unten gewandt find, die Nadel unverändert nach derselben Seite des Zuschauers gerichtet erscheinen, gerade so, wie es in dem Beispiel mit dem Gehäufte der Fall war.

In Zeichnungen von einiger Ausdehnung läßt die relative Lage der Gegenstände von verschiedener Entfernung eine deutliche Bezeichnung der Directions-
linien zu. In Bildnissen aber find wegen Mangel eines sichtbaren Kennzeichens über die Richtung der Augen diese Umstände weniger deutlich. Wenn aber irgend ein Gegenstand in Fronte des Gemäldes gezeichnet ist, so daß der Mittelpunkt eines der Augen sich genau über demselben zu befinden scheint, so hat man eine die Richtung bezeichnende Linie, welche durch ihre beständig vertikale Stellung die Aehnlichkeit der Erscheinungen in einem Bildnisse mit den entsprechenden in größeren Gemälden vollständig macht.

VII.

Ueber die Ausmittlung des Arseniks bei Vergiftungen;

von

J. J. BERZELIUS.

(Das Nachstehende ist, mit Bewilligung des Hrn. Verfassers, theils aus dem zweiten Theile der neuen Auflage seines Lehrbuches, theils aus seinem Jahresberichte für 1826 entnommen, welche beide, vom Hrn. Dr. Wöhler übersetzt, in kurzer Zeit erscheinen werden. (P.))

Bei Vergiftungen mit Arsenik können zwei Fälle eintreten, entweder hat der Getödtete Arsenik in Pulver-

form oder in Auflösung erhalten. Im ersteren Falle findet man fast immer sichtbare Theile des Arseniks in den Contentis oder auf der innern Seite des Magens, wo sie durch dunkelrothe Flecke ausgezeichnet sind, auf welchen sie aufgesucht werden können, und der Versuch, ihre Natur darzuthun, gehört dann zu den leichtesten. Es handelt sich dann nicht darum, eine so große Menge, wie z. B. $\frac{1}{16}$ Gran, nöthig zu haben; jedes Korn Arsenik, welches mit bloßem Auge sichtbar ist und nur ein so großes Volumen hat, daß es auf irgend eine Weise von der Stelle, wo es liegt, in eine Glasröhre gebracht werden kann, ist dann hinreichend, um durch die Reductionsprobe als Arsenik erkannt zu werden. Ich verfahre dabei auf folgende Art: Eine Glasröhre von z. B. $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ Zoll Durchmesser wird an dem einen Ende zu einer feinen, zwei bis drei Zoll langen Spitze ausgezogen, welche inwendig nicht weiter seyn darf, als ungefähr die Dicke einer starken Stricknadel beträgt, und am Ende zugeschmolzen wird.

Das Arsenikkorn (wenn es ein Milligramm oder $\frac{1}{150}$ Gran wiegt, so beträgt es schon mehr als nöthig ist) wird nach *a* gebracht und bis zu *b* mit Kohlenpulver überschüttet, welches man kurz vorher, zur Verjagung aller Feuchtigkeit, vor dem Löthrohr ausgeglüht hatte. Hierauf bringt man die Röhre in horizontaler Lage in die Flamme einer Weingeistlampe, und zwar so, daß *a*, worin das Arsenikkorn liegt, außerhalb der Flamme bleibt. Wenn nun die Kohle bei *b* glüht, so wird auch *a* in die Flamme gebracht,

wobei die arsenichte Säure in Gas verwandelt und während ihres Durchganges durch die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsenik condensirt sich in der schmalen Röhre gleich da, wo sie aus der Flamme tritt, in Gestalt eines glänzenden, dunkel metallischen Ringes, welcher durch gelinde Erhitzung noch weiter vorgetrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er noch spiegelnder und heller wird. Da der geringe Durchmesser der Röhre allen Luftwechsel verhindert, so wird nichts vom Metalle wieder oxydirt. Auf diese Weise habe ich ohne Zweideutigkeit das metallische Arsenik sichtbar gemacht aus Quantitäten von Arsenik, für welche keine meiner Wagen einen sichtbaren Ausschlag gab. Es bleibt nur noch übrig, das Arsenik am Geruch zu erkennen. Dies geschieht, indem man die Röhre zwischen der Kohle und dem Metalle abschneidet, und an der Stelle, wo das Metall sitzt, gelinde erhitzt, während man in einemigem Abstände die Nase darüber hält.

Der zweite Fall findet Statt, wenn keine sichtbaren Arsenikkörner vorhanden sind, z. B. wenn der Tod entweder durch Arsenikauflösung oder durch sehr fein gepulverte arsenichte Säure verursacht war. In erstem Falle ist es oft unmöglich, das Arsenik zu entdecken, weil die Auflösung lange vor dem Tode ausgeleert wurde. Ist aber von demselben noch etwas übrig, so entdeckt man es am besten auf die Weise, daß die Contenta zuerst in der Siedhitze mit kauftischem Kali und dann mit Salzsäure behandelt werden, worauf die Flüssigkeit filtrirt, zu einem geringeren Volumen abgedampft, wieder filtrirt, wenn es nöthig ist, und alsdann durch dieselbe ein Strom von Schwefelwasser-

stoffgas geleitet wird. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, so daß sich der Niederschlag sammelt, oder dampft sie ein, wenn sie sich nicht klären will, so lange bis sie klärt, worauf man sie filtrirt *). Wenn also dann der ausgewaschene Niederschlag so gering ist, daß er nicht mechanisch vom Filtrum abgenommen werden kann, so wird er aus dem Papiere mit kausischem Ammoniak ausgezogen, und die Flüssigkeit auf einem Uirglase verdampft. Das zurückbleibende Schwefelarsenik kann auf zweierlei Arten oxydirt werden: entweder wird es in ein wenig Königswasser aufgelöst, bis daß alles Arsenik in Säure verwandelt ist, die Flüssigkeit vom Schwefel abgeschieden, bei gelinder Wärme eingetrocknet, dann der Rückstand in einem Tropfen Wasser aufgelöst und mit Kalkwasser in Ueberschuß versetzt. Oder noch besser, man vermischt das Schwefelarsenik mit einem Salpeter und verpufft das Gemenge in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Man schmilzt zuerst etwas Salpeter in der Röhre und läßt dann allmählig in kleinen Portionen etwas von dem Gemenge hinunterfallen, welches ohne Detonation verbrennt, wenn man

*) Ist der Arsenikgehalt sehr gering, so wird die Flüssigkeit gelb, ohne gefällt zu werden, wird sie dann aber abgedampft, so scheidet sich Schwefelarsenik in dem Grade ab, als die Säure sich während des Verdunstens concentrirt. Wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich beim Abdampfen Schwefelarsenik abscheidet, so darf dies nicht als Beweis für die Gegenwart von Arsenik betrachtet werden. Diese Färbung trifft fast immer ein, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, welche, zu salpetrichter Säure reducirt, die aufgelösten thierischen Stoffe gelb färbt.

nicht allzuwenig Salpeter genommen hat. Die Masse wird in einigen Tropfen oder in so wenig Wasser, als nöthig ist, aufgelöst, die Auflösung mit Kalkwasser in Ueberschuß versetzt und zum Kochen erhitzt, wodurch sich der arseniksaure Kalk besser sammelt und leichter auswaschbar wird. Der Niederschlag wird gesammelt, mit frisch geglühtem Kohlenpulver vermischt und in eine Glasröhre von nachstehender Form gebracht:

so daß das Gemenge in *a* zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerst gelinde erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu verjagen, welche das Gemenge eingefogen haben könnte, und hierauf der Boden von *a* in die Löthrohrflamme bis zum anfangenden Schmelzen des Glases gebracht. Das Arsenik wird dann reducirt und sammelt sich in dem schmalen Stücke *b* an, wo es über eine so geringe Fläche verbreitet ist, daß die geringsten Mengen erkannt werden können. Schwefelarsenik, welcher nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Gran wiegt, ist hinreichend um eine entscheidende Reductionsprobe zu geben; ja der arseniksaure Kalk, welcher von $\frac{1}{2}$ Grm. Schwefelarsenik erhalten wird, kann, wenn er wohl aufgesammelt wird, zu drei Reductionsproben hinreichen. Dieß Verfahren ist dem von Rose, bei welchem man Bor säure anwendet, vorzuziehen, denn diese Säure kann selten so frei von Wasser erhalten werden, daß sie sich nicht aufblähte und nicht die Masse weit in die Röhre hinauftriebe, wo es denn, nachdem sie so vertheilt ist, schwer hält auf sie einzuwirken. Ferner kann nach der hier gegebenen Methode eine Quan-

tität vom arsenichtsauren Kalk hinreichend seyn, welcher nach der Rose'schen Probe deshalb keinen Ausschlag geben würde, weil das reducirte Metall auf eine zu große Glasfläche gebracht worden ist, um noch spiegelnd erhalten zu werden. Will man aber Borsäure anwenden, weil die Reduction mittelst dieser leichter vor sich geht, so vermischt man dieselbe, nachdem sie zuvor auf der Kohle zur Kugel geschmolzen worden ist, mit dem arseniksauren Kalke und ganz wenig Kohle. Zur Probe ist dann nur die Flamme der Spirituslampe ohne Löthrohr nöthig. Ich ziehe jedoch die erstere Methode vor. Wenn die saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, keinen Niederschlag giebt, so kann sie Arseniksäure enthalten. Sie wird dann mit Ammoniak gesättigt und mit Hydrothionammoniak zersetzt, wovon die Arseniksäure sogleich zu Schwefelarsenik reducirt wird. Nachdem diese Flüssigkeit eine Weile in gelinder Wärme gestanden hat, wird Salzsäure in Ueberschuß zugesetzt (wobei Schwefelarsenik mit Schwefel vermengt niederfällt) und dann mit der oben beschriebenen Behandlung fortgeföhren.

Aber bei so scharfen Proben, wie diese hier, muß man versichert seyn, keine arsenikhaltigen Reagenzien anzuwenden, und dies ist schwerer als man glaubt. Alle Schwefelsäure, welche nicht mit vulkanischem Schwefel, sondern entweder mit Schwefel aus Schwefelkies, oder unmittelbar aus Schwefelkies bereitet wird, enthält Arsenik, und giebt, wenn sie Zink oder Eisen auflöst, ein arsenikhaltiges Wasserstoffgas. Wird diese Säure zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas angewandt, so hat man eine Eimengung von Ar-

senikwasserstoffgas im Schwefelwasserstoffgas zu befürchten, wodurch die Fällung eines arsenikhaltigen Schwefels bewirkt werden kann, indem sich der Wasserstoff beider in der Probestlüssigkeit durch die Luft oxydirt. Die vermittelt einer solchen Schwefelsäure erhaltene Salzsäure enthält ebenfalls Arsenik, und es gilt von ihr alsdann dasselbe. Man muß daher zu diesen Versuchen destillirte Schwefelsäure anwenden, und auch diese nicht, ohne sie zuvor durch Schwefelwasserstoffgas auf einen Arsenikgehalt geprüft zu haben. Dasselbe gilt von der zu diesem Versuche anzuwendenden Salzsäure. In solchen Fällen kann man nicht vorsichtig genug seyn.

Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden, und sie macht alle andere überflüssig *). Wenn diese nicht gelingt, so ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlags, aus der Rose'schen Probe, auf Kohle vor dem Löthrohre den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Experimentator kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Ich muß jedoch dabei

*) Die Fällung der arsenikhaltigen Flüssigkeit durch salpetersaures Silber oder schwefelsaures Kupfer, so wie mehrere andere Proben sind unsicher, wenn organische Materien vorhanden sind. Phosphorsäure fällt das salpetersaure Silber mit derselben Farbe, wie die arsenichte Säure, und Decocte von Zwiebeln und ungebranntem Kaffee, mit Alkali versetzt, geben mit Kupfersalz grüne Niederschläge, welche dem Scheele'schen Grün ähnlich sind.

erinnern, daß kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugniß über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen vorzubeugen, die durch das Interesse einzelner Personen vielleicht veranlaßt werden könnten.

VIII.

Doppelsalz von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron.

Es giebt in der Nachbarschaft von *Glasgow* eine, Hrn. Macintosh gehörende, Berlinerblau-Fabrik, in der auch Cyaneisenkalium (Blutlaugenfals) in sehr beträchtlicher Menge bereitet wird. Die Blausäure wurde ehemals durchs Verbrennen von Rindsklauen gewonnen, die man hauptsächlich aus Irland bezog; es wurden in der Fabrik täglich die Hufe von tausend Rindern verbraucht. Mit dem Ende des letzten Krieges nahm aber das Schlachten des Viehes in Irland beträchtlich ab und daher wurden die Hufe selten. Dieß veranlaßte Hrn. Macintosh, statt jener die sogenannten Grieben (*cracknales*) zu nehmen, welche er sich, wie Hr. Dr. Thomson glaubt, hauptsächlich von den Kerzengießern verschaffte. Bald nach An-