und eine grössere Menge des Giftes ausgebrochen wurde, war die Lebensgefahr geringer als beim Gegentheil.

Die Wirksamkeit des doppelt-chromsauren Kali scheint grösser zu sein als die des einfachen, da es eher und in kleineren Dosen den Tod herbeiführt; als Injection ist die Wirksamkeit am heftigsten, Krämpfe fehlten nie gänzlich.

Das Chromoxydul übt keine Vergiftung aus, was sich leicht einsehen läßt, da es fast unlöslich ist.

Das schwefelsaure Eisenoxydul kann ich nicht für ein Gegengift der Chromsalze ansehen, wenn auch in einigen Fällen das Leben länger erhalten zu sein schien, so folgte doch immer der Tod unter denselben Erscheinungen, in andern Fällen auch schneller selbst, als ohne alles Gegengift. Eben so wenig erschien die Gallustinctur als ein wirksames Gegenmittel.

Die Vergiftung durch Chrom scheint der durch Antimon sehr ähnlich, obwohl erstes stärker wirken möchte. Wie dieses, zeigt sich jene Affection der Lungen, Erbrechen und fast immer vermehrte Bauchentleerungen, ob es aber auf dieselbe oder ähnliche Weise auf den Körper wirkt, will ich nicht behaupten.

Toxikologisch-chemische Beobachtungen;

von

Dr. Witting.

1) Arsenik.

(*Arsenichte Säure*).

Die Tendenz nachfolgender Versuche geht dahin aus, sowohl bei *diesen* als auch den übrigen metallischen Verbindungen, eine genaue Grenze wahrzunehmen, bei denen die Hauptreagentien ihre momentane Wirkung äussern, ohne durch längeres Stehen den beabsichtigten Effect zu erhalten, und sodann andere Körper damit in Berührung zu setzen, die vielleicht jenen verhüten oder doch verringern könnten.

Als *Reagentien* wurden benutzt (mit reinem Wasser):

a) *Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium unter Zusatz von Säuren.*

Die Grenze einer Verdünnung der reinen arsenigen Säure, wobei in angezeigten Fällen augenblicklich ein Niederschlag erfolgte, ergab sich als $\frac{1}{475,000}$. Schwefelammonium, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, erschien als mehr empfindlicheres Prüfungsmittel, wie bloßes Schwefelwasserstoffgas.

b) *Schwefelsaures Ammoniakalkupfer.*

Die Grenze der Verdünnung, wo noch das zuerst suspendirte »arsenichtsaurer Kupferoxyd« erzeugt ward, war $\frac{1}{145,000}$.

c) *Salpetersaures Ammoniakalsilberoxyd.*

Ein förmlicher Niederschlag zeigte sich noch bei einer Verdünnung = $\frac{1}{215,000}$.

Die Arseniksolutionen wurden demnächst mit folgenden Substanzen in Berührung gesetzt, als:

a) *Alkohol von 80° R.*

Eine mehrtägige Einwirkung schien weder physisch, noch chemisch darauf eingewirkt zu haben. — Die namhaft gemachten Prüfungsmittel behaupteten, wie oben bemerkt, ihren Rang.

b) *Eiweiß.*

Aehnliche Zeit mit der Solution in Berührung gesetzt, zeigte sich keine Trübung. Doch fanden die Reagentien einige Hindernisse. — Ihre sichtbare momentane Einwirkung erfolgte bei $\frac{1}{414,770}$ Verdünnung, wobei namentlich »die schwefelhaltigen Reagentien« vorherrschend waren. — Bei der Wahl des Schwefelammoniums ist hier statt der Salpetersäure *Essigsäure* zweckmäßiger anzuwenden.

c) *Eigelb.*

Die Farbe war verändert, es zeigte sich eine suspendirt flockenartige Masse. — Sie ward durch das Filtrum getrennt, und die abfiltrirte Flüssigkeit geprüft.

Durch »Schwefelwasserstoffgas« erfolgte bei einer $\frac{1}{414,710}$ Verdünnung ein Niederschlag, so auch nach mehreren Stunden beim Ammoniakcupfer; dagegen war die Einwirkung des salpetersauren Ammoniaksilbers weniger bedeutend.

d) *Kohle.*

Aeufserte durchaus nach mehreren Tagen unter öfterm Umschütteln etc. keine Einwirkung. — In der abfiltrirten Flüssigkeit waren die betreffenden Reagentien von gleicher energischer Einwirkung.

Bemerkung. Der Umstand, daß die Kohle (w. unten) mehrere Metalloxyde durch mechanische Einwirkung zurückzuhalten vermag, gab hier Veranlassung, dieselbe nach wiederholtem Auswaschen auf Arsenik zu prüfen. Unter Mithülfe des Marsh'schen Apparates war keine Spur Arsenik darin wahrzunehmen.

e) *Zucker.*

Zeigte sich der Reaction nicht hinderlich.

f) *Salmiak.*

Die Solution verblieb wasserhell, doch waren die Resultate von den vorigen verschieden. Durch »Schwefelammonium nebst etwas Salpetersäure« erfolgte sofortige Reaction, aber nicht bei einer ähnlichen Verdünnung mit den übrigen Prüfungsmitteln. — Hier darf bekanntlich das Silbersalz nicht in Anspruch genommen werden.

g) *Milch* (opale Flüssigkeit).

Die klar abfiltrirte Flüssigkeit enthielt arsenige Säure, durch die betreffenden Prüfungsmittel nachgewiesen. — Mithin war keine besondere Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vorgegangen.

h) *Gummi Arabicum* (ohne Niederschlag).

Vermochte weder bei gewöhnlicher noch erhöhterer Temperatur eine solche Zersetzung auf »Arsenigsäure« (bei angedeuteter Verdünnung) auszuüben, daß die betreffenden Reagentien nicht ihre Einwirkung versagen sollten.

i) *Traganth.*

Aehnlich wirkend.

k) *Salze.*

Hier eine größere Reihe, wie Chlornatrium, Chlortalcium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali, Ammoniak, schwefelsaures Natron, Magnesiumoxyd etc. hemmten bei der Verdünnung von $\frac{1}{114,718}$ unter Einfluss verschiedener Wärmegrade die betreffenden Reactionen nicht.

l) *Seife (Natron-)*

bewirkte bei obiger Verdünnung keine vollständige Zerlegung. — Alle Reagentien, namentlich die Schwefelwasserstoffgas-Verbindungen, konnten arsenige Säure nachweisen.

2) *Quecksilberverbindungen.*

Quecksilberchlorid (Sublimat).

Es ward zunächst die Grenze der Verdünnung mit reinem Wasser, bei welcher die Reagentien sehr bald ihre Einwirkung zeigen, erforscht, und hier gefunden, daß nachstehende Prüfungsmittel sich als besonders energisch erweisen.

a) *Schwefelwasserstoff-Ammonium.*

Bei einer Verdünnung = $\frac{1}{183,000}$ erfolgte eine sofortige bräunliche Reaction mit späterer Ablagerung des Merkur.

b) *α. Metallisches Kupfer.*

Schon nach wenigen Minuten war blank polirtes Kupfer von fein metallischem Quecksilber (des Chlorids) überzogen.

β. Metallisches Kupfer und Zinkstreifen.

Beide, der Theorie der galvanischen Säule gemäß, spiralförmig verbunden, bewirkten die Reduction noch bei $\frac{1}{150,000}$ Verdünnung des Quecksilberchlorids so, daß bei Vergiftungen dieser Art gedachte Methode nicht genug empfohlen werden kann.

Bemerkung. Die Electropositionskette, auch mit andern Stellvertretern des Zinks, z. B. Silber, her-

vorgerufen, lieferte ein eben so sicheres Resultat. In neuerer Zeit ist man erst auf diese Prüfungsmethoden »vorzugsweise« aufmerksam geworden, die jedoch bei allen Metallen verfolgt werden müssen.

c) *Jodkalium.*

Dieses Reagens steht dem vorigen nach, indem namentlich der Uebelstand hinzutritt, daß schon ein geringer Ueberschuß des Fällungsmittels das gebildete Quecksilberjodid wiederum auflöst. — Bei einer Verdünnung = $\frac{1}{100,000}$ und unter vorsichtigem Zusatz ist die Reaction sichtbarlich.

d) *Alkalien.*

Am zweckmäßigsten bei der größeren Verdünnung dürfte »Aetzkali« zu wählen sein, wobei die orangerothliche Trübung unter ähnlichen Verhältnissen, wie beim vorigen, hervorgerufen wird.

Nachstehende Substanzen wurden sodann unter angemessenen Verhältnissen mit »Sublimat-Auflösungen« in Berührung gesetzt:

a) *Alkohol von 80° R.*

Derselbe zeigte nach mehren Tagen keine physisch-chemische Einwirkung. — Die oben bemerkten Reagentien blieben sich, wie früher erwähnt, gleich.

b) *Eiweiß.*

Gewiß diejenige Substanz, welche am meisten Berücksichtigung verdient, da sie als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Quecksilberchlorid in Vorschlag gebracht ward. Der Zusatz des Eiweißes geschah so, daß nach einiger Zeit Ruhe, zuletzt keine Trübung mehr erfolgte. — Auch höchst geringe Mengen des Sublimats werden noch von dieser Substanz, wie auch Bostok schon früher nachwies, angedeutet. — Interessant erschien es mir, wie dasselbe auch die letzten Spuren des Metalls fällte, so daß die Reagentien keine Einwirkung mehr zeigten. — Es versteht sich von selbst, daß Reaction statt findet,

sobald nicht vollständig das »Quecksilberchlorid« gefällt ward.

Der Niederschlag desselben mit Eiweiss, auf dem Filter gesammelt, gut ausgesüsst, und demnächst mit verdünnter »Aetzkallilauge« behandelt, erwies sofort die Gegenwart des »Quecksilbers« durch die betreffenden Reagentien.

c) *Eigelb.*

Nach mehren Tagen erschien in der Flüssigkeit ein gelblicher Niederschlag.

Das überstehende Fluidum bei einer Verdünnung von $\frac{1}{100,000}$ des Sublimats ward noch durch Schwefelammonium sofort bräunlich gefärbt. Jodkalium und andere Alkalien zeigten nicht so ihre Einwirkung. Jedoch Kupfer, sodann die electro-galvanische Kette von Kupfer und Zink, wie auch Gold und Zink, wobei sehr bald Gold amalgamirt erschien.

Anmerkung. Bereits früher in meinen Beiträgen zur Toxikologie erwähnte ich (auch schon durch Orfila u. A. bemerkt), daß manche salinische Metalloxyde, wie auch Chloride etc., durch Einwirkung gewisser organischer Substanzen reducirt, also auch Oxydul- und Chlorürverbindungen erzeugt werden können, wodurch namentlich auch im vorliegenden Falle die energische Einwirkung der »Schwefelwasserstoff-Reagentien« herzuleiten ist.

d) *Kohle* (Blutkohle).

Die gegebene Verdünnung des Chlorids ward häufig mit diesem Zusatze umgeschüttelt. Nach einigen Tagen wurde die überstehende Flüssigkeit geprüft, und im Allgemeinen gefunden, daß dieselbe *keine chemische* Einwirkung gezeigt hatte, mithin die Reactionen sich, wie ursprünglich bei der Verdünnung mit reinem Wasser, gleich blieben.

e) *Zucker.*

Hier zeigte sich nach einigen Tagen (48 Stunden) bei einer Verdünnung = $\frac{1}{100,000}$ die klare Flüssigkeit

nur auf Schwefelwasserstoffgas etc. und metallisches Kupfer (nebst galvanischer Kette) empfindlich.

f) *Salmiak*.

Die Quecksilberchloridlösung hatte keine Veränderung dadurch erlitten, so daß sämtliche Prüfungsmittel sich gleich blieben.

g) *Milch*.

Sie zerlegte vollständig die Sublimatauflösung, so, daß die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sich vollkommen indifferent gegen die bekannten Reagentien verhielt, wogegen durch Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure sich der Niederschlag auflöste, und hier die metallische Substanz nachgewiesen werden konnte.

h) *Gunmi Arabicum* (ungetrübt).

Zeigte keine chemische Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur. — Die Prüfungsmittel blieben sich vollständig gleich.

i) *Traganth* (flockiger Niederschlag).

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ward namentlich durch Schwefelammonium irritirt. Schwieriger durch die übrigen Prüfungsmittel. — Metallisches Kupfer reducirte nach 12stündlicher Einwirkung bei der $\frac{1}{183,333}$ Verdünnung des Quecksilberchlorids das Metall.

k) *Salze*.

Chlornatrium und *Salpeter* zeigten namentlich unter mehreren Salzen, die nicht gerade zersetzend auf Quecksilberchlorid einwirkten, kein Hinderniß.

l) *Natronseife*.

Es erfolgte, ähnlich wie bei dem Blei und Kupfer, die vollständige Zersetzung. — Nur der mit etwas verdünnter Salpetersäure behandelte Rückstand *deutete* bald mit den Reagentien auf Sublimatgehalt hin.

3) *Bleiverbindungen*.

Essigsäures Bleioxyd ward hier zu den nachstehenden Versuchen gewählt.

Zu Normalversuchen diente eine Verdünnung von $\frac{1}{254,000}$ des Bleisalzes mit reinem Wasser. — In dieser erregte:

a) *Schwefelammonium* etc.

sofort eine bräunliche Färbung nebst Niederschlag.

b) *Schwefelsaure Magnesia*

bei $\frac{1}{144,000}$ Verdünnung den sichtbaren weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd.

• c) *Chromsaures Kali* (Bichromat)

wirkte noch bei $\frac{1}{200,000}$ Verdünnung durch Production des Niederschlages von chromsaurem Bleioxyd.

Das Verhalten des Bleisalzes gegen andere Körper ward geprüft mit:

a) *Alkohol*.

Bei einer obigen Verdünnung zeigte die »Schwefelverbindung« eine sichtbare Reaction. Die übrigen Prüfungsmittel wirkten nur bei gröfserer Condensation des Metallsalzes.

b) *Eiweifs*

bewirkte einen flockenartigen Niederschlag, der wie oben behandelt, sofort Blei nachwies. Die abfiltrirte Flüssigkeit verhielt sich ähnlich, wie beim Alkohol erwähnt ward.

c) *Eigelb*

äußerte in Betreff der »Reactionen« keine bemerkbare »chemische Einwirkung,« indem in der abfiltrirten Flüssigkeit die Prüfungsmittel sofort das Metall andeuteten.

d) *Kohle* (animalische).

Bei einer Verdünnung von $\frac{1}{253,500}$ des Bleisalzes reichten nur etwa 10 Gran derselben hin, um durch einmaliges Umschütteln den Metallgehalt verschwinden zu machen, so, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit durchaus keine Reaction mehr aufgefunden war.

Dahingegen zeigte sich diese sofort, wenn der Rückstand mit etwas Salpetersäure behandelt ward etc.

Die Versuche mit der Kohle sind aufserdem von mir auch noch bei verschiedenen anderen Verhältnissen,

so bei differenten Temperaturen, unter Einwirkung oben gedachter organischer Körper, so wie gewisser Salze (die nicht direct zersetzend auf die Bleisolution einwirkten) durchgeführt, doch in allen Fällen blieb sich die Kohle gleich. Bemerkenswerth ist jedoch, daß eine zu starke Erhitzung der respectiven Flüssigkeiten mit derselben hier nicht immer den gewünschten Erfolg lieferte. — Vegetabilische Kohle steht jedoch der animalischen nach.

Das Verhältniß der Verdünnung kann jedoch noch sehr weit von dem obigen entfernt sein — nämlich in soweit die Kohle ihre charakteristische Eigenschaft äußert. — Im Durchschnitt ist, um momentan durch mehrmaliges Umrütteln das Blei zu absorbiren, die zehnfache Menge der Kohle nothwendig.

e) *Salmiak* (ohne Niederschlag)

verhinderte nach längerer Einwirkung die Reactionen nicht.

f) *Zucker*.

Hier war bei $\frac{1}{3710}$ Verdünnung durch die Schwefelverbindungen noch die bräunliche Reaction sichtbar, hingegen war die Grenze mit den übrigen Prüfungsmiteln überschritten.

g) *Milch* (flockenartiger Niederschlag).

Sie zeigte sich energisch, so, daß bei $\frac{1}{380,000}$ Verdünnung in der klar abfiltrirten Flüssigkeit nur kaum die Schwefelverbindungen noch das Metall andeuteten. — Der Niederschlag, mit etwas Essigsäure behandelt, zeigte sich sofort different bei der Prüfung.

h) *Gummi Arabicum*.

Desgleichen ohne Einwirkung, Reaction wie gewöhnlich.

i) *Traganth*.

Von ähnlichem Verhalten.

k) *Unter verschiedenen Salzen*

war

a) *Salpeter* einigermaßen hinderlich,

- b) *Chlornatrium* bewirkte natürlich, im *Maximum* zugesetzt, schon die grössere Trennung, obgleich Antheile bekanntlich davon *gelöst* bleiben können, und sich nun Reaction äussert.

Schwefelsaure Salze konnten hier nicht angewendet werden, wie denn beim gewöhnlichen Küchensalze bekanntlich mehr oder weniger dieselben zugegen sind.

1) *Natronseife*

zerlegte vollkommen die essigsäure Bleisolution durch Erscheinung eines Niederschlags von stearin- und elainsaurem Bleioxyd. Die klare Flüssigkeit zeigte sich demnächst gegen die betreffenden Reagentien indifferent. — Der Niederschlag, mit etwas Salpetersäure behandelt, erwies sofort die metallische Verbindung.

4) Kupferverbindungen.

Es ward schwefelsaures »Kupferoxyd« zu den Normalversuchen gewählt, in wie weit bei den Verdünnungen mit reinem Wasser noch die sichtbare Reaction nachzuweisen sei.

- a) *Schwefelwasserstoffgas* (Schwefelammonium mit Säuren).

Der bräunliche Niederschlag erfolgte noch bei $\frac{1}{753,000}$ Verdünnung und darüber.

- b) *Kaliumeisencyanür*

bewirkte bei ähnlicher Verdünnung die weisröthliche Färbung.

- c) *Ammoniakliquor*

zeigte sich hauptsächlich erst bei einer $\frac{1}{140,000}$ fachen Verdünnung wirksam, und nach längerer Einwirkung.

- d) *Phosphor*.

Diese reducirende Substanz ist bei allen Kupfersolutionen zu empfehlen. — Bei der beinahe $\frac{1}{300,000}$ fachen Verdünnung nach mehrtägiger Einwirkung findet jene Reaction statt, so dass die hellen Phosphorstückchen mit Kupfer überzogen werden.

Das Verhalten des »Kupfersalzes« ward geprüft unter angegebenen Verhältnissen, mit :

a) *Alkohol von 80° R.*

Bei obiger Verdünnung zeigte nach mehren Tagen der Weingeist in der klaren, vom geringen Niederschlage getrennten Flüssigkeit, nur durch Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Salpetersäure eine bräunliche Färbung, die anderen Reagentien, ausgenommen *Phosphor*, Nichts. Alkohol wirkt daher kräftig ein. — Der Niederschlag, durch Säure aufgelöst, verrieth sogleich das Metall.

b) *Eiweiss.*

Zeigte zwar einen flockenartigen Niederschlag, jedoch war in der überstehenden Flüssigkeit durch die Hauptreagentien noch das Metall nachzuweisen.

c) *Eigelb,*

verhielt sich ähnlich.

d) *Kohle (animalische Kohle).*

Bei einer 333¹/₃fachen Verdünnung, nach mehrmaligem Umrütteln etc. konnte in der klaren Flüssigkeit nur durch angesäuertes Schwefelammonium das Kupfer nachgewiesen werden.

Der Niederschlag, gut ausgesüßt etc., wies durch Einwirkung der Essigsäure sehr bald in der diluirten Flüssigkeit das besagte Metall nach.

Anmerkung. Ein größeres Quantum der Kohle, selbst nach längerer Zeit der Einwirkung, konnte jedoch nie bewirken, daß eine vollständige Trennung (oder Reduction) des Kupfermetalls so statt fand, wie es bei den nachfolgenden Metallverbindungen der Fall war. — Man konnte hieraus wohl den Schluß folgern, daß vielleicht die zu den Versuchen benutzte animalische Kohle noch »lösliche metallische Theile« enthalten dürfte; doch ist einer solchen Entgegnung dadurch vorgebeugt, daß sie besonders vermittelst Chlorwasserstoffsäure etc. von solchen fremdartigen Körpern befreit ward,

auch im Fall Spuren von Eisen vorhanden sein sollten, diese bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas nicht aus der sauren Auflösung gefällt werden.

e) *Salmiak*.

Es war keine Trübung entstanden, wie auch dieses Salz durchaus »die Reactionen« nicht hemmte.

f) *Zucker*.

Es erfolgte nach mehrtägiger Einwirkung ein flockiger Niederschlag, der, von der Flüssigkeit gehörig gesondert und ausgesüßt, auch mit Essigsäure behandelt, das fragliche Metall nachwies.

In der klaren Flüssigkeit ward bei einer Verdünnung von $\frac{1}{280,000}$ durch eine schwache bräunliche Färbung vermittelt Schwefelammonium und etwas Salpetersäure das Kupfer kaum nachgewiesen. — Die übrigen Prüfungsmittel, ausgenommen eine längere Einwirkung des Phosphors, zeigten sich hier unwirksam.

g) *Milch*.

Gab mit der Solution nach einigen Tagen einen Niederschlag, wobei jedoch noch in der abfiltrirten Flüssigkeit das Metall durch die betreffenden Reagentien nachzuweisen war.

h) *Gummi Arabicum*.

Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst anhaltendem Stehen zeigte sich keine Einwirkung beider. — Bemerkbar war sie aber beim längeren Erwärmen $+ 60^{\circ}$ R., wo sich Kupferoxydul theilweise bildete, jedoch die klar filtrirte Flüssigkeit mit verhältnißmäßig größerer Quantität des Gummis behandelt, dennoch nicht vollständig zerlegt werden konnte.

i) *Traganth* (mit flockigem Niederschlage)

zeigte eine weit geringere Einwirkung. — Die hell abfiltrirte Flüssigkeit deutete stets durch die betreffenden Prüfungsmittel das Metall an. — Auch selbst Ammoniak, in manchen Fällen den übrigen Prüfungsmitteln nach-

stehend, war bei bereits oben angeführter Verdünnung noch von kräftiger Einwirkung.

k) Unter verschiedenen Salzen, die (natürlich ohne directe chemische Zerlegung auf das Kupfersalz auszuüben) unter ähnlichen Verhältnissen mit demselben in Berührung gesetzt wurden, zeigte sich :

a) beim *Chlornatrium*,

b) beim *Salpeter*,

die Reaction durch das Schwefelammonium etc. zwar gleich, doch nicht so bei obigen Verdünnungen mit Kaliumeisencyanür und Ammoniak.

Bemerkung. Bereits früher habe ich eine Reihe Beobachtungen in *Trommsdorff's Almanach 1820* geliefert, wobei schon darauf aufmerksam gemacht ward, daß verschiedene sonst indifferente Stoffe, als Manna, Zucker etc., wenn auch nicht ohne besondere Erwärmung, dennoch bei erhöheter Temperatur — gerade auf Kuperverbindungen — reducirende Eigenschaften äufsern.

1) *Natronseife.*

Sie bewirkte eine vollständige Zerlegung des Kupfersalzes, so, daß die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit mit den betreffenden Reagentien keine Reaction andeutete. Hingegen war dieses mit dem ersteren der Fall, wo namentlich durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure sofort die beabsichtigten Erscheinungen erfolgten.

Untersuchung eines zur Vertreibung der Schaf-Räude bestimmten Giftmehls nebst Bemerkungen;

vom

Apotheker *Avenmann* in Werlte.

Von einem Kaufmann in Leer hatte ich drei Fässer mit 280 Pfd. gemahlener arsenigen Säure gekauft und da ich eben auch eine Sendung von 356 Pfd. von Osn-