lässt; — Veratrin sublimirt in solch charakteristischer Weise, dass es durch die Sublimation allein gekennzeichnet ist, — Solanin sublimirt zwar auch krystallinisch aber in wesentlich verschiedener Form, — ein Sublimat von Aconitin ist allein schon durch die Reaction auf Liq. ammon. zu erkennen; — Atropin und Digitalin sind gleichfalls an der Art des Sublimates zu erkennen, beide sublimiren nur in Gestalt fettähnlicher Tropfen, ersteres sehr leicht, letzteres sehr schwer, — ein Atropinsublimat reagirt auf Salzsäure ganz charakteristisch, Digitalin hat wenig mehr als negative Reactionsresultate.

Indem ich diese Notizen, das Ergebniss zahlreicher zeitraubender und anstrengender Versuche, veröffentliche, bin ich durchaus nicht der Meinung, etwas bereits Vollendetes geliefert zu haben. Mein aufrichtiger Wunsch ist der, durch meine Arbeit auch Andere anzuregen, den von mir betretenen Weg einzuschlagen, meine Versuche zu prüfen und sich von deren Werth und Brauchbarkeit zu überzeugen. Wird meine Arbeit der Prüfung und Beachtung werth gehalten, so finde ich darin reichen Ersatz für so manche derselben geopferete Stunde.

Mainz, im April 1864.

Das Mikroskop in der Toxikologie.

Von

Dr. Helwig,

pract. Arzt u. grossh. Kreiswundarzt in Mainz.

Hierzu Tafel I.

In Casper's Vierteljahrschrift für ger. und öffentl. Medicin 1864 1. Heft habe ich unter obiger Aufschrift vorzugsweise vom Standpunkte des Gerichtsarztes begonnen, eine Reihe von Aufsätzen zu veröffentlichen, über den Gebrauch und die Anwendung des Mikroskopes bei Vergiftungen und zwar zunächst über den mikroskopischen Nachweis minimaler Dosen arseniger Säure. Da ich mittlerweile die dort mitgetheilten Versuche vielfach erweitert habe, und da der Gebrauch des Mikroskopes auch bei der wissenschaftlichen Bearbeitung specifisch chemischer Fragen immer mehr in Aufnahme kommt, so glaube ich es gerechtfertigt, auch den Lesern dieser Blätter in Kürze meine dort niedergelegten Erfahrungen vorzuführen, einzig von der Absicht geleitet, der Anwendung des Mikroskopes in immer weitern Kreisen nach Kräften Bahn zu brechen.

Die arsenige Säure krystallisirt bekanntlich in sehr schönen Regulär-Octaëdern und hat diese Eigenschaft in so hohem Grade, dass Mengen,

die sich jeder nur annähernden Gewichtsbestimmung entziehen, unter gewissen Bedingungen dieses Krystallisationsvermögen in demselben Grade und mit denselben scharf ausgeprägten Formen besitzen, wie irgend grössere Massen.

Zur Erkennung dieser Krystalle wurde nun zwar schon lange das Mikroskop in Anwendung gezogen, und zwar vorzugsweise von englischen Gerichtsärzten, — cf. Guy, principles of forensic medicine, Taylor, die Gifte, übersetzt von Seydeler, — aber bei weitem doch nicht in der Ausdehnung, wie es dasselbe verdient.

Die arsenige Säure hat zwei Eigenschaften, die sie der mikroskopischen Untersuchung in hohem Grade zugänglich macht, und zwar die Fähigkeit der Sublimation, eine Eigenschaft, die sie unter den Metallsalzen nur mit dem Quecksilberchlorid gemein hat — und die der Löslichkeit in Wasser, wenngleich letztere in etwas beschränktem Grade.

Guy gibt in seinem oben citirten Werke ein recht sinnreiches, aber etwas complicirtes Verfahren an, sehr kleine Mengen arseniger Säure zum Zwecke mikroskopischer Untersuchung zu sublimiren, d. h. sie krystallinisch darzustellen. Dazu hat er aber immer noch Mengen nöthig, die dem unbewaffneten Auge erkenntlich sind; — mein später darzustellendes viel einfacheres Verfahren ist aber ebenso geeignet solche grössere Mengen, als auch solche, die kaum mehr dem bewaffneten Auge erkennbar sind, in krystallinischem Zustande der mikroskopischen Beobachtung zu erschliessen.

Guy bedient sich eines kleinen Reagensgläschens von 4 Linien Länge und $1\frac{1}{2}$ Linien Weite. Zur bessern Handhabung wird dasselbe in ein durchlöcherter Stückchen Messingblech so befestigt, dass der Rand des Reagensgläschens mit der Fläche des Messingbleches in einer Ebene liegt. Ueber die Oeffnung des Reagensgläschens wird nun ein wohl gereinigter und erwärmter Objectträger so gelegt, dass das mikroskopische Bild möglichst in der Mitte desselben erscheint, und dann mit der Weingeistlampe das Reagenzgläschen vorsichtig erwärmt. Sobald sich auf dem übergelegten Objectträger ein wenn auch nur sehr zarter weisslicher Anflug zeigt, wechselt man jenen mit einem neuen, und man kann bei einiger Vorsicht und Uebung von der winzigsten Menge fester arseniger Säure noch eine Reihe vollständig gelungener mikroskopischer Objecte gewinnen. Alle diese Anflüge bestehen nur aus Krystallen der arsenigen Säure, vorausgesetzt, dass namentlich der Objectträger erwärmt war, weil sich sonst auch ein amorpher Niederschlag bilden kann.

Ich habe dieses an und für sich gewiss einfache Verfahren dennoch ein complicirteres genannt, weil es Dinge voraussetzt, die namentlich der practische Arzt nicht immer zur Hand hat und selbst in grössern Städten nicht haben kann, wie es mir hier ergangen ist. Ich bediene mich nun zu meinen Versuchen zu meiner vollsten Zufriedenheit bloss der Vorrichtungen, die jeder, der ein Mikroskop hat, selbstverständlich auch besitzt. Auf ein reines Stückchen Glas oder Porcellan bringe ich ein Atom arseniger Säure, lege rechts und links ein Schutzleistchen von Glas und bringe das Ganze auf einen Loupenträger oder sonst einen leicht herzustellenden Apparat und erwärme, nachdem vorher der gereinigte und erwärmte Objectträger auf die Schutzleistchen aufgelegt worden ist.

Ganz wie bei dem Guy'schen Verfahren erhält man nun eine Reihe der schönsten mikroskopischen Objecte. Eine bessere Charakteristik derselben als sie Taylor gegeben hat, glaube ich nicht geben zu können, desshalb erlaube ich mir hier die betreffende Stelle nach Seydeler's Uebersetzung Bd. II. S. 239, wortgetreu wiederzugeben: „Arsenik in festem Zustande. — Arsenik ist an folgenden Eigenschaften kenntlich: 1. etc. etc. — Wird eine kleine Menge des weissen Pulvers in einer engen Glasröhre erhitzt, so sublimirt es und bildet einen Ring von kleinen Octaëdern, welche sich durch ihren brillanten Glanz auszeichnen. Bei starker mikroskopischer Vergrösserung (250 Durchmesser) ist das Ansehen dieser Krystalle ausnehmend schön und charakteristisch; einer nicht grösser als $\frac{1}{4000}$ eines Zolls im Umfange lässt sich leicht mit Hilfe dieses Instrumentes erkennen. Die Form ist die des regelmässigen (regulären) Octaëders, dessen Seiten gleich sind. Die Krystalle sind häufig gruppirt oder um einen Kern sitzend; — die scharfen Ecken sind bisweilen abgestumpft und hin und wieder erblickt man gleichseitige dreieckige Platten. Die Formen sind verschieden, aber alle lassen sich auf den Octaëder zurückführen. Krystalle, welche nicht $\frac{1}{10000}$, oder selbst $\frac{1}{16000}$ eines Zolles im Durchmesser überschreiten, bieten unter dem Mikroskope genau diese Kennzeichen dar, und der tausendste Theil eines Grans weissen Arsens liefert viele hundert mikroskopische Krystalle. Im Allgemeinen sind die kleinsten Krystalle diejenigen, in denen die Octaëderform sich am besten ausgeprägt findet.“

Ebenso leicht als durch die Sublimation der arsenigen Säure in Substanz gelingt die Bildung der entsprechenden Krystalle, wenn man dazu den in dem gewöhnlichen Reductionsverfahren gewonnenen Arsen-

ring aus einem s. g. Arsenikprüfer, nachdem das Glas vorher in feine Stückchen zerbrochen wurde, der Sublimation unterwirft. — Die zweite Art der Gewinnung von Krystallen der arsenigen Säure ist die durch Verdunstung eines Tropfens einer wässrigen Lösung auf dem Objectglase. Aus etwas concentrirtern Lösungen, etwa 1:60, erhält man auf diese Art oft sehr schöne grosse Krystalle untermischt mit einer zahllosen Masse kleinerer, namentlich gegen den Rand des verdunsteten Tropfens hin, in allen möglichen Lageveränderungen des regulären Octaëders, oft von grosser Schönheit und das Licht in den herrlichsten Farben brechend. Zuweilen finden sich auch sehr schön entwickelte Dodekaëder, die Combination des Würfels und Octaëder's im Gleichgewichte, eine Form, die nie bei der Sublimation der arsenigen Säure in Substanz erhalten wird, vergl. hierzu Fig. 1 und Fig. 2.

Aus sehr hochgradigen Verdünnungen erhält man immer noch sehr schöne und charakteristische Krystallniederschläge, so dass man, namentlich bei Zusatz von etwas Canada-Balsam, noch ganz scharf die Form erkennen kann, wenn der verdunstete Tropfen nur $\frac{1}{12000}$ Gran enthielt. Treibt man die Verdünnung noch weiter, — selbst bis zu gtt. 1, contin. Gr. $\frac{1}{60000}$, dann ist es schwer, selbst bei stärkerer Vergrösserung bestimmte Krystallformen zu erkennen, aber für diesen Fall ist die Sublimation eines solchen Objectes auf ein neues übergelegtes Objectglas ein ganz ausgezeichnetes Mittel, wieder die schönsten und schärfsten Krystalle, freilich nur bei etwa 700facher Vergrösserung erkennbar, selbst mikroskopische Präparate in mehreren Exemplaren zu erhalten.*) Von einer nur annähernden Gewichtsbestimmung solcher Quantitäten kann absolut die Rede nicht mehr sein.

Darin liegt grade der ausserordentliche Vortheil, den die Sublimation darbietet, dass sie bei selbst verschwindend kleinen Mengen arseniger Säure diese noch in charakteristischer Krystallform niederschlägt, — aber auch noch einen andern nicht zu unterschätzenden Nutzen bietet sie dar, den nämlich die arsenige Säure isolirt, von etwai gen Beimengungen rein, in ihrer Krystallform zur Anschauung zu bringen, ein Vortheil der uns bei Behandlung des Marsh'schen Spiegels von wesentlicher Bedeutung wird.

*) Bei solchen minimalen Mengen der arsenigen Säure sind natürlich auch die davon erhaltenen Krystalle unendlich klein. Man wird daher stets gut thun, diese erst mit einer schwächern Vergrösserung, etwa 300, zu suchen, und dann erst mit 700—800facher Vergrösserung sie näher zu untersuchen.

Eine dritte und sehr werthvolle Gewinnung der Krystalle der arsenigen Säure besteht in der Sublimation des Marsh'schen Spiegels; — ich nenne dieses Verfahren ein werthvolles, weil uns durch dasselbe ein sicheres Mittel an die Hand gegeben wird, den Antimonspiegel und den Arsenspiegel augenblicklich von einander zu unterscheiden, ohne dass das zweifelhafte Object der Gefahr der Vernichtung ausgesetzt wäre.

Untersucht man einen auf einer Glasplatte aufgefangenen Marsh'schen Arsenspiegel unter dem Mikroskope, so erkennt man leicht, dass er vorzugsweise aus einer graulich schwarzen, metallisch glänzenden Schichte amorpher Körnchen besteht, in welche hie und da, namentlich gegen den Rand hin, das Licht lebhaft brechende kleine Octaëder gelagert sind, — Krystalle der arsenigen Säure, vergl. Fig. 3. Erhitzt man nun einen solchen Marsh'schen Spiegel unter den früher angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhält man auf der übergelegten Glasplatte eine Reihe der schönsten und charakteristischsten Kryställchen, wenn gleich man weder mit freiem Auge, noch selbst unter dem Mikroskope bei nur schwacher Vergrösserung im Stande ist, nur eine Trübung des Objectträgers zu constatiren. An dem Marsh'schen Spiegel selbst ist auch nicht die geringste Veränderung nachweisbar, so dass er entweder zur Fortsetzung der Bildung mikroskopischer Bilder bis zur vollständigen Verflüchtigung, oder aber zu anderweitigen chemischen Versuchen noch vollkommen brauchbar ist.

Im Antimon-Spiegel sind ausser den übrigen allgemein bekannten Unterscheidungsmerkmalen nie Krystalle, oder nur daran erinnernde Formationen erkennbar, — er bietet dem Auge nur eine oft streifig abgelagerte Schichte winziger schwarzgrauer Körnchen dar. — Zur Prüfung des Werthes des Sublimationsverfahrens habe ich ein Gemenge von einer Lösung des Tart. stib. mit Sol. arsen. Fowler. in den Marsh'schen Apparat gebracht und Spiegel dieses Gemenges zuerst mikroskopisch untersucht und dann sie der Sublimation unterworfen. Wenn die Tart. stib. Lösung vorherrschend war, so konnte man kaum oder nie Krystalle von arseniger Säure im Präparate erkennen.

Der Sublimation ausgesetzt, verändert sich der reine Antimonspiegel nie, es geht nie ein Atom irgend eines Körpers auf die übergelegte Glasplatte, — war aber nur eine Spur der arsenigen Säure in dem Marsh'schen Apparate, dann erhielt man wieder sehr schöne Octaëder. Wir haben somit in dem Sublimationsverfahren ein Mittel die Frage zu entscheiden, ob ein gegebener Marsh'scher Spiegel ein Arsen-, ein Antimon- oder ein aus beiden Metallen gleichzeitig gewonnener sei, indem im erstern Falle der Spiegel ganz verflüchtigt

werden kann, mit Abgabe charakteristischer Krystalle auf den übergelegten Objectträger, — im zweiten der Spiegel sich weder verflüchtigen noch sublimiren lässt, und im dritten ein Theil des Spiegels sich mit Abgabe von Krystallen verflüchtigt, indess der andere Theil unverändert bleibt.

Unter den übrigen Metallsalzen ist es nur noch das Quecksilberchlorid, das einer Sublimation fähig ist. Für jetzt nur soviel, dass eine Verwechselung beider Sublimate ganz undenkbar ist, indem hier ganz andere Krystallformen auftreten.

Dass auf die Krystalle der arsenigen Säure, in welcher Art sie dargestellt sein mögen, die bekannten chemischen Reagentien auch unter dem Mikroskope angewendet werden können, ist so selbstverständlich, dass ich dessen kaum zu erwähnen habe. Das empfindlichste mikroskopische Reagens ist das Argent. nitric. ammon., — ein Tropfen an den Rand des die Kryställchen schützenden Deckgläschens gebracht, färbt mit dem allmählichen Vordringen sämtliche Kryställchen zuerst leuchttritonengelb, welche Farbe bei Zutritt des Lichtes allmählich dunkelbraun wird.

Dass aber auch das von mir bisher geschilderte Verfahren praktisch verwerthbar sei, glaube ich durch das folgende Experiment nachgewiesen zu haben:

Einem erwachsenen Kaninchen spritzte ich eine wässrige Lösung von etwa 5 Gran arseniger Säure in den Magen. Nach etwa 4 Stunden war das Thier verendet, — 16 Stunden nachher machte ich die Section, sämtliche Organe der Brust- und Bauchhöhle einzeln herausnehmend. Zu den folgenden Experimenten benutzte ich vorläufig nur Magen und Mageninhalt.

Vom letzteren wurde etwa $\frac{1}{24}$ Theil in den Graham'schen Diffusions-Apparat gebracht, — cf. diese Zeitschrift 1862, Heft 1, S. 52, — und etwa 24 Stunden lang in demselben belassen. Ein Tropfen des Diffusates zeigte nach seiner Verdunstung keine Krystalle, leider versäumte ich es einen solchen verdunsteten Tropfen zu sublimiren und brachte das ganze Diffusat alsbald in den Marsh'schen Apparat. Von zwei kleinen Arsenspiegeln, auf Porcellanplatten aufgefangen, benutzte ich den einen zur Bildung des Sublimates, das in Fig. 4 nach einer photograph. Abbildung gezeichnet ist und jedenfalls das Lob grosser Treue in der Wiedergabe des Originales verdient.

Den Magen behandelte ich in der von Fresenius und v. Babo angegebenen Weise, die ich, als den Lesern d. Z. allgemein bekannt voraussetzend, hier nicht weiter ausführen werde. Ein Tropfen der

schliesslich erhaltenen Flüssigkeit der Verdunstung überlassen und dann unter dem Mikroskope untersucht, zeigte eine grosse Menge krystallinischer Gebilde, ohne dass aber eine Form näher zu bestimmen gewesen wäre. Wahrscheinlich waren auch noch Krystalle von chloresaurem Kali mit auf dem Präparate. Wurde aber ein solcher Rückstand sublimirt, dann zeigten sich auf dem übergelegten Objectglase nur Krystalle der arsenigen Säure und zwar in ihrer ganzen Schärfe und charakteristischen Form.

Dieser zweite Versuch ergibt uns zugleich den Beweis, dass, wenn die arsenige Säure mit noch andern Salzen vermengt ist, durch das Sublimations-Verfahren der Nachweis ihrer Gegenwart auch dann noch erbracht werden kann, wenn eine vorausgegangene mikroskopische Untersuchung erfolglos blieb. Ebenso haben wir früher schon gesehen, dass das Sublimationsverfahren ein ganz sicheres Mittel an die Hand gibt, einen Marsh'schen Spiegel als von Arsen herrührend zu erkennen, — bringen wir ferner noch in Betracht, welch' verschwindend kleine Mengen des Untersuchungsmaterials von dem Mikroskopiker in Anspruch genommen werden, in wie kurzer Zeit und mit welch' bestimmten Resultaten er seine Aufgabe zu lösen im Stande ist, so dürfen wir sicher nicht verkennen, dass auch dem Mikroskope in Zukunft eine berechtigte Stelle bei gerichtlich chemischen Untersuchungen eingeräumt werden muss, und diess um so mehr, als es gewiss nur erfreulich sein kann, wenn der Gerichtsarzt und der gerichtliche Chemiker auf zwei verschiedenen Wegen zu sich gegenseitig ergänzenden und bestätigenden Ergebnissen gelangen.

Beitrag zur Methode der Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure mittelst einer bromirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron.

Von

Proféssor Dr. Krocke und Dr. Ernst Dietrich.

Nach W. Knop's und W. Wolf's Untersuchungen werden das Ammoniak und seine Verbindungen durch bromirtes alkalisches unterchlorigsaures Natron bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich vollständig zersetzt, und es wird Stickgas entbunden. Die genannten Chemiker wenden diese bromirte Lauge zur quantitativen Bestimmung