

dem unter gleichen Umständen aus Antimonverbindungen erhaltenen Anflug unterscheidet, worüber noch im Nachstehenden zu vergleichen ist.

Ermittlung des Antimons.

Das Antimon und seine Verbindungen finden nur in einzelnen Fällen eine technische Verwendung, so dass sie wohl nur selten zu Vergiftungen Anlass geben oder zu verbrecherischen Zwecken dienen können. Ausserdem haben seine giftigsten, nemlich die löslichen Verbindungen nicht allein einen so ekelhaften metallischen Geschmack, dass dadurch schon bei kleinen Dosen die damit verunreinigten oder absichtlich vermischten Speisen und Getränke dem Geniessenden Widerwillen erregen, sondern auch so bedeutende brechenerregerische Eigenschaften, dass sie selbst nach dem Genuss bald wieder entleert, d. h. ausgebrochen werden. Trotzdem können unabsichtliche oder verbrecherische Vergiftungen durch Antimon vorkommen und zwar gewöhnlich mit demjenigen Antimonialpräparat, welches unter dem Namen Brechweinstein bekannt ist, oder mit antimonhaltigen Metallgefässen, in welchen Wein längere Zeit gestanden hat und genossen wird. Jedoch ist das Auffinden von Antimon in dem Erbrochenen der Erkrankten oder in dem Mageninhalt der Verstorbenen nicht immer ein Beweis einer damit beabsichtigten oder zufällig stattgefundenen Vergiftung, sondern es kann in diese Gegenstände durch Verordnung des Arztes in Folge von Krankheitserscheinungen, die eine Gabe von Brechweinstein indiciren, gelangt sein, und es hat der mit der Untersuchung beauftragte Sachverständige insbesondere dahin zu sehen, dass er die Merkmale zwischen Antimon und Arsen klar darlegt.

Bei der Ermittlung des Antimons hat man, je nachdem dasselbe als eine lösliche oder als eine unlösliche Verbindung in den darauf verdächtigen Gegenständen enthalten ist, verschieden zu verfahren. Im ersteren Fall sind die Speisen und Getränke, wenn diese nicht heller Beschaffenheit sind, das Erbrochene oder der Mageninhalt mit Wasser zu digeriren und zu erschöpfen; das Ganze wird auf ein Seihetuch gebracht und die durchgelaufene Flüssigkeit nöthigen Falles durch Papier filtrirt. Ein sehr kleiner abgewogener Theil des Filtrates wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; wird durch diesen eine orange-rothe Fällung veranlasst, die nicht wieder bei Zusatz von Ammoniak, wohl aber bei dem von Schwefelammonium verschwindet, so kann daraus auf die Gegenwart einer löslichen Antimonverbindung gefolgert werden. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wird ein anderer Theil der filtrirten Flüssigkeit zu kleinen Quantitäten in den in Thätigkeit gesetzten Marsh'schen Apparat gegeben; erhält die fast farblose Flamme des brennenden Wasserstoffgases einen weissen Glanz und verbreitet sie einen dicken Rauch, ohne dass der knoblauchartige Geruch auftritt, so kann man von der Gegenwart des Antimons überzeugt sein. Zur vollkommenen Sicherstellung desselben und zur gleichzeitigen Nachweisung von etwa vorhandenem Arsen muss man aber in der am Marsh'schen Apparat befindlichen Röhre einen möglichst langen metallischen

Anflug (von Antimon und Arsen) niederschlagen, indem man unter Nachgiessen kleiner Portionen der zu prüfenden Flüssigkeit und der zur Wasserstoffentwicklung nöthigen verdünnten Schwefelsäure die Röhre kurz von ihrer Spitze weg nach der Chlorcalciumröhre zu langsam streichend durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt. Nachdem die Röhre auf diese Weise innerlich in Folge der Zersetzung des Antimon- (und Arsen-) Wasserstoffgases metallisch überzogen ist, lässt man sie erkalten, nimmt sie ab und schneidet sie in zwei verschieden lange Stücke. Das kürzere Stück taucht man in eine Chlorkalklösung, in welcher das etwa vorhandene Arsen gelöst, dann aber auch mechanisch das Antimon losgerissen wird; man prüft die helle Flüssigkeit durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser und etwas Salzsäure, wodurch das etwa vorhandene Arsen als gelbes, in reinem und geschwefeltem Ammoniak lösliches Schwefelarsen gefällt wird, während der nur mechanisch abgerissene Theil des Röhrenanfluges gehörig mit Wasser abgewaschen und in Königswasser gelöst mit Schwefelwasserstoffwasser auch ohne Zusatz von Salzsäure und ohne Kochen mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen, nicht in reinem, wohl aber in geschwefeltem Ammoniak löslichen Niederschlag geben muss. Um aber allen Zweifeln vorzubeugen und Antimon von dem Arsen genau zu trennen und zu bestimmen, wird der längere Theil der mit dem metallischen Anflug versehenen Röhre an das Chlorcalciumrohr eines genau wie der Marsh'sche Apparat eingerichteten, Schwefeleisen enthaltenden Gasentwicklungsapparates gesetzt, hierin durch Nachgiessen von verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dann, nachdem durch dieses alle atmosphärische Luft des Apparates verdrängt worden, durch die Flamme einer Weingeistlampe gegen den Strom hin erhitzt, wobei sich das Antimon und Arsen mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffes unter Freiwerden von Wasserstoff verbinden. Sind jene Stoffe vollkommen geschwefelt, was sich durch das Verschwinden des Metallglanzes kund giebt, so lässt man die Röhre erkalten, nimmt sie dann ab und setzt sie nun an einem dem vorigen gleich eingerichteten Apparat, in dem aus Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung Salzsäuregas ausgetrieben wird, das beim Streichen über das Chlorcalcium die Wasserdämpfe verliert; an dem äusseren, ursprünglich etwas gebogenen Theil der die geschwefelten Stoffe enthaltenden Röhre legt man eine Kugel mit etwas Wasser; so wie das Salzsäuregas einströmt, tritt es nur mit dem Schwefelantimon in Wechselwirkung und es entsteht äusserst flüchtiges Antimonchlorür (das nach dem Wasser übergeht und hier in Antimonoxychlorür und Salzsäure zerfällt) und Schwefelwasserstoff, (der sofort wieder auf das Antimonoxychlorür schwefelnd wirkt), während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt, das aus der erkalteten Röhre durch Eintauchen in Ammoniak gelöst wird. Jede der geschiedenen Schwefelverbindungen wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron eingeschmolzen, in Wasser gelöst, das Filtrat angesäuert und im Marsh'schen Apparat zu Antimon und Arsen reducirt.

Wenn die verdächtigen Gegenstände von solcher Beschaffenheit sind, dass sie mit Wasser nur dunkelfarbige oder trübe, nicht filtrirbare Flüssigkeiten geben, diese auch nicht zur Prüfung im Marsh'schen Apparat geeignet sind, so sucht man für den Fall, dass unlösliche Antimonverbindungen vorhanden sein sollten, durch Schlemmen mit Wasser die leichteren von den schwereren zu trennen, und letztere für sich zu untersuchen. Ist aber keine Scheidung durch Lösen oder Schlemmen möglich, so wird ein Theil des verdächtigen Gegenstandes vollkommen eingetrocknet, fein zerrieben und mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kalis und der 4fachen Menge gepulverten Salpeters innigst vermengt, das Gemische zu kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel getragen, schliesslich bis zum ruhigen Fluss erhitzt und die erkaltete Masse, welche bei Gegenwart von Antimon jedenfalls antimonsaures

vielleicht auch arsensaures Kali enthält, in Wasser gelöst, wobei etwa vorhandene Metalle als Oxyde (die näher untersucht werden) zurückbleiben oder (wie Chrom oder Mangan) farbige Lösungen bedingen. Die farbige Lösung wird durch die leichte Zersetzbarkeit und das Verschwinden der Farbe bei Berührung mit organischen Körpern auf Mangan und in dem neutralisirten Zustand durch Bleisalze auf Chromsäure geprüft und aus ihrer Antimonsäure nebst etwa vorhandenem Zinnoxid durch Uebersättigen mit Salpetersäure abgeschieden. Dieser Niederschlag ist dann nur als Zinnoxid zu betrachten, wenn er in dem Wasserstoffgas des Marsh'schen Apparates keine Veränderung beim Anzünden oder Erhitzen veranlasst, enthält aber Antimonsäure oder besteht allein daraus, wenn das Gas mit weissem Licht und Rauch verbrennt und beim Erhitzen in der Röhre einen Metallanflug giebt. Die Flüssigkeit, aus welcher durch die Salpetersäure die Antimonsäure (und das Zinnoxid) abgeschieden worden ist, wird neutralisirt und auf Arsensäure durch die dort angegebenen Reagentien, besonders aber im Marsh'schen Apparat untersucht.

Hat man bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände unlösliche aussergewöhnliche Körper gefunden, so kann man diese, überhaupt alle auf Antimon zu untersuchenden Körper, auch dadurch schnell auf Antimon prüfen, dass man sie getrocknet und zerrieben mit Soda vermengt auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt; entsteht hierbei ein weisser Beschlag und ein sprödes Metallkorn, das bei der Lösung in concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit giebt, welche in reines Wasser geträpelt, eine weisse Fällung verursacht, aber in einer Lösung von Weinstein und Weinsäure keine Veränderung hervorbringt, jener weisser Niederschlag aber, sowie auch diese weinsäure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff orange gefärbt oder gefällt wird, so kann man mit Sicherheit auf Antimon schliessen und dieses aus einem Theil der weinsäuren, noch nicht mit Schwefelwasserstoff vermischten Flüssigkeit durch die Prüfung im Marsh'schen Apparat nachweisen.

Ermittlung des Phosphors.

Durch die sehr häufige Verwendung des Phosphors zur Darstellung der zum Vergiften von Ratten und Mäusen dienenden Phosphorlatwerge und besonders in Folge der Fabrikation der Jedermann zugänglichen Streichzündhölzer spielt der Phosphor in der Neuzeit bei fahrlässigen oder absichtlichen Vergiftungen eine sehr berückichtigte Rolle und es ist seine Ermittlung nicht selten der Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen.

In den auf Phosphor verdächtigen Gemischen, wie Speisen und Getränken, in dem Erbrochenen und in dem durch den Stuhlgang Entleerten der Erkrankten oder im Mageninhalt der Verstorbenen wird der Phosphor nicht selten schon dadurch erkannt, dass derartige Gegenstände beim Vertheilen auf flachen Gefässen und schwachen Erwärmen im Dunkeln einzelne stark leuchtende Stellen zeigen oder auf der ganzen Oberfläche schwach leuchten. Im ersteren Fall sucht man die leuchtenden Stellen mit einer Pincette oder einem Löffel herauszunehmen und bringt sie in kaltes Wasser, womit sie etwas abgespült und dann darin so weit erhitzt werden, dass der Phosphor schmilzt und zu grösseren Tropfen zusammentritt, die nach dem Erkalten leicht gesondert und bei den so charakteristischen Eigenschaften des Phosphors gar nicht verkannt werden können. — Findet jedoch an den verdächtigen Gegenständen nur ein gleichmässiges schwaches Leuchten statt, so dass keine Absonderung einzelner Theile erfolgreich sein würde, so muss man jene in einem verschlossenen Gefäss mit so viel Aether