

die erhöhte Temperatur der Mischung. Sobald aber die Oxydation der Oberfläche stattfand, zeigten sich Ammoniakdämpfe und fuhren nachher fort, wie bei den erstern Proben.

Aus diesen Thatsachen kann man schliessen, dass bei der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls bei der Berührung mit der Luft eine Ammoniakbildung stattfindet, und dass durch Zersetzung dieses Salzes vermittelt eines ätzenden Alkali's, in dem Maasse wie die Oxydation weiter schreitet, sich gleichfalls dieses Alkali erzeugt.

XXIII.

Ueber den Zinngehalt des schwefelsauren Eisenoxyduls und den nachtheiligen Einfluss desselben bei der Aufsuchung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Von

M. SARZEAU zu Rennes.

(Journal de Pharmacie. Decbr. 1837.)

Die Gegenwart einer kleinen Menge von Zinn im schwefelsauren Eisenoxydul ist in chemischer Beziehung von keinem grossen Interesse. Aber die Umstände, unter denen ich dasselbe auffand, scheinen mir demselben eine ziemliche Wichtigkeit in der gerichtlichen Medicin gegeben zu haben. Ich mache diese kurze Abhandlung bekannt, um eine von den Ursachen, welche bei der gerichtlichen Untersuchung so oft Zweifel und Verwirrung herbeiführen, zu beseitigen.

Gegen das Ende des Monats Juni wurde ich bei einer Arsenikvergiftung zugezogen; der Kranke war mit Eisenoxydhydrat behandelt worden. Die Menge der zu untersuchenden Substanzen, welche der Kranke durch Erbrechen von sich gegeben hatte, war nur gering; man bemerkte darunter Brod und geronnene Milch. Nachdem ich diese Substanzen in einem gläsernen Mörser zerrieben hatte, um einen ganz feinen Brei zu erhalten, zerrührte ich sie in destillirtem Wasser und liess darauf einen Strom von Chlor so lange einwirken, bis sie farblos und völlig damit gesättigt waren. Nun wurde die Flüssigkeit einige Stunden lang in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel

stehen gelassen, von Zeit zu Zeit geschüttelt und dann filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht, um das überschüssige Chlor zu entfernen; sie war sauer; mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak behandelt, gab die Flüssigkeit einen Niederschlag, der trotz alles Waschens immer einen merklichen Stich ins Grüne behielt. Liess man einen Strom von Schwefelwasserstoff darauf einwirken, so färbte sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit gelb und es erfolgte ein Niederschlag von schön gelber Farbe. Dieser Niederschlag löste sich in Ammoniak auf und er liess sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Säuren niederschlagen. Alle diese Reactionen bezweckten, das Dasein des Arsens zu beweisen; ich liess die Schwefelverbindung bei der Temperatur des kochenden Wassers trocknen und stellte damit folgende Versuche an:

1. Es wurde ein Theil in einem Achatmörser mit frisch zubereitetem Aetzkalk zerrieben. Das Gemenge wurde in eine kleine verschlossene Röhre gebracht und Anfangs vorsichtig erwärmt; dann wurde die Temperatur allmählig erhöht, bis die Röhre erweichte und ihre Form änderte. Es sublimirte nichts und die inwendigen Seiten der Röhre blieben ganz rein.

2. Es wurde ein anderer Theil dieser Schwefelverbindung allein in eine andre Röhre gebracht und erwärmt; es zeigte sich ein gelbes Sublimat, und in dem untern Theile der Röhre bemerkte ich eine schwarze halbgeschmolzene Masse. Ich zerschlug die Röhre und löste das Sublimat davon ab; es verbrannte und verbreitete dabei einen starken Geruch nach schwefliger Säure; mit Ammoniak behandelt, blieb es unverändert; diess war Schwefel.

3. Die schwarze halbgeschmolzene Masse aus dem vorigen Versuche wurde pulverisirt, mit kohlensaurem Natron gemischt und auf Kohle vor dem Löthrohre bis zur gänzlichen Einsaugung des Alkali's erhitzt. Indem ich nun den durch den Versuch entstandenen Flecken untersuchte, fand ich weisse metallische Kügelchen; diese wurden ausgebrochen, zerrieben und in einem Achatmörser abgeschlämmt; es blieben dabei metallische Blättchen von lebhafter weisser Silberfarbe zurück die als Zinn erkannt wurden.

Diese Versuche beweisen noch einmal, wie unumgänglich nothwendig es in der gerichtlichen Medicin ist, bei Untersu-

chungen das Gift immer metallisch abzuscheiden, um alle seine Eigenschaften zu bestimmen und um sich gründlich von dessen Anwesenheit zu überzeugen. Und wirklich, wenn man sich hier mit der erhaltenen Reaction durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak und durch die Eigenschaften der Schwefelverbindung völlig begnügt hätte, so wäre der Schluss der gewesen, dass die ausgebrochenen Stoffe Arsenik enthielten. Zwar sind die Farben des Schwefelzinns und Schwefelarseniks und ihre Löslichkeit in Ammoniak nicht genau dieselben; jedoch findet sich eine grosse Aehnlichkeit zwischen ihnen, und wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, so ist es schwer, die Verschiedenheit zu bemerken.

Ursachen der Gegenwart des Zinns.

Es war im voraus anzunehmen, dass dieses Zinn von den Geräthschaften, die man bei der Bereitung der Speisen anwendete, herrührte. Aus eingezogenen Erkundigungen ergab sich aber, dass diess nicht die Ursache sein könne. Indess war noch ein Theil des Eisenoxydhydrats übrig, und es wurde mir eine Probe von dem schwefelsauren Salze zugestellt, die zur Darstellung des Hydrats gedient hatte. Dieses Salz hatte die Aufschrift: reines schwefelsaures Eisenoxydul; es war von einer der besten chemischen Fabriken in Paris geliefert worden.

Das Hydrat zerrührte ich in destillirtem Wasser, löste es in Chlorwasserstoffsäure auf und behandelte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Es bildete sich ein gelblich-brauner Niederschlag, der, gewaschen und getrocknet, vor dem Löthrohre metallisches Zinn gab.

120 Grm. des Salzes gaben dem Gewichte nach 0,285 trocknes Doppelt-Schwefelzinn, was im Verhältniss des Zinnes zum Gewicht des schwefelsauren Eisens ungefähr 2 Zehntausendtheile beträgt.

Die Gegenwart des Zinnes in diesem Product konnte zufällig sein; da jedoch eine andre Probe, die dieselbe Aufschrift hatte und die von einer andern chemischen Fabrik bezogen worden war, ebenfalls Schwefelzinn gab, so verschaffte ich mir verschiedene Proben davon, wie sie im Handel vorkommen. Die Niederschläge, die Schwefelwasserstoffgas in ihrer filtrirten Auflösung gab, waren hinsichtlich ihrer Farbe und

Zusammensetzung von einander verschieden. Enthielt nämlich das Salz viel Oxyd, so enthielt der Niederschlag eine grosse Menge Schwefel; ich sammelte, wusch und trocknete ihn und brachte ihn sodann in eine verschlossene Röhre, die ich, um den Schwefel zu verflüchtigen, erwärmte. Die Schwefelverbindung, welche zurückblieb, behandelte ich mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre und erhielt sofort metallische Kügelchen. Dieses Metall hatte bisweilen einen lebhaften weissen silberartigen Glanz; am häufigsten jedoch zeigte es einen röthlichen Schein, ja sogar oft die Farbe des Kupfers. Indem ich jedoch diess letztere auf nassem Wege untersuchte, zeigte sich immer die Gegenwart des Zinns. Es ist also leicht zu begreifen, dass man selbst in diesem letztern Falle das Zinn vorzüglich in dem Hydrat finden muss, da bei dessen Zubereitung das Kupfer aufgelöst bleibt.

Einfluss des Zinns bei der Bestimmung kleiner Mengen von Arsenik.

Löst man 995 Theile reines Zinn in warmer Salzsäure, die mit ein wenig Salpetersäure vermischt ist, auf, fügt fünf Theile Arsenik hinzu und lässt das Ganze von Neuem kochen, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der es auf gewöhnlichem Wege nicht möglich ist metallisches Arsenik zu erhalten.

Eine Auflösung von 990 Theilen Zinn und 10 Theilen Arsenik gab mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, aus dem man das metallische Arsenik wieder gewinnen kann.

Das Zinn kann also eine kleine Menge des giftigen Metalles verstecken.

Eisenoxydhydrat wird in sehr grossen Gaben verordnet; nimmt man an, dass das angewandte schwefelsaure Eisenoxydul hinreichend war, um 2 Decigramme Zinn in den Magen zu bringen, so ist es nicht mehr möglich, ein Milligramm Arsenik zu entdecken, und bisweilen reicht diese Menge, so gering sie auch ist, hin, um sich vollkommen zu überzeugen. Gesezt den Fall, es habe ein Chemiker, der hiervon keine Kenntniss besitzt, einerseits eine merkliche Spur von Arsenik gefunden, andererseits eine grosse Menge Zinn, so wird er sich in grosser Verlegenheit befinden und wird nicht behaupten können, ob die Vergiftung geradezu durch Arsenik geschehen sei, da er

184 Cap u. Henry, üb. Kupferchlorid-Ammoniak.

ja weiss, dass das Zinn immer Spuren von Arsenik enthält; er kann es in Abrede stellen, sein Gewissen ist beruhigt, aber die Gerechtigkeit ist nicht zu einem bestimmten Resultat gekommen. Diese Annahmen werden vielleicht für übertrieben gehalten werden, weil das Zinn bis jetzt nur in geringer Menge gefunden worden ist; aber diese Menge ist veränderlich, und es ist wohl nicht geradezu unmöglich, ein schwefelsaures Eisenoxyd zu finden, das Zinn genug enthielte, um dergleichen Ungewissheit herbeizuführen.

Alle diese Nachtheile sind von grosser Wichtigkeit in der gerichtlichen Medicin; um ihnen abzuhelpen, müsste man vor der Darstellung des Hydrats das schwefelsaure Eisenoxyd der Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstromes aussetzen. Ein andrer wichtiger Umstand macht diese Maassregel ebenfalls nothwendig; man giebt die Anwesenheit von Arsenik in gewissen Arten der Schwefelsäure zu, und es kann geschehen, dass das Hydrat aus einem mit solcher Säure dargestellten schwefelsauren Eisenoxyde gewonnen worden wäre.

XXIV.

Ueber Kupferchlorid-Ammoniak (bichlorure de cuivre ammoniacal).

Von

CAP und O. HENRY.

(Journal de Pharmacie. December 1837.)

Der grösste Theil chemischer Werke erwähnt des Doppelsalzes, welches durch die Verbindung des Ammoniaks mit dem Kupferchlorid entsteht. Jedoch keines von ihnen giebt genau weder die Darstellung noch die verschiedenen Eigenschaften dieser Zusammensetzung an. Da man es nun neuerdings in der Heilkunde mit glücklichem Erfolge angewandt hat, so haben wir uns der Untersuchung dieses Körpers mit aller Sorgfalt gewidmet und seine chemische Zusammensetzung auf analytischem Wege zu finden bemüht.