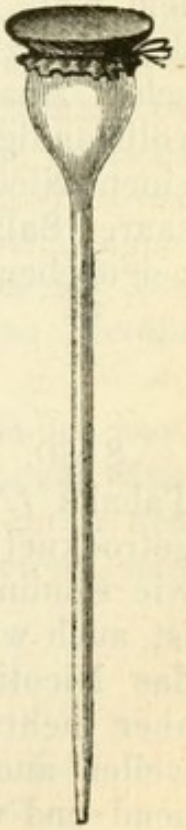
In starkem Weingeist und Aether ist Coniin sehr löslich; die weingeistige Lösung wird beim Zusatz einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure nicht getrübt; wird die oxalsaure weingeistige Mischung nach Zusatz von wenig Wasser in einem Becherglase verdunsten gelassen, so bleibt oxalsaures Coniin zurück, woran nur ein schwacher Geruch

wahrnehmbar; dieser tritt aber sogleich sehr stark hervor, wenn etwas Aetznatronlauge zugefügt wird. Schüttelt man die alkalische Mischung mit etwas reinem (besonders weinölfreiem) Aether, so nimmt dieser das frei gemachte Coniin auf und hinterlässt es beim Verdunsten in einem kleinen mit Filtrirpapier bedeckten Becherglase in Gestalt öliger Tropfen oder Striemen. Diese können nun mit etwas destillirtem Wasser aufgenommen und mit dieser Lösung die vorbeschriebenen Reactionen wiederholt werden.

Ermittelung von Coniin in organischen Gemengen.

§ 79. Handelt es sich speciell um die Aufsuchung von Coniin in organischen Gemengen, so werden diese zunächst mit concentrirter Aetzbarytlösung bis zur alkalischen Reaction vermischt, sodann mit stärkstem Weingeiste ausgezogen. Der filtrirte weingeistige Auszug wird mit Kleesäurelösung bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wenn nöthig, abermals filtrirt, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in ein Setzkölbchen abfiltrirt. Man lässt hierauf einige Tropfen von dem Filtrate in starken Weingeist fallen. Entsteht hierbei eine Trübung (oxalsaures Ammoniak), so lässt man das wässerige Filtrat bei gelinder Wärme abermals bis fast zur Trockene verdunsten, nimmt mit stärkstem Weingeist auf, filtrirt, fügt ein wenig Wasser zu, lässt dann den Weingeist verdunsten und vermischt den wässerigen Rückstand in einem Setzkölbchen zunächst mit Aetznatron, darauf mit Aether, schüttelt und stellt verschlossen zur Absonderung bei Seite. Die aufschwimmende ätherische Flüssigkeit wird mit Hülfe eines kleinen Scheidetrichters oder einer Pipette (Fig. 39, die obere Oeffnung ist mit einer dünnen Kautschuckplatte verschlossen, worauf beim Eintauchen in die aufzusuchende Flüssigkeit mit dem Daumen gedrückt wird) abgesondert und in einem kleinen Becherglase, welches mit weissem Fliesspapier lose bedeckt wird, in mässiger Wärme verdunsten gelassen. Oder man verreibt die in letzter Instanz gewonnene wässerige oxalsaure Lösung mit einem Ueberschusse von gebrannter Magnesia, giebt das Gemisch in eine

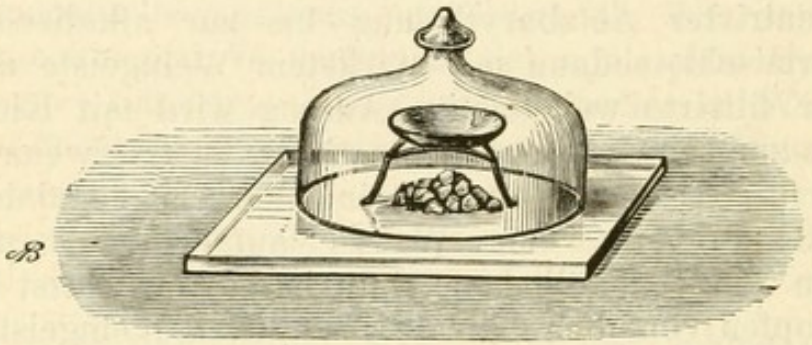
Fig. 39.



Ermittelung von Coniin in organischen Gemengen.

kleine tubulirte Retorte, spült Becherglas und Trichter mit etwas Wasser nach und destillirt innerhalb eines Drahtnetzes oder im Sandbade oder noch besser und sicherer im Chlorzinkbade bei einer Temperatur zwischen 130 und 140° C. ab. Bei Anwesenheit von Coniin zeigt das Destillat dessen eigenthümlichen Geruch, reagirt alkalisch, erscheint möglicher Weise trübe oder trübt sich beim Erwärmen, giebt beim Darüberhalten eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes weisse Nebel, wird beim Umrühren mit demselben Glasstabe, wenn trübe, klar. Lässt man nun diese salzsaure

Fig. 40.



Flüssigkeit unter einer Glasglocke (Fig. 40) über ungelöschtem Kalk längere Zeit stehen und abdunsten, so trocknet dieselbe zu einer mehr oder weniger deutlichen krystallinischen Masse ein, welche in stärkstem Weingeiste leicht und vollständig löslich ist. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag. Diese weingeistige Lösung des salzsauren Salzes wird als Beweisstück dem chemischen Berichte beigegeben.

2. Nicotin.

Nicotin.

§ 80. Nicotin ist das narkotische giftige Princip des Tabaks *(Nicotiana Tabacum)* und in letzterm, bei 100° C. getrocknet angenommen, zu 2—6 % enthalten. Es gehört, wie Coniin, zu den flüssigen und flüchtigen Alkaloiden und ist auch wie dieses sauerstofffrei. In reinem Zustande stellt das Nicotin eine farblose ölige Flüssigkeit dar, erscheint aber mehrentheils durch Einwirkung der Luft gelblich, zuweilen auch bräunlich gefärbt. Es schmeckt scharf, brennend und widerlich, besitzt einen unangenehmen, stechenden,

Eigenschaften des Nicotins.

entfernt tabakähnlichen Geruch, welcher ganz besonders deutlich hervortritt, wenn ein Tropfen davon auf Platinblech erwärmt wird; die hierbei auftretenden Dämpfe sind entzündlich und verbrennen mit stark russender Flamme. In einem Destillationsgefässe erhitzt, kommt es bei etwa 250° C. zum Sieden und destillirt über, doch wird dabei ein grosser Theil zersetzt. Mit Wasser erhitzt, destillirt es bei einer weit niedern Temperatur unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, besonders wenn gleichzeitig ein rascher Strom Kohlensäuregases durch die Retorte hindurch geleitet wird. — Auf Wasser getröpfelt, sinkt das Nicotin unter (wesentlicher Unterschied vom Coniin, welches aufschwimmt), löst sich aber beim Umschütteln leicht darin auf; es ist überhaupt mit Wasser fast in jedem Verhältnisse zu einer klaren Flüssigkeit mischbar, welche sich beim Erwärmen nicht trübt. Die wässerige Nicotinlösung reagirt alkalisch, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Iod und Kaliumquecksilberiodid gefällt, ruft auf das Auge gebracht eine starke und lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor. Es ist auch mit Weingeist und Aether mischbar. Die weingeistige Lösung wird durch eine Oxalsäurelösung nicht getrübt, wohl aber durch Platinchloridlösung. Wird die oxalsäurehaltige weingeistige Nicotinlösung verdunsten gelassen, so bleibt ein fast geruchloser Rückstand, welcher mit etwas Aetznatronlauge übergossen sogleich den charakteristischen Nicotingeruch wahrnehmen lässt. Aether entzieht dem alkalischen Gemische das freigemachte Nicotin. Wird die abgeschiedene ätherische Lösung in einem kleinen Becherglase, welches man mit weissem Fliesspapier bedeckt, bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, so bleibt das Nicotin in Gestalt öliger Tropfen zurück.

Soll Nicotin in organischen Gemengen aufgesucht werden, so ist das hierbei zu befolgende Verfahren ganz dasselbe wie bei Coniin, wovon es sich wesentlich durch den Geruch, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt, und durch das Verhalten zu Wasser unterscheidet.

3. Anilin.

§ 81. Anilin ist ein künstlich erzeugtes Alkaloid, bildet einen Gemengtheil des Dippel'schen Oels (*Oleum ani-*

Eigenschaften des Anilins.

male aethereum), dessen Färbung an der Luft (und arzneiliche Wirksamkeit?) es wesentlich bedingt. Es ist wie Coniin und Nicotin öligflüssig und destillirbar, unterscheidet sich aber in mehrfacher Beziehung wesentlich davon. Es ist in reinstem Zustande zwar farblos, färbt sich aber durch Lufteinwirkung sehr schnell gelblich bis braun, riecht eigenthümlich unangenehm, theerähnlich, schmeckt scharf. Auf Platinblech getröpfelt und erhitzt, verdampft es; die Dämpfe sind entzündlich und brennen mit stark russender Flamme. Auf Wasser getröpfelt, sinkt es darin unter und wird beim Umschütteln nur in sehr geringer Menge gelöst, auch zeigt das Wasser nur eine sehr geringe alkalische Reaction. Wird aber ein wenig von einer verdünnten Säure zugesetzt, so geht es rasch in Lösung über, und diese letztere färbt sich beim Zusatze aufgelösten Chlorkalks vorübergehend violett (dies ist eine charakteristische Reaction des Anilins, welche weder bei Coniin noch bei Nicotin eintritt). Bringt man in einen Reagircylinder etwas dreifachgewässerte Schwefelsäure (d. h. concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist), fügt dann einen Tropfen Anilin, darauf ein Körnchen chromsaures Kali hinzu und erwärmt im Wasserbade, so färbt sich die Mischung allmälig prachtvoll violett und behält auch nach dem Verdünnen mit Wasser diese Farbe bei, doch verschwindet dieselbe nachträglich allmälig. — Mit Weingeist und Aether ist Anilin, wie Coniin und Nicotin, in jedem Verhältnisse mischbar, ebenso mit ätherischen und fetten Oelen. Die weingeistige Lösung ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht (wesentlicher Unterschied von den natürlichen Alkaloiden, welche ohne Ausnahme nach der einen oder der andern Richtung wirksam sind), wird durch eine gleiche Lösung von Oxalsäure getrübt. — Mit den Säuren vereinigt sich Anilin zu leicht krystallisirenden Salzen (daher auch der Name Krystallin), welche in Wasser sehr löslich sind, deren Lösung nicht bitter schmeckt, mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali die oben erwähnte Reaction geben und mit Aetzkalilösung übergossen sogleich den eigenthümlichen Anilingeruch wahrnehmen lassen. Bei Aufsuchung von Anilin in organischen Gemengen wird man genau denselben Gang einschlagen können wie bei der Ermittelung von Coniin unter denselben Verhältnissen, dabei

aber die geringere Löslichkeit des oxalsauren Anilins in starkem Weingeist nicht unberücksichtigt lassen.

4. Morphin.

§ 82. Morphin oder Morphium ist das im Opium vorwaltende wirksame Princip und darin, je nach dem Ursprung des letztern, zu 3—15 % enthalten. In reinem Zustande erscheint es in Gestalt von kleinen weissen spiessigen Krystallen oder als krystallinisches Pulver, ist geruchlos und schmeckt bitter. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, verdampft theilweis, wird aber zum grössten Theile zersetzt unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe und Zurücklassung von Kohle, welche bei fortgesetztem Erhitzen ohne Rückstand verbrennt. — In einem Reagircylinder mit reiner officineller Salpetersäure übergossen, färbt es sich allmälig dunkel hyacynthroth; wird der Cylinder kurze Zeit in heisses Wasser getaucht, dann Salmiakgeist zugefügt, so wird die Färbung tief dunkelbraunroth. — In gleicher Weise mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, tritt weder sogleich, noch beim Eintauchen in heisses Wasser eine Färbung ein, und nur nach längerer Zeit zeigt sich in letzterem Falle eine schwache weinrothe Färbung. — Wird etwas von den fein zerriebenen Krystallen in einen Reagircylinder, worin vorgängig ein wenig mit Wasser verdünnte und mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung gegeben worden, eingetragen und geschüttelt, so färbt sich das Gemisch blau oder, bei überschüssigem Reagens, blaugrün, und reagirt nun auf eine verdünnte Lösung von rothem Blutlaugensalz, in Folge einer vor sich gegangenen Reduction von Eisenchlorid zu Eisenchlorür. — In Wasser, Aether, Amylalkohol und Chloroform ist krystallinisches Morphin nur sehr unbedeutend löslich. Siedendes Wasser nimmt $^1/_{400}$, siedender Weingeist $^1/_{30}$ davon auf, beim Erkalten krystallisirt der grössere Theil heraus. Beide Lösungen, die wässerige und die weingeistige, reagiren alkalisch. Sehr reichlich dagegen wird Morphin von Wasser gelöst, dem ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden.

Charakteristische Eigenschaften des Morphins.

Diese letztere Lösung schmeckt bitter, wird durch Auf-

Verhalten der Morphinlösung zu Reagentien.

lösungen von Kalium-Quecksilberiodid (weiss), durch Iodtinctur (kermesbraun) gefällt, nicht aber durch Gerbsäurelösung (bei nachträglichem Zusatz von aufgelöstem essigsauren Natron entsteht jedoch ein weisser Niederschlag), ebenso auch nicht durch eine kalt bereitete Lösung von zweifachkohlensaurem Kali oder Natron (wird die Mischung nachträglich gekocht, so entweicht Kohlensäure und Morphin scheidet sich krystallinisch ab) und durch Auflösungen von Aetzkali oder Aetznatron, wenn diese einigermaassen in Ueberschuss zugefügt werden (bei nachträglichem Zusatz von aufgelöstem zweifach-kohlensauren Alkali wird Morphin abgeschieden). — Officinelle Salpetersäure ruft in der Lösung allmälig, rascher beim Erwärmen durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser eine gelbrothe Färbung hervor, welche beim Zusatze von Zinnchlorürlösung verschwindet. — Wenig von einer verdünnten Eisenchloridlösung veranlasst eine blaue Färbung, unter Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür. — Iodsäure in der Form einer wässerigen Lösung von iodsaurem Kali zugesetzt, wird zu Iod reducirt, welches mit brauner Farbe gelöst bleibt, beim Schütteln mit Chloroform aber in dieses übergeht und es carmoisinroth färbt, ohne jedoch die darüberstehende Flüssigkeit zu entfärben, die beim Zusatze von Salmiakgeist noch dunkler wird.

Morphinsalze.

Morphin geht mit Säuren salzartige Verbindungen ein, von denen mehrere, so die essigsaure, salzsaure und schwefelsaure, als Arzneimittel benutzt werden. Diese Morphinsalze sind in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, löslich; die wässerige Lösung verhält sich gegen Reagentien (officinelle Salpetersäure, verdünnte Eisenchloridlösung, Iodsäurelösung, aufgelöstes zweifach-kohlensaures Alkali nach vorgängigem Zusatze von etwas überschüssiger Säure, Aetzkalilösung), wie so eben von der mittelst eines Zusatzes verdünnter Schwefelsäure bereiteten wässerigen Morphinlösung angegeben.

§ 83. Soll speciell Morphin in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Getränken, Organentheilen) aufgesucht werden, so müssen diese, wenn consistent, unmittelbar, wenn flüssig, nach vorgängiger Verdunstung im Wasserbade mit concentrirtem Barytwasser bis zur geringen alkali-

schen Reaction angerührt, dann mit starkem Weingeist in einen Digerirkolben gespült und mit solchem zu wiederholten Malen heiss ausgezogen werden. Der filtrirte weingeistige Auszug wird im Wasserbade aus dem Mitscherlich'schen Destillationsapparate (S. 65 Fig. 13) abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser, unter allmäligem Zusatze von Oxalsäurelösung, so dass eine deutliche saure Reaction wahrnehmbar bleibt, aufgenommen und abermals filtrirt. Das Filtrat wird mit gebrannter Magnesia angerührt, im Wasserbade eintrocknen (nöthigenfalls mit einem Zusatze von Glaspulver) gelassen, der Rückstand fein zerrieben und in einem Glaskolben mit stärkstem Weingeiste zu wiederholten Malen siedendheiss behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden in einem Becherglase verdunstet oder aus einem Setzkolben im Wasserbade (S. 172 Fig. 37) abdestillirt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser, zu welchem man tropfenweise stark verdünnte Salzsäure bis zur merklichen sauren Reaction zufügt, heiss aufgenommen und darauf mit einzelnen kleinen Portionen von dieser Lösung die oben beschriebenen Prüfungen mit Kalium-Quecksilberiodid, Iodtinctur, officineller Salpetersäure, verdünnter Eisenchloridlösung, aufgelöstem iodsauren Kali vorgenommen. Sind alle diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so wird der übrig gebliebene grössere Theil von der Lösung in einem Glasschälchen unter einer Glasglocke über ungelöschten Kalk (S. 180 Fig. 40) der Selbstverdunstung überlassen. Es bleibt eine aus kleinen seideglänzenden Nadeln bestehende krystallinische Masse von salzsaurem Morphin zurück, welches dem chemischen Berichte als Beweismittel beigegeben werden kann.

Ermittelung von Morphin in organischen Gemengen.

Wenn das Prüfungsobject ein opiumhaltiges Gemeng war, so kann in dem mit Weingeist erschöpften barythaltigen Rückstande möglicher Weise meconsaurer Baryt enthalten sein, und würde durch sein Vorhandensein bei gleichzeitiger Anwesenheit von Morphin den Beweis liefern, dass letzteres eben in der Form von Opium vorhanden war. Um dies nun zu constatiren, wird dieser Rückstand mit einer wässerigen Lösung von Kleesäure, bis eine saure Reaction deutlich wahrzunehmen, und darauf mit Aether unter öfterem Umschütteln digerirt. Man lässt absetzen, trennt die aufschwimmende ätherische Flüssigkeit mittelst einer Kaut-

Prüfung auf Opium.

schuckpipette (S. 179 Fig. 39) von dem unterhalb befindlichen wässerigen Gemisch, versetzt mit etwas wässerigem Salmiakgeist und lässt den Aether verdunsten oder destillirt aus dem Wasserbade ab. Aus dem wässerigen Rückstande krystallisirt oxalsaures Ammoniak aus, während, wenn Meconsäure vorhanden war, meconsaures Ammoniak in der Mutterlauge zurückbleibt und mittelst verdünnter Eisenchloridlösung, welche eine rothe Färbung veranlasst, erkannt werden kann.

5. Strychnin.

Vorkommen und charakteristische Eigenthümlichkeiten des Strychnins.

§ 84. Strychnin ist nebst Brucin das wesentliche giftige Princip der sogenannten Krähenaugen oder Brechnüsse (*Nuces vomicae*), kommt aber auch in andern von *Strychnos Nux vomica* und andern Strychnosarten abstammenden Droguen vor, so in der falschen Angusturarinde, in dem sogenannten Schlangenholze (*Lignum calubrinum*), in den Ignazbohnen (*Fabae Sti Ignatii*). Es gehört zu den giftigsten Pflanzengiften, ist auch bereits mehrfach zu Giftmord benutzt worden. Das reine Strychnin erscheint entweder in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle oder als weisses krystallinisches Pulver, ist geruchlos, aber von höchst bitterem, hintennach metallisch herbem Geschmacke. Wird eine Probe davon auf Platinblech vorsichtig erhitzt, so schmilzt es zunächst, verbreitet sich über das Blech hin, verdampft theilweis unzersetzt, verkohlt aber zum grossen Theile und verschwindet endlich ohne allen Rückstand.

Wasserfreier Weingeist, Aether, Wasser lösen Strychnin nur spurweis auf, erhalten aber doch dadurch den das Strychnin charakterisirenden eigenthümlichen bittern Geschmack. Weingeist von 0,889 spec. Gew. löst $^1/_{20}$, noch reichlicher wird es von Amylalkohol und Chloroform ($^1/_5$) aufgenommen, und ebenso von verdünnten Säuren, welche dadurch neutralisirt werden. Wird etwa 1 Gran (6 Centigrmm.) davon in einem Kochfläschchen mit 1 Unze (30 C.-C.) Wasser übergossen und erwärmt, so verschwindet es nicht, wohl aber sehr rasch bei nachträglichem tropfenweisen Zusatze von verdünnter Schwefelsäure. Die wieder erkaltete schwefelsaure Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Iod, Kalium-Quecksilberiodid reichlich gefällt (allgemeine

Reactionen für Alkaloide überhaupt), ebenso durch Aetzkalilösung, aber durch mehr von diesen Fällungsmitteln nicht wieder klar (Unterschied vom Morphin). Dieselbe schwefelsaure Lösung wird durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali oder Natron nicht getrübt (Unterschied von den Chinaalkaloiden); bei nachträglicher Erwärmung entweicht die lösende Kohlensäure und das Strychnin scheidet sich krystallinisch ab.

Charakteristische Reactionen des Strychnins.

Wird Strychnin in einem Reagircylinder mit officineller Salpetersäure übergossen, so tritt weder unmittelbar noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser eine erhebliche Färbung ein (Unterschied vom Brucin und weiterer Unterschied vom Morphin). Auch beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, am besten in einem kleinen Kelch- oder Uhrglase, erleidet Strychnin keine Färbung (Unterschied vom Veratrin und weiterer Unterschied vom Brucin). Wird aber zu der erfolgten Lösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure ein wenig zerriebenes chromsaures Kali (oder besser etwas von einem trockenen Gemisch aus viel schwefelsaurem Kali und wenig chromsaurem Kali) eingestreuet, oder mittelst eines Glasstabes ein wenig von einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kali zugefügt, so tritt alsbald von diesem oder dieser letztern aus eine blaue, bald prachtvoll violett werdende Färbung ein, welche endlich roth und gelblich wird (charakteristischeste Reaction auf Strychnin, welche zwar ebenfalls dem Anilin [S. 182] zukommt, dem aber, abgesehen von vielen andern wesentlichen Verschiedenheiten, der bittere Geschmack abgeht). Diese Reaction kann auch mit der oben erwähnten Lösung von Strychnin in schwefelsäurehaltigem Wasser hervorgerufen werden (allerdings schnell vorübergehend), wenn man von dieser Lösung in ein Kelchglas giebt, etwas von der oben erwähnten Salzmischung einstreuet und nun behutsam reine concentrirte Schwefelsäure an den Wandungen des Gefässes herabfliessen lässt, letzteres etwas geneigt haltend, — die sich unten ansammelnde Schwefelsäure nimmt eine schöne blaue Färbung an.

Das Strychnin bildet mit Säuren mehrentheils leicht krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Weingeist löslich sind, nicht aber in Aether; doch erfordern auch manche

Strychninsalze.

von diesen Salzen, z. B. das schwefelsaure, ziemlich viel Wasser zur Lösung. Die Lösung verhält sich zu Reagentien wie im Vorhergehenden von der Lösung des Strychnins in schwefelsäurehaltigem Wasser angegeben, doch muss, um das Klarbleiben beim Zusatze von zweifach-kohlensaurem Alkali unzweifelhaft zu bewirken, ein wenig verdünnte Säure vorher zugesetzt werden. — Das reine säurefreie Strychnin ist wegen seiner ausserordentlich geringen Löslichkeit nicht wohl geeignet, unmittelbar als Arzneimittel benutzt zu werden, sondern man benutzt zu solchem Zwecke gewisse salzige Verbindungen desselben, und zwar mehrentheils das salpetersaure Salz.

Das salpetersaure Strychnin *(Strychnium nitricum)* bildet feine, weisse, glänzende, biegsame, nadelförmige Krystalle, und wird als Stryninsalz überhaupt leicht erkannt, wenn etwas davon in einem Kelchglase mit dreifach gewässerter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt, dann ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali oder von dem obigen Salzgemisch zugesetzt und das Glas behutsam umgeschwenkt wird — es zeigt sich alsbald die prachtvollste Farbenwandelung in blau, violett und roth. (Die unmittelbare Anwendung von unverdünnter concentrirter Schwefelsäure muss vermieden werden, weil sonst die höchstconcentrirt auftretende Salpetersäure die Reaction kaum zur Wahrnehmung kommen lässt.)

Ermittelung von Strychnin in organischen Gemengen.

§ 85. Soll speciell Strychnin in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Urin, Leichentheilen) aufgesucht werden, so ist es zu empfehlen, wo es ausführbar, vor allen Dingen zu prüfen, ob das Prüfungsobject einen bittern Geschmack besitzt. Wo dieser fehlt, ist auch das Vorhandensein von Strychnin nicht anzunehmen, denn selbst die 100fach verdünnte kalt gesättigte wässerige Lösung, welche somit kaum $^1/_{700000}$ davon enthält, schmeckt noch deutlich bitter. Ist letzteres nun der Fall, so verfahre man zunächst ganz in derselben Weise wie bei Aufsuchung von Morphin (S. 185), versetzt aber das in ein Kölbchen aufgenommene oxalsaure Filtrat mit etwas Kali- oder Natronlauge, fügt darauf Chloroform hinzu und schüttelt. Man lässt die

Ermittelung von Strychnin in organischen Gemengen.

Mischung sich klären, sondert mittelst eines kleinen Scheidetrichters das Chloroform von der aufschwimmenden wässerigen Flüssigkeit, lässt ersteres in einem kleinen Becherglase verdunsten oder destillirt es aus dem Wasserbade ab, und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt sind, auf. Oder man schüttelt unmittelbar das strychninhaltige Chloroform mit schwefelsäurehaltigem Wasser, wodurch dem ersteren das Strychnin, wenn es überhaupt vorhanden ist, entzogen wird. Mittelst eines kleinen Scheidetrichters oder einer Pipette (S. 157 Fig. 33) wird dann die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit vom Chloroform geschieden. An der in der einen oder der andern Weise gewonnenen schwefelsauren Lösung wird nun zunächst der bittere Geschmack constatirt und darauf mit einem aliquoten Antheil davon die S. 187 beschriebene charakteristische Prüfung angestellt, indem man zunächst etwas von dem Salzgemenge aus chromsaurem und schwefelsaurem Kali einstreuet und darauf rein concentrirte Schwefelsäure an den Wandungen des Glases, welches man zu diesem Zwecke etwas geneigt hält, langsam einfliessen lässt. Ist nun diese Prüfung affirmativ ausgefallen, so versetze man den übrigen Theil der sauren wässerigen Flüssigkeit mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bis zur alkalischen Reaction und überlasse das Gemisch in einem Glasschälchen oder in dem Becherglase selbst unter einer Glasglocke über ungelöschtem Kalk der Selbstverdunstung — in dem Maasse, als die auflösende Kohlensäure abdunstet, scheidet sich das Strychnin krystallinisch aus.

In seinem 1820 erschienenen Werke, welches besonders die in England üblichen Verfälschungen der Nahrungsmittel behandelt*), erwähnt Fr. Accum S. 97 auch der Anwendung von Krähenaugen (*Nuces vomicae*) seitens englischer Bierbrauer, um dem Biere einen bittern Geschmack zu ertheilen. Auf diese Angabe hin ist auch später der Verdacht entstanden und ausgespro-

*) A treatise on adulterations of food, and culinary poisons exhibiting fraudulent sophistications of bread, beer, wine, spiritous liquors etc., and methods of detecting them, by Fred. Accum. London 1820, wovon von L. Cerutti 1822 eine deutsche Uebersetzung geliefert wurde.

chen worden, dass wohl auch Strychnin zu gleichem Zwecke benutzt werde. Um aber die Grundlosigkeit einer solchen Verdächtigung nachzuweisen, haben Th. Graham und A. W. Hofmann auf Veranlassung des Besitzers (Allsopp) einer der grössten englischen Brauereien bittern Biers (*Pale Ale*) vor bereits 15 Jahren eine ausführliche Untersuchung solchen von verschiedenen Firmen bezogenen bittern Biers unternommen und sind hierbei zu dem Resultate gelangt, dass in keinem dieser Biere auch nur eine Spur Strychnin nachzuweisen war.

Prüfung von Bier auf Strychningehalt.

Das ziemlich einfache Verfahren, welches die genannten Chemiker hierbei befolgten (und von dessen Genauigkeit sie sich durch wiederholte controlirende Versuche überzeugt hatten), ist in der von ihnen erkannten Thatsache begründet, dass Lösungen von Strychninsalzen mit Thierkohle geschüttelt ihr Strychnin an die Kohle abgeben, und besteht in folgendem: Man giebt auf $^1/_2$ Gallone (sehr nahe $2^1/_4$ Liter) des fraglichen Biers 4 Unzen (120 Grmm.) reine Thierkohle (*Carbo animalis purus Ph. suecicae*), lässt 12—24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, filtrirt, wäscht die Kohle zweimal mit reinem Wasser aus und kocht sie dann mit höchstrectificirtem Weingeiste aus, und zwar mit etwa viermal soviel, als man Kohle genommen hat. Den von der Kohle abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum zurückbleibenden wässerigen Rückstande etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether (Chloroform, welches Strychnin viel reichlicher löst, dürfte vorzuziehen sein) und scheidet diesen ab. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt das Strychnin, wenn es vorhanden, krystallisirt zurück und kann in der vorbeschriebenen Weise leicht constatirt werden.

(Wird Bier, zu welchem vorher Strychnin zugesetzt worden, etwa 1 Decigrmm. auf 1 Liter, mit etwas verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und darauf mit reiner Thierkohle digerirt, so verschwindet die Bitterkeit nicht, wohl aber ist dies der Fall, wenn letztere nicht von einem Strychninsalze, sondern von Hopfen oder irgend einem andern vegetabilischen Bitterstoffe [Enzian, Wermuth u. s. w.] herrührt.)

6. Brucin.

§ 86. Brucin ist Begleiter des Strychnins in den letzteres enthaltenden Vegetabilien und nicht viel weniger giftig. Im Handel kommt es gewöhnlich als weisses krystallinisches

Pulver vor, ist geruchlos, aber von sehr bitterm Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst, verdampft theilweise, wird aber gleichzeitig zum grossen Theile zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Von Aether und Amylalkohol wird Brucin nur in geringer Menge gelöst, sehr reichlich dagegen von Weingeist und ganz besonders von Chloroform. Auch in Wasser ist Brucin verhältnissmässig nicht unbedeutend ($^1/_{320}$) löslich; diese Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Iod, Kalium-Quecksilberiodid gefällt, beim Zutröpfeln von reiner concentrirter Schwefelsäure anfangs rosenroth, dann braunroth; ähnlich verhält sich officinelle Salpetersäure entweder unmittelbar oder beim Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser. Wird die beim Zugiessen von Salpetersäure roth gefärbte Brucinlösung durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser bis zum Gelbwerden erwärmt und hierauf Zinnchlorürlösung zugefügt, so geht die gelbe Farbe in tiefviolett über. Ganz dieselben Reactionen, nur noch intensiver, bietet Brucin dar, wenn es in Pulverform in trockenen Reagircylindern mit concentrirter Schwefelsäure und officineller Salpetersäure übergossen wird, und kann hierdurch leicht vom Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch vom Morphin unterschieden werden, welches letztere zwar auch durch Salpetersäure allmälig tief gelbroth gefärbt wird, aber die weitere Reaction mit Zinnchlorür nicht zeigt. Salicin und Amygdalin zeigen zwar der concentrirten Schwefelsäure gegenüber ein dem des Brucins ähnliches Verhalten, erleiden aber anderseits durch Salpetersäure keine Färbung, und sind ausserdem in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln davon sehr abweichend. Veratrin wird durch concentrirte Schwefelsäure ebenfalls geröthet, aber in ganz anderer Weise als Brucin, und giebt ausserdem mit officineller Salpetersäure keine farbige Flüssigkeit, schmeckt auch nicht bitter, sondern scharf.

Charakteristische Eigenschaften des Brucins.

Noch reichlicher als von reinem Wasser wird Brucin von säurehaltigem Wasser gelöst, und ist das Brucin in Ueberschuss, so wird die Säure dadurch neutralisirt. Die Brucinsalze sind mehrentheils leicht krystallisirbar, verhalten sich gegen Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wie das reine Brucin. Die Lösung in Wasser verhält sich den säure-

Brucinsalze.

Brucin.

freien und den zweifach-kohlensauren Alkalien gegenüber wie die Lösung der Strychninsalze. Wird etwas von der Lösung mit dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt worden) übergossen, so zeigt sich keine Färbung, beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu solcher Mischung tritt aber sogleich eine tiefrothgelbe Färbung ein.

Behufs der speciellen Aufsuchung von Brucin in organischen Gemengen wird ganz in derselben Weise verfahren, wie bei der Aufsuchung von Strychnin unter ähnlichen Verhältnissen, und es entscheiden schliesslich über die Art des Rückstandes nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des Chloroforms die damit vorgenommenen Prüfungen mit concentrirter Schwefelsäure ohne und mit Zuziehung von chromsaurem Kali, und ebenso mit Salpetersäure und nachträglichem Zusatze von Zinnchlorürlösung.

7. Veratrin.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Veratrins.

§ 87. Veratrin ist das giftige scharfe Princip der weissen Niesswurzel *(Rad. Veratri albi)* und des Sabadillsamens (*Fructus Sabadillae*). Es erscheint mehrentheils als mehr oder weniger rein weisses, in kleinen Massen zusammengebackenes Pulver, oder wohl auch als kleine verwitterte prismatische Krystalle, bei unvorsichtiger Handhabung sehr heftiges Niessen erregend. Es schmeckt brennend scharf, nicht bitter. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst wachsähnlich, verdampft theilweis; stärker erhitzt, wird es zersetzt und verbrennt ohne allen Rückstand. In Weingeist, Aether, besonders Chloroform, ist Veratrin sehr löslich, viel weniger in Amylalkohol. Von Wasser wird es nur sehr unbedeutend, besonders wenn vollkommen rein, aufgenommen, dagegen in reichlicher Menge beim Zusatze von etwas verdünnter Säure. Diese Lösung schmeckt brennend scharf, nicht bitter, ruft, in die Nase gebracht, das heftigste Niesen, Kopfschmerz und Uebelkeit hervor. Sie wird durch Lösungen von Gerbsäure und von Kalium-Quecksilberiodid weiss, von Iod braun gefällt, durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalilösung weiss getrübt und

gefällt. Dieser letztere Niederschlag wird durch ein Uebermaass von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali trübt bei anfänglich vorhandenem Ueberschuss an Säure die Veratrinlösung nicht, beim Erwärmen und ebenso beim Zusatze von Ammoniak findet es aber sogleich statt. Platinchlorid fällt die unverdünnte, nicht aber die etwas verdünnte Veratrinlösung. Reine concentrirte Schwefelsäure zur Veratrinlösung rasch zugegossen, ruft eine kirschrothe Färbung hervor, welche lang dauernd ist, und ebenso Salzsäure bei nachherigem Erhitzen, nur weniger intensiv. Verhalten des Veratrins zu Reagentien

Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist, färbt Veratrinlösung nicht, auch nicht bei nachherigem Zusatze von etwas chromsaurem Kali, wohl aber, wenn die Mischung nachträglich erwärmt wird, am besten durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und mit einem Glasstabe zerrührt, giebt pulveriges Veratrin eine Lösung, deren anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelgelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tief violett wird. — In einem Reagircylinder mit einem Ueberschusse von officineller Salzsäure übergossen, wird pulveriges Veratrin gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erhitzen die Farbe einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali annimmt. — Officinelle Salpetersäure ruft keine auffallende Färbung hervor.

Die specielle Aufsuchung von Veratrin in organischen Gemengen wird vorkommenden Falls ganz in derselben Weise ausgeführt wie die Aufsuchung von Strychnin unter ähnlichen Verhältnissen. Ueber die Anwesenheit von Veratrin entscheidet in letzter Instanz die Prüfung des Rückstandes nach dem Abdunsten des Chloroforms durch den Geschmack, durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure.

8. Atropin.

§ 88. Atropin ist das giftige Princip von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium*. Rein bildet es zarte, locker zusammenhängende, nadelförmige Krystalle, ist farb- Atropin.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Atropins.

und geruchlos, schmeckt bitter, aber nicht besonders intensiv. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es, verdampft zum Theile unverändert, bläht sich dann auf, fängt Feuer und verbrennt mit hellleuchtender Flamme mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle, die bei weiterem Erhitzen und Glühen endlich vollständig verschwindet. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, bleibt auch bei nachherigem Zusatze von officineller Salpetersäure ungefärbt, ebenso beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali, doch nimmt in letzterem Falle die Mischung allmälig eine grünliche Farbe an durch Bildung von Chromoxyd. Mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und einem kleinen Zusatze von Manganhyperoxyd gelinde erwärmt, entwickelt es zunächst den Geruch nach ätherischem Mandelöle und dann Benzoësäuredämpfe.

In Weingeist und Chloroform ist Atropin sehr löslich, viel weniger in Aether und Wasser. Wird etwa 1 Gran (oder 1 Decigrmm.) mit einer halben Unze (24 C.-C.) Wasser übergossen und gelinde erwärmt, so wird es bald gelöst; die Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt nur wenig bitter, scheidet beim Erkalten nichts ab und bringt nach vorgängiger stärkerer Verdünnung auf das Auge applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor. Uebergiesst man in einem Reagircylinder 1 Gran (oder 1 Decigrmm.) mit 200 Granen (oder 20 C.-C.) Wasser, zu welchem man 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, und schüttelt, so wird es auch ohne Erwärmung schnell gelöst. Die Flüssigkeit giebt mit Lösungen von Gerbsäure einen weissen, in überschüssiger Säure löslichen, von Kalium-Quecksilberiodid einen weissen, von Iod einen kermesbraunen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag. — Aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali giebt keinen Niederschlag, Platinchlorid einen weisslichgelben, was bei Aconitin nicht der Fall ist.

Von Atropinsalzen werden vorzugsweise das schwefelsaure und das baldriansaure Salz arzneilich angewandt. Die Lösung derselben in der 150—200fachen Menge Wasser zeigt die im Vorhergehenden angegebenen Reactionen.

Aufsuchung von Atropin in organischen Gemengen.

Das Atropin ist unter der Einwirkung chemischer Agentien sehr leicht veränderlich und zersetzbar, daher auch die Auffindung kleiner Mengen desselben in organischen Gemengen sehr schwierig ist, und der Versuch, es in reinem Zustande zu isoliren, kaum einen guten Erfolg haben dürfte. Im Uebrigen wird man zu diesem Zwecke am besten nach der Methode verfahren, welche beim Strychnin beschrieben ist. Der Rückstand nach dem Abdunsten des Chloroforms kann zunächst hinsichtlich seiner Wirkung auf das Katzenauge geprüft werden. Tritt diese in ausgezeichneter Weise hervor und sind ausserdem die Prüfungen mit Gerbsäure-, Iod- und Kalium-Quecksilberiodidlösung affirmativ, die Prüfungen durch den Geruch, ferner mit officineller Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne und mit chromsaurem Kali negativ ausgefallen, so unterliegt die Anwesenheit eines von einer Pflanze aus der Familie der Solaneen abstammenden nicht flüchtigen alkalischen Giftes kaum einem Zweifel.

Aufsuchung alkaloidischer Gifte im Allgemeinen in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf alkaloidische Gifte.

§ 89. Soll ohne jede specielle Andeutung irgend ein alkaloidisches Gift in einem organischen Gemenge (Arzneimischung, Getränk, Speisen, Leichentheile) aufgesucht werden, so suche man zunächst, wenn ausführbar, Geruch und Geschmack des Prüfungsobjects festzustellen, lasse dann einen grössern aliquoten Theil desselben im Wasserbade nach vorgängiger schwacher Ansäuerung mit einer Lösung von Kleesäure bis zur Syrupsconsistenz verdunsten. Besitzt das Prüfungsobject bereits solche Consistenz, so fällt diese Operation natürlicher Weise weg, und ist dasselbe ganz consistent, so muss es umgekehrt zunächst in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit etwas Wasser zu einem Breie zerrührt oder zerrieben werden. Die syrupige oder breiige Masse wird hierauf mit concentrirtem Barytwasser bis zur starken alkalischen Reaction vermischt, mit stärkstem Weingeiste in einen Setzkolben gespült und darin zu wiederholten Malen mit Weingeist ausgezogen. Die filtrirten vereinigten weingeistigen Auszüge werden in einen Destillirkolben (Fig. 7 S. 33 oder Fig. 13 S. 65 je nach der Menge) gege-

ben, mit Kleesäurelösung angesäuert und der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der wässerige Rückstand im Destillirkolben wird in ein Becherglas abfiltrirt, Kolben und Filter mit etwas Wasser nachgespült, in das Filtrat ein Ueberschuss von gebrannter Magnesia mittelst eines Glasstabes vorsichtig eingerührt, das Gemisch in eine tubulirte Retorte übergegossen und aus dem Chlorcalciumbade, unter zuweiligem Ersatze des verdampften Wassers, abdestillirt, so lange, als noch wahrnehmbar etwas Flüssiges übergeht.

Prüfung organischer Gemenge auf giftige Alkaloide.

In dem Destillate kann möglicher Weise ein flüchtiges Alkaloid (Coniin, Nicotin, Anilin) enthalten sein. Man stellt zunächst dessen Geruch und Verhalten gegen Reagenspapier fest. Ist es neutral oder reagirt es alkalisch, so wird es mit einer wässerigen Lösung von Kleesäure schwach angesäuert und im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen. Dieser letztere wird mit reinem starken Weingeiste aufgenommen, wobei etwa vorhandenes oxalsaures Ammoniak ungelöst zurückbleibt, und filtrirt; Schälchen und Filter werden mit etwas Weingeist nachgespült und das Filtrat in einem Becherglase abermals in gelinder Wärme verdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, in ein Setzkölbchen gespült und darin mit Aetznatronlauge versetzt — ist ein flüchtiges Alkaloid vorhanden, so tritt sogleich, je nach der Art, dessen charakteristischer Geruch hervor. Schüttelt man das alkalische Gemisch mit weinölfreiem Aether, so geht das frei gemachte Alkaloid in den Aether über. Man trennt mit Hülfe eines kleinen mit einem Hahne versehenen Scheidetrichters oder mittelst einer Pipette (S. 157 Fig. 33) den Aether von der wässerigen alkalischen Flüssigkeit, wäscht diese noch einige Male mit Aether ab und überlässt endlich die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten in einem kleinen Becherglase, welches man mit Fliesspapier bedeckt, an einem lauwarmen Orte der Verdunstung. Das Alkaloid bleibt in Gestalt öliger Tröpfchen oder Striemen zurück, welche sich bei Zugabe von wenigem Wasser in letzterem lösen (Nicotin), oder schwimmen (Coniin), oder untersinken (Anilin), und demselben eine alkalische Reaction ertheilen. Man säuert darauf mit sehr stark verdünnter Salzsäure an, verwendet einen Theil dieser Flüssigkeit zunächst zu allge-

meinen (Gerbsäure, Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodidlösung) und hierauf zu speciellen Prüfungen (dreifach-gewässerte Schwefelsäure und chromsaures Kali für Anilin) und überlässt den übrigen Theil in dem Becherglase selbst der freiwilligen Verdunstung, indem man letzteres zu diesem Zwecke unter einer Glasglocke zwischen ungelöschten Kalk hinstellt. Sobald alles trocken geworden, verbindet man das Glas mit feuchter Blase oder feuchtem Pergamentpapier wohl und verwahrt oder übergiebt es als *Corpus delicti*.

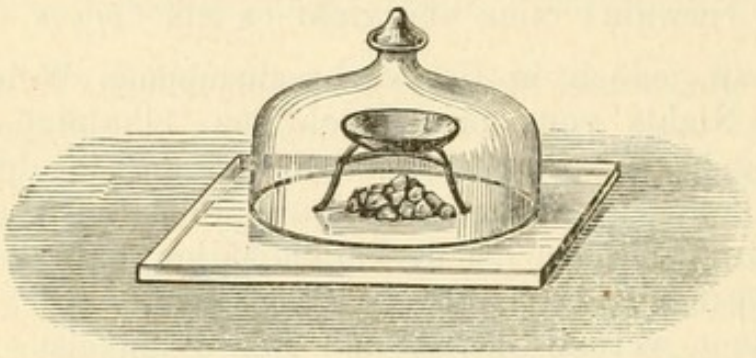
Prüfung organischer Gemenge auf giftige Alkaloide.

Hat man jedoch in der vorbeschriebenen Weise in dem Destillate Nichts von einem flüchtigen Alkaloide aufgefunden, so geht man zur Untersuchung der in der Retorte zurückgebliebenen Magnesiamischung über. Diese wird in der Retorte selbst zu wiederholten Malen mit höchst rectificirtem Weingeist siedendheiss ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge werden filtrirt und der Weingeist aus einem Kolben im Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erkalten giebt man etwas kaltes Wasser in den Kolben, schüttelt um, lässt gut absetzen, giesst behutsam ab und wiederholt dies noch einmal. Man nimmt hierauf den Bodensatz im Kolben mit etwas heissem Wasser und soviel Kleesäurelösung, als zur Hervorbringung einer deutlichen sauren Reaction erforderlich, auf, filtrirt, spült Kolben und Filter mit etwas Wasser nach und lässt im Wasserbade verdunsten. Der nunmehrige Rückstand enthält das etwa vorhandene giftige Alkaloid in der Form von oxalsaurem Salze. Man löst in wenig Wasser auf, erforscht zunächst den Geschmack und fügt dann dazu reine Aetzkalilösung bis zur deutlichen alkalischen Reaction — Morphin, wenn es vorhanden, bleibt gelöst, Strychnin, Brucin, Veratrin, wenn das eine oder das andere vorhanden, werden ausgefällt.

a) Prüfung auf Morphin. Das alkalische Gemisch wird, wenn nöthig, filtrirt, Kölbchen und Filter mit etwas schwach alkalischem Wasser nachgespült, zu dem Filtrate aufgelöstes kohlensaures Ammoniak zugefügt und das Ganze im Wasserbade eintrocknen gelassen. Man kocht den Rückstand im Becherglase, worin die Verdunstung geschehen, mit höchst rectificirtem Weingeist aus und lässt die in ein kleines Becherglas abfiltrirte geistige Abkochung in letzterem verdunsten. Das Morphin, wenn es vorhanden, bleibt

zurück und kann mit etwas Wasser unter tropfenweisem Zusatze von sehr stark verdünnter Salzsäure aufgenommen werden. Ein Theil von dieser Lösung wird zu qualitativen Prüfungen (Kalium-Quecksilberiodid, Salpetersäure, Eisenchlorid, Iodsäure) benutzt, der übrige Theil wird unter der Glasglocke (Fig. 41) über ungelöschtem Kalk verdunsten

Fig. 41.



Prüfung organischer Gemenge auf giftige Alkaloide.

gelassen und der Rückstand als *Corpus delicti* aufbewahrt oder versiegelt dem chemischen Berichte beigegeben.

b) Prüfung des von der alkalischen Flüssigkeit nicht gelösten Niederschlages. Man süsst das Filter, durch welches die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt worden und worin somit das Ungelöste zurückgeblieben, zunächst mit wenig Wasser, sodann mit heissem Wasser, wozu man vorgängig einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt hat, aus und überlässt diese letztere Lösung unter der oben erwähnten Glasglocke über ungelöschtem Kalk der Verdunstung bis zur Trockene. Von diesem trockenen Rückstande bringt man nun etwas mittelst eines Glasstabes auf ein Uhrglas, giebt reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und rührt um — keine rothe Färbung zeigt die Abwesenheit sowohl von Brucin als auch von Veratrin. Man streut nun etwas gepulvertes chromsaures Kali ein — bei Anwesenheit von Strychnin tritt sofort die S. 187 beschriebene Reaction ein. Hatte jedoch schon durch concentrirte Schwefelsäure allein eine rothe Färbung stattgefunden, so muss, um zu entscheiden, ob Brucin oder Veratrin die Ursache hiervon gewesen, eine zweite Portion von dem Rückstande in einem Reagircylinder mit officineller Salpetersäure übergossen und durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser etwas

erwärmt werden — keine Reaction zeigt die Abwesenheit von Brucin, deutet folglich auf Veratrin, vorausgesetzt, dass der Befund in Betreff des Geschmacks damit übereinstimmt. Dagegen deutet eine rothe Färbung, welche allmälig in gelb und beim Zusatze von Zinnchlorürlösung in violett übergeht, auf Brucin.

Bei negativem Ausfalle aller dieser Reactionen bliebe nur noch die Prüfung auf Atropin übrig, wozu am sichersten das Katzenauge benutzt werden kann. — Aconitin zeigt, wie neuerdings von Pelican in Petersburg nachgewiesen, keine die Pupille erweiternde Wirksamkeit (Buchner's n. Repert. Bd. XV. S. 519).

IX.

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

§ 90. Wenn das eine oder das andere der in den vorhergehenden Paragraphen genannten Giften in reiner isolirter Form, oder auch in einfacher Auflösung zur Untersuchung und Feststellung seiner Identität vorliegt: so kann es ohne besondere Schwierigkeit an den beschriebenen Kennzeichen erkannt werden. Dagegen ist die Untersuchung oftmals mit nicht geringer Schwierigkeit verbunden, wenn im Allgemeinen die Aufgabe gestellt ist, die Ab- oder Anwesenheit irgend eines nachweisbaren Giftes in einem Gemenge aus verschiedenartigen Substanzen organischen und anorganischen Ursprungs ohne Vorkenntniss irgend welcher Indicien zu constatiren, indem eben durch diese Beimengungen die charakterisirenden Reactionen in den allermeisten Fällen sehr mannigfaltig verändert und ganz unkenntlich gemacht werden. Nur die freien Säuren und Alkalien geben durch den Ausfall oder das Nichteintreten der Wirkungen, welche sie auf Reagenspapiere ausüben, unter allen Verhältnissen ihre Abwesenheit im Allgemeinen zu erkennen; ebenso kann aus dem Mangel eines bittern Geschmackes wohl auch mit ziemlicher Gewissheit auf die Abwesenheit eines alkaloidischen Giftes von auffälligem bitteren Geschmacke geschlossen werden, aber durchaus nicht umgekehrt.

Um nun aber bei einer derartigen Aufgabe jedenfalls zu dem Resultate zu gelangen, mit möglichster überzeugender

Sicherheit sagen zu können, welche Gifte nicht vorhanden sind, wird man am zweckmässigsten die Untersuchung in folgender Reihenfolge auszuführen haben. Man prüft auf:

Reihenfolge der Untersuchung bei mangelnden Indicien.

1) freie Säure — mit blauem Lackmuspapier: keine oder nur eine sehr schwache Röthung spricht für die Abwesenheit eines sauren, d. h. wesentlich durch seine Acidität wirksamen, Giftes; eine starke Röthung und ebenso ein stark saurer Geschmack dagegen für dessen wahrscheinliche Anwesenheit. Scheut man sich, die Prüfung auf den Geschmack vorzunehmen, so kann man ebenso sicher zu demselben Resultate, d. h. zum Nachweise vorhandener starker Sauerheit gelangen, wenn man einen aliquoten Theil von dem Prüfungsobjecte in einem kleinen Becherglase oder Kelchglase mit etwas Wasser verdünnt und dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge mit dem 3fachen Gewichte Wassers verdünnter offic. Aetzkalilösung (*Kali hydricum solutum*) tropfenweise zufügt, bis beim Betupfen eines Streifens Lackmuspapier mit dem Rührstabe eine saure Reaction nicht mehr wahrgenommen werden kann. Wird nun die zur Tilgung dieser Reaction verbrauchte Gewichtsmenge von der verdünnten Kalilauge durch 13, 3, 4,6, 10,7, 9 und 9,6 getheilt, so ergiebt der Quotient annähernd genau die entsprechende Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, officineller Salpetersäure, officineller Salzsäure, krystallisirter Kleesäure, Weinsäure und Citronsäure in der zur Untersuchung verwandten Quantität des Prüfungsobjectes. Hat sich nun in solcher Weise die Anwesenheit einer nicht unerheblichen Menge freier Säure ergeben, so sucht man nach dem in § 18 beschriebenen Verfahren die Art derselben zu ermitteln.

2) alkalische Gifte, wofern die vorhergehende Prüfung negativ ausgefallen — mit Curcumapapier, rothem Lackmuspapier, Veilchensaft und durch den Geschmack. Haben diese verschiedenen Prüfungsmittel die Anwesenheit einer alkalischen Substanz in nicht unerheblicher Menge ergeben, so sucht man in der in § 22 beschriebenen Weise deren Identität festzustellen.

3) Phosphor nach Scheerer (S. 62) und nach Mitscherlich (S. 66).

4) Cyangifte zunächst durch den Geruch, darauf, wenn die Beschaffenheit des Prüfungsobjectes es zulässt, durch Berlinerblaubildung (vgl. S. 166) oder endlich durch Prüfung des bei dem vorhergehenden erfolglosen Versuche (3) gewonnenen Destillats auf Berlinerblaubildung. Ist diese letztere Prüfung negativ ausgefallen, so geht man unmittelbar zur nachfolgenden über. Hat sich aber das gewonnene Destillat als blausäurehaltig ergeben, so muss durch weitere Prüfung eines anderen Antheils des Prüfungsobjectes festgestellt werden, von welcher Art die vorhandene Cyanverbindung ist, ob unschädliches Blutlaugensalz (vgl. S. 175) oder freie Blausäure oder Cyankalium; in letzterem Falle reagirt das Gemenge alkalisch.

5) alkaloidische Gifte, zunächst durch Geruch und Geschmack, sodann, indem man den mit negativem Erfolge auf Phosphor und Cyangifte geprüften Antheil des Prüfungsobjectes mit conc. Aetzbarytlösung bis zur stark alkalischen Reaction vermischt und nun der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwirft und diese so lange unterhält, als noch wahrnehmbar etwas überdestillirt. Destillat und Destillationsrückstand wird dann weiter, wie in § 89 angegeben, geprüft.

6) Metallgifte. Man giebt den ohne Erfolg mit Weingeist behandelten barythaltigen Rückstand in einen Destillirkolben, übergiesst mit der 4—5fachen Menge reiner offic. Salzsäure und destillirt in der S. 103 beschriebenen Weise ab. Das Destillat wird auf arsenige Säure geprüft (S. 105), der Rückstand im Kolben (wenn die eben erwähnte Prüfung negativ ausgefallen) nach vorgängiger Behandlung mit schwefeliger Säure (vgl. S. 108) nochmals mit Salzsäure destillirt, und, wenn auch dieses Destillat sich als arsenfrei ergeben, damit weiter, wie S. 120 angegeben, verfahren.

7) salzige Gifte. Hierzu wird schliesslich, wenn alle vorhergehenden Prüfungen ohne Erfolg geblieben sind, ein besonderer Antheil des Prüfungsobjectes benutzt und dabei speciell, wie in § 28 angegeben, verfahren.

X.

Einiges betreffend die Abfassung des Berichtes über die Ausführung und das Ergebniss einer gerichtlich-chemischen Untersuchung.

---

§ 91. Im Allgemeinen sei zunächst zu erwähnen, dass solcher Bericht deutlich, bestimmt und erschöpfend, und soviel wie möglich mit Umgehung nicht allgemein bekannter oder nicht genau bezeichnender Ausdrücke und jedenfalls unter Vermeidung aller chemischer Zeichen und Formeln abgefasst werden müsse.

Der Bericht wird auf gebrochenes Foliopapier niedergeschrieben, so dass stets die linke Blatthälfte unbeschrieben bleibt, nur dass gleich am Kopfe dieser linken Hälfte der Gegenstand und das Resultat der Untersuchung mit wenigen Worten bemerkt wird, damit der Empfänger des Schriftstückes sogleich aus diesen wenigen Worten den wesentlichen Sachbestand ersehen könne, z. B.:

a) Bericht des Apothekers N. N., betreffend die chemische Untersuchung eines verdächtigen Persikoliqueurs, welcher blausäurehaltig (oder nicht blausäurehaltig) befunden wurde, oder

b) Bericht des chemischen Inquirenten N. N., betreffend die chemische Untersuchung der Eingeweide des in Verdacht geschehener Vergiftung verstorbenen P. P., worin Arsenik (oder ein anderes Gift) aufgefunden (oder worin keine bekannte giftige Substanz ermittelt werden konnte).

Der Bericht selbst beginnt

1) mit der Angabe der Behörde oder Person, in deren

Auftrag oder auf deren Ansuchen die chemische Untersuchung vorgenommen, und in welcher Weise, ob schriftlich oder mündlich, der Auftrag oder das Ansuchen ertheilt wurde, mit Beifügung des Datums des Empfangs, sodann folgt

2) die Angabe, wie beschaffen die Verpackung des oder der Prüfungsobjecte gewesen, ob versiegelt, und in diesem Falle, welche Bezeichnung das Siegel führte und ob es in unverletztem Zustande befunden worden oder nicht; ferner

3) die Angabe des Bruttogewichtes, der sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften (Aggregatzustand, Farbe, Geruch, Geschmack, wenn ausführbar) des oder der Prüfungsobjecte, und dessen oder deren Wirkung auf Reagenspapiere, endlich

4) genaue Beschreibung des Ganges der Untersuchung oder, wenn mehrere Objecte zur Behandlung vorlagen, der einzelnen Untersuchungen, der dabei beobachteten Erscheinungen und gewonnenen positiven und negativen Resultate, und

5) das hieraus zu ziehende Endurtheil in Bezug auf die in dem schriftlichen oder mündlichen Auftrage gestellten Fragen.

Dabei darf niemals unterlassen werden, besonders die Reinheit der angewandten Reagentien und benutzten sonstigen analytischen Hilfsmitteln (Gefässe, Filtrirpapier, Seihezeuge u. s. w.) hervorzuheben und auch, wo es nöthig, die Mittel anzugeben, deren man sich zur Constatirung dieser Thatsachen bedient hat.

Schliesslich werden die im Verfolg der Untersuchung erzielten Beweisstücke und deren Beigabe, wenn eine solche erfolgt, erwähnt, und ebenso auch, ob Antheile von dem Prüfungsobjecte übrig geblieben und in welcher Form dieselben zurückgestellt oder zurückgesandt worden sind. Das Datum der Absendung und die Unterschrift machen endlich den Beschluss.

Register.

Aconitin 199
Aetzammoniak 3.38
Aetzbaryt 39
Aetzkali 38
Aetzkalk 39
Aetznatron 38
Aetzstrontian 39
Aetzsublimat 154
Alaun 44
Alkalien, ätzende 37
— geschwefelte 37
— kohlensaure 37
Alkaloide 176
Ammoniak 38
— kohlensaures 38
Anilin 181
Antimon 112
Antimonflecken 117
Antimonialgifte 112
Antimonige Säure 113
Antimonoxyd 113
Arsen 75
Arsenflecken 87
Arsenige Säure 76
Arsenikalische Farben ... 90.99
Arsenikalische Gifte 74
Arsenik, gelbes 100
— rothes 100
Arsenik, weisses 76
Arsenikkies 75
Arsenlegirungen 75
Arsensäure 94
Arsenwasserstoff 86
Atropin 193.199

Baryt, ätzender 39
— kohlensaurer 45.60
— salpetersaurer 48
— salzsaurer 44.47
— schwefelsaurer 49
Bericht über den chemischen Befund 203
Berlinerblau 165
Bittermandelöl, blausäurehaltiges 168
— künstliches 169
Bittermandelwasser 167
Blausäure 165
Blei 121
Bleigifte 121
Bleiglasur 126
Bleiglätte 125
Bleiische Farben 127.129
Bleioxyde 125
Bleisalpeter 127
Bleisalze 127

Bleizucker 127
Bleiweiss 126
Bleichkalk 6
Bleichsalze 6
Blutlaugensalz 165. 175
Brechweinstein 114
Brom 10
Bromalkalimetalle 11
Bromkalium 11
Brucin 190

Calomel 153. 156
Casslergelb 125
Chlor 6
— latentes 8
Chloralkalien 6
Chlorammonium 43
Chlorantimon 119
Chlorarsen 103
Chlorbaryum 47
Chlorgold 164
Chloroide 4
Chlorquecksilber 154
Chlorsilber 162
Chlorwasserstoffsäure 19
Chlorzink 146
Chromfarben, bleiische 125. 129
Chromsäuresalze 51
Chinesischgelb 100
Cochenillroth 99
Coniin 177
Cyan 154
Cyangifte 165
Cyankalium 170. 175
Cyanquecksilber 154
Cyanwasserstoffsäure 165
Cyanzink 170

Essig 25
Essigsäure 27. 29

Farben, arsenikalische ... 90. 99
bleiische 128
— zinkische 166
Fliegenstein 75
Fowler'sche Solution 80
Frischblei 122

Gallitzenstein 146
Gegenmittel, allgemeines ... 5
— für alkalische Gifte 38
— für alkaloidische Gifte . 177
— für arsenikalische Gifte 74
— für Baryumgifte 49
— für chloroidische Gifte . 4
— für Cyangifte 165
— für Metallgifte 73
— für Phosphor 54
— für saure Gifte 18
Gellertsgrün 147
Gifte, alkalische 37
— alkaloidische 176
— arsenikalische 74
— chemische 1
— — Eintheilung 2
— metallische 73
— saure 17
Giftkies 75
Giftmehl 76
Glas, arsenikhaltiges 99
Glasgalle, arsenikhaltige ... 98
Goldgifte 163
Grünspan 155. 156

Halogene 4
Haloide 4
Höllenstein 162

Iod 12
Iodalkalimetalle 15

Iodkalium 15
Iodquecksilber 155

Javelle'sche Lauge 6

Kali, ätzendes 38
— chromsaures 45
— kohlensaures 39
— salpetersaures 43
Kalk 39
Kaufblei 122
Kirchbergergrün 90
Kerzen, Prüfung auf Arsengehalt 109
Kirschlorbeeröl 168
Kirschlorbeerwasser 167
Kleesäure 26
Kleesalz 26.30
Kobaltgrün 147
Königsgelb 101
Krystallin 182
Kupfer 154
Kupferfarben 156
Kupfergifte 154
Kupferlegirungen 154
Kupferrauch 146
Kupfersalze 156
Kupfervitriol 156

Lauge, javelle'sche 6

Mandelöl, ätherisches 168
— künstliches 169
Marsh'sche Probe 89
Massicot 125
Mekonsäure 186
Mennige 125
Metallgifte 73
Metallsafran 113
Mineralturpeth 155
Minium 125
Mitisgrün 90
Morphin 183

Natron, ätzendes 38
— kohlensaures 39
Natronsalpeter 43
Neapelgelb 125
Neugelb 101
Neusilber 154
Neuwiedergrün 90
Nicht, weisses 145
Nicotin 180
Nitrophenyl 169

Oel, blausäurehaltiges 168
— bleihaltiges 124
Operment 100
Opium 185
Oxalsäure 26

Perlweiss 152
Phenylhydrür 169
Persicoliqueur 169
Persischgelb 100
Phosphor 53
— rother 71
Phosphorige Säure 55
Phosphorwasserstoff 57
Präcipitat, weisses 155

Quecksilber 149
Quecksilberbromid 154
— chlorid 154
— chlorür 156
Quecksilbergifte 149
Quecksilberlegirungen 149
Quecksilberoxyd 155
— — chromsaures 155
Quecksilberoxydsalze 154

Quecksilberoxydul 156
Quecksilberoxydulsalze . 153.156
Quecksilberpräcipitat 155
— sublimat 154

Rauschgelb 100
Realgar 100
Rhusma 102
Rinmann's Grün 147
Rubinschwefel 100

Salmiak 46
Salpeter 43.45
Salpetersäure 19.23
Salzsäure 19.25
Sandarach 100
Sauerkleesalz 43.46
Scherbenkobalt 75
Schwefelarsen 81.100
Schwefelleber 39
Schwefelquecksilber 156
Schwefelsäure 19
Silber 161
Silbergifte 161
Silberoxyd, salpetersaures . . 162
Spanischgelb 101
Spiessglanzasche 113
Spiessglanzbutter 119
Spiessglanzgifte 112
Spiessglanzglas 113
Spiessglanzleber 113
Spiessglanzsafran 113
Strontian 39
— salpetersaurer 49
Strychnin 186
Sublimat 154

Tapeten, arsenikalische 92
Tuschfarben 128.162

Veratrin 192
Vergoldung, ächte 163
— unächte 163
Versilberung, ächte 161
— unächte 161

Wachs, Prüfung auf Arsengehalt 109
Wasser, bleihaltiges 124
Wässer, blausäurehaltige . . . 167
Werkblei 122
Wismuth 152
— gifte 152
— legirungen 152
— oxyd 153
— — salpetersaures 153
— weiss 153

Zink 143
Zinkasche 145
— oxyd 145
— salze 146
— vitriol 146
— weiss 145
Zinkische Gifte 143
Zinkische Farben 166
Zinnober, grüner 147
— rother 156

Date Due

VA
Th'2

RA1201
867D