

Untersuchung auf metallische Gifte.

Von den Metallen, deren Aufsuchung Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist vor allen das Arsen zu nennen ¹⁾. Die weisse Farbe des weissen Arsens (des Arsensäureanhydrids, der sogenannten arsenigen Säure), die Geruchlosigkeit und die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als ein noch nicht ganz verdrängtes Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt und zwar im gepulverten Zustande, sind Ursache, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen damit, durch Verwechslung mit anderen weissen Pulvern, noch immer vorkommen, sondern dass er auch oft genug zum Giftmorde und zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Früher, als man den Phosphor noch nicht als Rattengift erkannt hatte, waren Vergiftungen mit weissem Arsen durch Verwechslung sehr häufig. Dem Publicum nicht minder leicht zugänglich als der weisse Arsen ist das metallische Arsen, das Cobaltum der Officinen, welches unter dem Namen Fliegenstein (Mückenstein) verkauft wird. Es kann, wie die arsenige Säure, zu Vergiftungen dienen, schon deshalb, weil es stets arsenige Säure enthält, und hat in der That nicht selten dazu gedient (S. 7). Ungeachtet zahlreicher Verbote wurden arsenhaltige Präparate (Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün u. a. m.) zum Färben der mannigfaltigsten Gegenstände verwendet und diese trotz aller Warnungen vom Publicum gekauft. Auch die rothen und blauen Anilinfarben, welche zum Färben von Tapeten, Bekleidungsgegenständen aller Art u. s. w. dienen und meistens nur aus den Rückständen der Anilinfabrikation bestanden, waren in der Regel stark arsenhaltig; ebenso enthielt das als Färbemittel bald so beliebt gewordene Fuchsin (Rosanilin, Anilinroth) fast immer Arsen. Nachdem in Deutschland glücklicher Weise durch Reichsgesetz die Verwendung giftiger Farben zu derartigen Zwecken verboten ist, haben sich die Verhältnisse wesentlich gebessert ²⁾. Verbindungen anderer

¹⁾ Siehe Anmerkung auf S. 11.

²⁾ Das hier in Betracht kommende Gesetz datirt vom 5. Juli 1887 und lautet: Gesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Es wird in dem Anhang zu diesem kleinen Werke nebst dem Gesetze, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25. Juni 1887 und der bezüglichlichen Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 10. April 1888, betr. die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn, Platz finden. Tapeten und Rouleaux in Schwein-

Metalle dienen weit seltener dem Verbrechen des Giftmordes; häufiger kommen Vergiftungen damit aus Unvorsichtigkeit oder Verwechslung vor und selbst mit solchen Präparaten, von denen man meinen sollte, dass der metallische Geschmack eine Verwechslung unmöglich mache. Flüssigkeiten, die man unschuldig glaubt, werden oft so hastig ver-

furter Grün kamen in hiesiger Gegend schon seit langer Zeit kaum noch vor, dafür haben aber bis vor einigen Jahren noch immer im Winter die mit der so giftigen Farbe angestrichenen Ballkleider und Kopfputze brillirt. Angestrichen, sage ich, denn man kann bekanntlich mit der unlöslichen Farbe nicht färben; die Farbe wurde, mit Eiweisslösung angerührt, aufgestrichen, dann dämpfte man den Stoff, um das Eiweiss gerinnen zu machen und dadurch die Farbe zu befestigen. Beim Falten, Biegen, Reiben löste sich die Farbe ab, also beim Verarbeiten des Stoffes und beim Tragen. Man muss sich wundern, dass sich Näherinnen dazu verstanden, solche Stoffe zu verarbeiten. Und was wurde später daraus? Puppenkleider! Eine Vergiftung durch das Schweinfurter Grün eines Tuschkastens ist hier vor längeren Jahren vorgekommen; ebenso eine Vergiftung durch das grüne Brett, auf welchem ein Schäfchen stand. Zwei Kinder, denen das Schäfchen als Weihnachtsgeschenk gegeben war, verloren das Leben durch das Geschenk. Namentlich waren es rothe und grüne Tapeten, sowie die rothbraunen Sammettapeten, welche ansehnliche Mengen von Arsen enthielten. Sell untersuchte eine Tapete, die auf rothem Grunde ein in Gold und brauner Farbe sehr ansprechend ausgeführtes Muster zeigte. Die rothe Farbe war ein Gemenge von Corallin und Fuchsin, auf 1 qm 0,067 g metallisches Arsen enthaltend: das macht auf ein Zimmer von 80 qm Wandfläche 5,36 g Arsen oder 9,64 g arsenige Säure!! — Das meiste Fuchsin wurde nach dem Arsensäureverfahren dargestellt, wodurch sich sein Gehalt an Arsensäure und arseniger Säure erklärt. Rieckher fand vor Jahren in zwei Sorten 1,3 resp. 2,0 Proc. arseniger Säure und 4,1 resp. 8,1 Proc. Arsensäure. Nach Husemann soll die ausserordentliche Giftigkeit des arsenhaltigen Fuchsin in keinem Verhältnisse zu seinem Arsengehalte stehen; es scheint so, als ob das an und für sich in kleinen Dosen nicht giftige, wenn auch durchaus nicht ganz unschädliche Fuchsin die giftigen Eigenschaften des Arsens steigere. Fuchsin ist ein beliebtes Mittel zum Färben von Wein, Liqueuren, Fruchtsäften; auch Wurst (Mettwurst, Cervelatwurst, Schlackwurst) ist hier und da damit gefärbt vorgekommen. Solche Wurst ist ansehnlicher und verändert ihre Farbe auf der Schnittfläche nicht, was bekanntlich bei der nur durch den Blutfarbstoff gefärbten Wurst der Fall ist. Behandelt man mit Fuchsin gefärbte Wurst mit siedendem Weingeist, so erhält man eine durch den Anilinfarbstoff roth gefärbte Flüssigkeit, während die nicht mit Fuchsin gefärbte Wurst an siedenden Weingeist keinen rothen Farbstoff abgibt. Der Blutfarbstoff löst sich nämlich in siedendem Weingeist nicht unzersetzt auf. Glücklicher Weise ist die Ausgiebigkeit des Farbstoffes eine so weitgehende, dass die Gefahr einer Vergiftung in Folge des Genusses von damit gefärbten Getränken und Esswaaren nicht eben gross genannt werden kann.

Dagegen wurden von elsässer und englischen Fabriken mit neu violetter Anilinfarbe grundirte und meistens mit weissen, braungelben oder rothbraunen Mustern bedruckte Baumwollenzeuge und Batiste in den Handel gebracht, deren Benutzung zu Putz- und Kleidungsgegenständen chronische Vergiftungen veranlasste. Bei Herstellung dieser Fabrikate bediente man sich als Fixirmittel statt des kostspieligeren Eiweiss einer Mischung von essigsaurem Aluminium, Glycerin und arseniger Säure. Es sind derartige Gewebe vorgekommen, welche im Meter 2 bis 3 g! arseniger Säure als arsenigsaure Thonerde enthielten und schon durch einfaches Einlegen in Wasser an dieses leicht eine beträchtliche Menge des giftigen Salzes abtraten. Auch in einem Futterstoffe von schwarzer Farbe, welcher vermuthlich auf gleiche Weise gebeizt wurde, hat Sell reichliche Mengen von Arsen gefunden.

schluckt, dass die Verwechslung zu spät klar wird. Zu Selbstvergiftungen finden häufig Metallverbindungen Anwendung, welche man Anderen gar nicht beibringen könnte.

Man lese die Lehrbücher oder Handbücher der Toxikologie (Giftlehre) oder der gerichtlichen Medicin nach, z. B. Hasselt, Casper-Liman, um es gerechtfertigt zu finden, dass in dem Folgenden, neben Arsen, auf Antimon, Baryum, Blei, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn Rücksicht genommen ist, und auch aus meiner Praxis kann ich Gründe für manche dieser Metalle geltend machen. Man denke daran, dass Speisen und Erbrochenes Gegenstände einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht allein dann werden, wenn absichtlich vollzogene oder durch Verwechslung oder Nachlässigkeit herbeigeführte Vergiftungen mit dem Tode endeten, sondern auch dann, wenn der Tod nicht eintrat. Man vergesse ferner nicht, dass die Nachweisung der fraglichen Metalle bei polizeilich-chemischen Untersuchungen vorkommt. Endlich ist zu beachten, dass man bei einer Untersuchung kleine Mengen von manchen der genannten Metalle, zum Beispiel Kupfer, Zinn, finden kann, auch wenn eine Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle nicht stattgefunden hat (S. 6).

Mehrere Quecksilberpräparate, so Quecksilbersublimat, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, erleiden technische Anwendung, sind also Gewerbetreibenden zugänglich; Vergiftungen und Selbstvergiftungen damit sind vorgekommen. In Holland vergiftete sogar ein Vater sein Kind, dessen Leben versichert war, mit Calomel. — Bleiweiss, Bleizucker sind vielfach benutzte Bleipräparate¹⁾. Vor Jahren hatte ein Bäckergehilfe dem Mehle Bleiweiss beigemischt, um dem Meister einen Schabernack zu spielen. Das Brot war natürlich schwarz (von Schwefelblei), dicht, schwer, ganz ungeniessbar. Durch schlechte Blei- oder Blei-Asur können Speisen bleihaltig werden, ebenso durch eine zu viel Blei enthaltende Legirung, die zum Verzinnen des Weissbleches, zum Zulöthen der bekannten Conservenbüchsen diene. Schnupftabak, in Bleifolie verpackt, wird bleihaltig. Cayennepfeffer hat man mit Mennige vermischt, um der Farbe willen. — Vergiftung durch Kupfervitriol hat im Braunschweigischen stattgefunden; das Salz war anhaltend als Abortivmittel angewandt. Dem Brotteige soll Kupfervitriol zugesetzt werden, um besseres Brot daraus zu erzielen. Speisen können in kupfernen Gefässen kupferhaltig werden; man kocht selbst Essig absichtlich in Kupfer, um damit Gurken und Bohnen, für Mixed-Pickles, eine schön grüne Farbe zu geben. Neben Arsen wird bei einer gerichtlichen Untersuchung zugleich Kupfer gefunden werden, wenn das

¹⁾ In Braunschweig wurden einst auf Leinwand gedruckte, sogenannte unzerreissbare Bilderbücher für Kinder verkauft, deren Blätter mit einem Ueberzuge von Bleiweiss versehen waren. Nachdem das Ober-Sanitäts-Collegium vor dem Ankaufe derselben gewarnt hatte, zog der Fabrikant dieselben zurück und substituirte andere unschädliche, mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) überzogene.

Arsenpräparat Schweinfurter Grün war. — Zinnpräparate werden in der Färberei angewandt, und verzinnnte Gefässe machen Speisen leicht zinnhaltig (S. 6). — Durch Gefässe von Zink oder verzinkte Gefässe kann Zink in Speisen kommen. Zinkweiss wird jetzt häufig anstatt des Bleiweisses benutzt; Zinkvitriol kann mit Bittersalz verwechselt werden ¹⁾. — Eine absichtliche Vergiftung durch das höchst ätzende rothe chromsaure Kalium ist bekannt geworden; auch eine Vergiftung durch Butterbrot, das dem Staube des Salzes ausgesetzt war, hat stattgefunden; von einer Vergiftung durch chromsaures Blei ist erst kürzlich berichtet worden. — Brechweinstein ist mit Weinstein verwechselt worden, und bei vermutheten Vergiftungen wird Brechweinstein wohl als Brechmittel gegeben ²⁾.

In der folgenden Anleitung zur Ermittlung der metallischen Gifte soll der Fall vorausgesetzt werden, dass das Gift in Speisen, Erbrochenem, Mageninhalt u. s. w. aufzusuchen ist, dass es also mit organischen Stoffen gemengt ist. Das einfachere Verfahren in anderen Fällen ergiebt sich dem sachverständigen Chemiker von selber. Gleichgültig ist es, ob die Untersuchung unmittelbar auf das eine oder andere dieser Gifte, oder auf diese Gifte im Allgemeinen gerichtet sein soll, und ob der Untersuchung auf Metallgifte die Untersuchung auf giftige Alkaloide, Blausäure, Phosphor vorausging. In dem letzteren Falle kommen alle Rückstände von der früheren Untersuchung zur Verwendung ³⁾.

Es ist früher, S. 10, gesagt worden, dass der chemischen Untersuchung die genaue Durchsichtung der Substanzen vorangehe, dass man namentlich nach Körnchen weissen Arseniks oder Fliegensteins zu suchen habe. Wie, ist a. a. O. beschrieben. Hat wirklich eine Vergiftung mit diesen Giften stattgefunden, so finden sich solche Körnchen in der Regel, denn Lösungen von weissem Arsenik oder von löslichen Arsenigsäure-Salzen kommen selten vor

Dass die Körnchen weisser Arsenik resp. Fliegenstein sind, muss nun constatirt werden, und nichts ist leichter als das. Angenommen, es seien weisse Körnchen gefunden worden.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, welche die in Fig. 3 ge-

¹⁾ Tollens fand in Gummispielwaaren, in Thieren, Puppen, Bällen, reichliche Mengen von Zinkoxyd (bis zu 60 Proc.).

²⁾ Als Fixationsmittel für Anilinfarbstoffe und zugleich zur Schönung des Farbtons wurde in der Baumwollenfärberei neben der Gerbsäure in umfangreichem Maasse Brechweinstein angewendet. Die Mehrzahl der besseren, in gewissem Grade echt gefärbten, mit Anilinfarbstoffen tingirten Baumwollenwaaren, namentlich aber Strumpfwaaren und Tricots, war deshalb zu jener Zeit, wenn auch nur schwach, antimonhaltig (Bischoff). Allen diesen missbräuchlichen Verwendungen giftiger Farben etc. wird jetzt durch die erwähnten Reichsgesetze entgegengewirkt.

³⁾ Ausgeschlossen sind natürlich, wenn irgend angänglich, die bei der Prüfung auf Phosphorigensäure (s. oben S. 25 und Anm. 4 auf S. 25 u. 26) sich ergebenden.

zeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten Längssplitter gut ausgeglühter Kohle, den man mit einem scharfen Federmesser von einer Kante der Kohle abgeschnitten hat.

Fig. 3.



Hierauf erhitzt man, durch eine sehr kleine Flamme einer Spirituslampe oder eines Gasbrenners, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so verdampft es; aus dem Dampfe scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsen

Fig. 4.



aus, und dies legt sich, wie aus Fig. 4 zu ersehen, als schwarzer oder braunschwarzer, glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Subli-

Fig. 5.



mat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 5), welche mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaëder zu erkennen sind.

Bricht man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab ¹⁾ und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet in einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung

¹⁾ Man ritzt dazu das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt es mit einem Diamanten. Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck. Das Ritzen muss mit leichter Hand geschehen, das Glas darf dabei nicht zerbrochen, nicht zerdrückt werden. Die Feile wird benetzt.

der Flamme, und es ist der charakteristische knoblauchartige Arsengeruch sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfenene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können; die übrigen Körnchen benutzt man zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet ein wenig wasserfreies essigsaures Kalium oder Natrium darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyl) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässrige Lösung der in einer kleinen Reibschale von Achat zerriebenen Körnchen mit salpetersaurem Silber, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens starkes, frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Ein anderes Körnchen löst man unter Zusatz von Salzsäure in Wasser auf und erwärmt einen Theil der Lösung mit einem Streifchen vollkommen blanken Kupferblechs oder mit einem Stückchen ebensolchen Kupferdrahtes im Wasserbade; es bildet sich auf dem Kupfer ein eisengrauer, metallischer Ueberzug von Arsenkupfer, welcher sich, wenn er dicker wird, in Form schwarzer Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifchen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässrigem Ammoniak, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich als kleine schwarze Flitterchen ab. Den Rest der Lösung erwärmt man sehr gelinde mit einer stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür; die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Abscheidung von metallischem (zinnhaltigem) Arsen braun und scheidet dann ebenso gefärbte Flocken aus, welche sich in der Ruhe in Gestalt eines schwarzen Pulvers zu Boden senken.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure in einem Porzellanschälchen, verjagt den Ueberschuss der Salpetersäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen auf gleiche Weise zu Arsensäure, übersättigt die Lösung stark mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine

salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurem Magnesium hinzu (S. 19), um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise, wie es unten gelehrt wird.

Sind dunkle Körnchen oder Flittern gefunden, so erweisen sie sich als Fliegenstein durch folgendes Verhalten. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 3) für sich erhitzt, einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Sie geben, mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, nach vollständig erfolgter Auflösung, eine Lösung von Arsensäure, bei unvollständiger Auflösung eine Lösung von arseniger Säure. Diese Lösungen prüft man, wie die entsprechenden Lösungen der Körnchen der arsenigen Säure, mit Silbersalz und Magnesiumsalz, wenn man zu Arsensäure oxydirt hat; mit Silbersalz und Schwefelwasserstoff, wenn man zu arseniger Säure oxydirt hat.

Ist nun auch durch das Auffinden von weissem Arsenik oder Fliegenstein in fester Form eine Arsenvergiftung schon erwiesen, die Substanzen werden doch noch weiter behandelt, schon um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Giftes zu erhalten, und dass eine weitere Untersuchung stattfinden muss, wenn die fraglichen Gifte in fester Form nicht gefunden werden, versteht sich von selbst. Man vergesse auch nicht, dass Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt, Harn, Organe (Leber, Nieren, Milz) getrennt zu untersuchen sind (S. 2), und dass nicht in allen weisser Arsenik oder Fliegenstein in fester Form sich finden können.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge der vorhandenen Metalle durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium¹⁾.

Desarsenirung der Salzsäure. Weitaus die meiste Salzsäure, welche als chemisch rein in den Handel gebracht und in den Preisverzeichnissen als *purissimum* geführt wird, ja sogar die, welche man darin ausdrücklich als arsenfrei bezeichnet, ist dieses in der Regel nur im Sinne des Deutschen Arzneibuches, enthält noch, bei Anwendung genügender Mengen, deutlich nachweisbare Mengen von Arsen und darf zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, namentlich aber zum Zwecke der Zerstörung der organischen Substanzen, wozu sie häufig pfundweise erforderlich ist, nicht benutzt werden. Die Beschaffung eines den höchsten Anforderungen an Reinheit genügenden Präparates ist nicht gerade schwer. Es wurde früher angenommen, dass es möglich sei, jedwede Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10 bis 1,12 durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig zu desarseniren und dementsprechend in diesem Werkchen

¹⁾ Das Verfahren der sogen. Zerstörung der organischen Substanzen etc. durch Anwendung von Salzsäure und Kaliumchlorat ist auf Grundlage eines im Jahre 1838 von Duflos und Miller aufgestellten Principis im Jahre 1848 von Fresenius und Babo (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 49, S. 308) beschrieben worden.

empfohlen, die eventuell auf jenes specifische Gewicht verdünnte Säure mit dem (gewaschenen) Gase zu sättigen, dann an einem mässig warmen Orte 24 Stunden stehen zu lassen, hierauf zu filtriren oder zu decantiren, von Neuem mit dem Gase zu behandeln u. s. f. Auf diese Weise, so glaubte man, werde die Säure schliesslich von jeder erkennbaren Menge Arsen befreit. Versuche, die schon gelegentlich der Bearbeitung der vorigen Auflage dieses Werkchens auf meine Veranlassung von Pauly angestellt und die später zum Ueberfluss von Herrn Reuss mit gleichem Resultate wiederholt wurden, haben aber dargethan, dass eine im Uebrigen reine Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10 bis 1,12 auf dem in Rede stehenden Wege nicht absolut frei von Arsen wird. 500 ccm einer solchen Säure z. B., die volle sechs Monate, während welcher sie öfter filtrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, gaben noch, nachdem sie zuvor auf unten zu erörternde Weise eingedampft waren, mit voller Sicherheit, mittelst des Marsh'schen Apparates, sehr kleine Mengen von Arsen zu erkennen. Von befreundeter collegialischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefelarsen in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten spurenweise löslich sei, habe ich bei den zuletzt vorgenommenen Versuchen den Stöpsel des Gefässes, worin die mit dem Gase gesättigte Säure lauwarm gestanden hatte, schliesslich geöffnet und die Säure erst dann filtrirt, wenn sie eben noch deutlich nach Schwefelwasserstoff roch, ohne dass ich aber bei Prüfung solcher Säure auch nur eine Abnahme des Arsengehaltes gegenüber der unter Nichtberücksichtigung der behaupteten Löslichkeit des Schwefelarsens in Schwefelwasserstoff damit behandelten Säure constatiren konnte. Auch Dragendorff ist es nicht gelungen, aus einer Salzsäure von dem angegebenen specifischen Gewichte durch Schwefelwasserstoff das Arsen völlig zu beseitigen, wie mir derselbe brieflich mittheilte. Besser gelang mir die Entfernung des Arsens bei Anwendung einer Salzsäure von einem geringeren specifischen Gewichte. Als eine mit dem Gase gesättigte Säure von dem specifischen Gewichte 1,09 acht Wochen an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, konnte in dem Verdunstungsrückstande von 500 ccm derselben kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 ccm liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge desselben erkennen. Man sollte bei der Nichtflüchtigkeit der Arsensäure annehmen, dass es ein Leichtes sein müsste, jede Salzsäure, welche arsenige Säure enthält, durch Destillation, nach der Oxydation der letzteren zu Arsensäure, zu desarseniren. Dem ist aber nicht so, weil nämlich dabei stets eine Rückbildung von Chlorarsen eintritt ($H_3AsO_4 + 5HCl$ geben $AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$), die um so weiter geht, je concentrirter die Salzsäure ist, worauf schon von mehreren Seiten, zuletzt, wenn ich recht unterrichtet bin, von J. Mayrhofer (vergl. dessen Aufsatz: „Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure“ in Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 158, S. 326) aufmerksam gemacht ist. Diese Rückbildung von Chlorarsen scheint selbst dann nicht immer ausgeschlossen zu sein, wenn man dafür Sorge trägt, dass sich während der Destillation in der Säure unausgesetzt Chlor entwickelt, also die Möglichkeit zur Rückbildung von Arsensäure gegeben ist. Nachdem schon Pauly in meinem Laboratorium vergeblich versucht hatte, die Salzsäure durch Destillation unter fortwährendem Zufügen geringer Mengen einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorat — mittelst eines Hahntrichters — völlig von Arsen zu befreien, habe ich nochmals, angeregt durch eine Publication von Bensemann (Repertorium für analytische Chemie 1883, S. 35),

wonach derselbe dadurch, „dass er die Säure nach dem Verdünnen bis zu dem specifischen Gewichte 1,12 mit etwas Kaliumchlorat erwärmte und sie dann der Destillation unterwarf“, eine (bis zu welchem Grade?) arsenfreie Säure gewonnen haben will, unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Methode prüfen lassen, ohne aber dabei immer zu dem gewünschten Resultate gelangt zu sein, in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von R. Fresenius („Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze“, Zeitschr. für analytische Chemie I, 448).

Die Darstellung einer arsenfreien Salzsäure gelingt nach Versuchen von Beckurts durch fractionirte Destillation der arsenhaltigen Säure unter Zusatz von Eisenchlorür, wobei das Arsen, gleichgültig in welcher Oxydationsstufe es in der Säure enthalten ist, rasch und vollständig und um so leichter, je concentrirter diese ist, in die ersten Antheile des Destillates als Trichlorid übergeht, ein Verhalten, welches E. Fischer (Ber. der deutsch. chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, 1778) zur analytischen Scheidung und Bestimmung des Arsens mit Erfolg benutzt hat. Zu dem Zwecke versetzt man die zu reinigende, mindestens 30 proc. Säure mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisendraht in Salzsäure und destillirt, wobei man nur die etwa nach den ersten 30 Proc. übergehenden 60 Proc. als rein auffängt. Nimmt man die Destillation unter Zusatz von etwas Eisendraht vor, so gehen kaum mehr als Spuren von Eisenchlorid in das Destillat über, die der Verwendung desselben für die in Betracht kommenden Zwecke nicht im Wege stehen. Noch leichter gelingt die Desarsenirung durch einmalige fractionirte Destillation einer vorher mit Schwefelwasserstoff behandelten, nach einigem Stehen filtrirten und noch etwas von dem Gase enthaltenden rohen Säure von dem specifischen Gewicht 1,104 auch ohne Zusatz von Eisenchlorür. Auf diesem Wege wird in der bekannten chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin (SO., Schlesische Strasse 35) nach gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. Bannow an mich aus roher, eisenhaltiger Säure sofort eine Salzsäure (zu dem billigen Preise von 25 Mk. pro 50 kg) dargestellt, welche wohl in der Mehrzahl der Fälle als genügend arsenfrei angesehen werden darf, da sechs Liter derselben, auf die unten zu erörternde Weise geprüft, kein Arsen mehr erkennen liessen. Wie gesagt, lässt sich so aus roher, stark arsen- und eisenhaltiger Säure sofort eine reine, d. h. arsenfreie Säure darstellen, während dieses bei Anwendung einer nur minimale Mengen von Arsen enthaltenden und im Uebrigen reinen Säure auffallender Weise nicht gelingt. Der Grund für diese Anfangs verblüffende Thatsache ist nun darin zu erblicken, dass die letzten kleinsten Reste des Arsens, welche nur noch in der reinsten Salzsäure des Handels enthalten sind, der Fällung als Schwefelarsen nur dann unterliegen, wenn gleichzeitig andere Stoffe in nicht zu geringer Menge vorhanden sind, mit denen der Schwefelwasserstoff unter Bildung unlöslicher Körper in Wechselwirkung tritt; fehlt es an diesen, so fällt das Arsen nicht als Schwefelverbindung aus, die Säure bleibt arsenhaltig. Da nun in der rohen Salzsäure kein Mangel an derartigen Körpern ist — ich erinnere nur an Chlor, Eisenchlorid, schweflige Säure —, so begreift es sich, weshalb diese Säure im Gegensatze zu der reinen Säure des Handels, in der wohl Spuren von Arsen, jene Körper aber nicht vorhanden sind, auf dem Wege sorgfältiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht und völlig desarsenirt wird, so dass nach der Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages das Präparat keine nachweisbaren Mengen dieser Verunreinigung enthält, die darauf vorzunehmende fractionirte Destillation nur mehr den Zweck der

Entfernung der anderen Verunreinigungen hat. Ich habe diese Verhältnisse ausführlich in einem kleinen Aufsätze erörtert, der sich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Bd. XIX, S. 1903) findet und betitelt ist: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs. Wie Eisenchlorid, Chlor, schweflige Säure, wirken auch Quecksilbersalze, Cadmiumsalze, Kupfersalze; ja es hat sich gezeigt, dass, wenn man der durch Schwefelwasserstoff allein nicht vom Arsen zu befreienden Säure einige Milligramme arseniger Säure hinzufügt und dann sorgfältig mit dem Gase behandelt, deren völlige Desarsenirung mit Leichtigkeit gelingt!!! Das heisst doch, den Teufel durch Beelzebub austreiben! — Hiernach ergibt sich das folgende einfache Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure. Man behandelt die rohe Säure, erforderlichen Falls nach vorangegangener Verdünnung auf das spezifische Gewicht 1,12, zweckmässig unter häufigem Bewegen, mit gewaschenem Schwefelwasserstoff¹⁾, bis sie eben danach riecht, lässt dann in geschlossenem Gefässe 24 Stunden bei 30 bis 40° stehen, leitet nochmals das Gas ein u. s. w., bis die Säure dauernd danach riecht. Dann lässt man sie sich durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe sorgfältigst durch Filtration und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen. Die ersten Antheile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweggenommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.

Versuche, das Arsen der Säure durch Behandlung mit Eisendraht, durch den sich entwickelnden Wasserstoff, als Arsenwasserstoff zu entfernen, haben den gewünschten Erfolg nicht gehabt. Als z. B. 3,5 Liter einer rohen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,104) 12 Stunden mit Eisendraht gestanden hatten, wobei etwa 20 g des letzteren in Lösung gegangen waren, dann der Destillation unterworfen wurden, konnte in dem nach Zusatz von Kaliumchlorat resultirenden Verdampfungsrückstände der ersten 500 ccm des Destillates mit Leichtigkeit Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen werden, ja in den folgenden Antheilen des Destillates waren noch grössere Mengen der Verunreinigung enthalten!! Auch die sonst noch zur Befreiung der Säure von Arsen vorgeschlagenen Methoden sind unzulängliche und zudem zum Theil aus anderen Gründen nicht zu empfehlen. So z. B. das Bettendorff'sche Verfahren mittelst Zinnchlorür, welches, wenn es auch das Arsen ziemlich entfernt, etwas Zinnchlorid in die destillirte Säure hineinschafft. Auch die auf der Reinsch'schen Reaction (S. 158) beruhende, von Hager empfohlene Reinigung, durch Digestion mit Kupferstreifen, ist nichts werth, da bei der Destillation eine kupferhaltige Säure gewonnen wird.

¹⁾ Für den Zweck der Desarsenirung der Säure arsenfreien Schwefelwasserstoff anzuwenden, halte ich nicht für nöthig. Falls man schliesslich die Säure, wie empfohlen worden ist, fractionirt destillirt, wird jedenfalls etwa mechanisch in derselben aufgelöster Arsenwasserstoff entfernt werden. Es steht aber natürlich nichts im Wege, die Salzsäure mit einem von Arsenwasserstoff freien Gase zu behandeln. Man erhält ein solches am bequemsten nach der von O. Jacobsen angegebenen Methode, die unten besprochen werden wird.

Prüfung der Salzsäure auf Arsen. Die Frage, wann eine Salzsäure oder irgend ein anderes Reagens als für die Zwecke gerichtlich-chemischer Untersuchungen genügend rein angesehen werden darf, kann nur von Fall zu Fall beantwortet werden. Die Reinheit der Reagentien ist, was ich schon in der letzten Auflage dieses Werkchens an entsprechender Stelle glaubte betonen zu sollen, begreiflich nur ein relativer Begriff, und man darf dreist behaupten, dass es für den Chemiker viel leichter ist, Spuren von Arsen zu finden, als die Abwesenheit kleinster Mengen desselben mit absoluter Sicherheit festzustellen. Fleck, der sich einst in einem sehr beachtenswerthen Aufsätze („Ueber den Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen“, Repertorium d. analyt. Chem. III, 17) ausführlicher über den Gegenstand verbreitet hat, hat ganz Recht, wenn er sagt, dass die Möglichkeit des richtigen Nachweises von Arsen mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes, die Möglichkeit des falschen Nachweises mit der Menge der verbrauchten Reagentien wächst. Oft kann man in 100 g der Salzsäure kein Arsen mehr nachweisen, während dies in $\frac{1}{2}$ kg oder 1 kg mit Leichtigkeit gelingt. Diese Erwägungen und Thatsachen fallen namentlich dann, wenn es sich um den Nachweis von Spuren von Arsen handelt, sehr bedeutend in die Wagschale, und sie führen zu der Verpflichtung, bei der Prüfung von Objecten auf Arsen nicht nur bestimmte Mengen der letzteren, sondern auch abgewogene oder abgemessene Mengen der Reagentien zu verwenden, und zwar von diesen höchstens so viel, als bei vorhergehender Prüfung, mittelst derselben Methode, sich als arsenfrei erwiesen hatten. Nur wenn die Abwesenheit von Arsen mindestens! in derjenigen Menge von Reagentien, welche bei der Untersuchung der Objecte zur Verwendung kommt, auf Grund eines analogen, „blinden“ Versuches mit voller Bestimmtheit dargethan ist, darf man eventuell den Nachweis für die Anwesenheit desselben in den Prüfungsobjecten als sicher erbracht ansehen. Dieselbe Regel gilt natürlich auch für alle anderen giftigen Metalle, die als Verunreinigungen in Reagentien vorkommen können. — Diejenigen, welche gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen haben, sollten, um oft recht unliebsame Verzögerungen zu vermeiden, gehalten sein, die erforderlichen Reagentien in genügender Menge und Reinheit vorrätzig zu halten.

Was nun die Prüfung der Salzsäure auf Arsen anbelangt, so empfehle ich dazu die Säure, nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von so viel Wasser, dass das specifische Gewicht jener höchstens 1,104 beträgt (eine solche Säure siedet bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdrucke bei etwa 110° C. und bildet sich schliesslich bei der Destillation sowohl aus stärkerer als auch aus schwächerer Säure), in echten Porzellanschalen im Wasserbade einzudampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und die Lösung entweder ohne Weiteres oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der Salzsäure im Wasserbade in den Marsh'schen Apparat zu bringen (siehe unten). Das Kaliumchlorat hat den Zweck, etwa vorhandenes Arsen in Arsensäure überzuführen, und den eventuellen Wasserzusatz, der, will man sehr vorsichtig zu Werke gehen, von Zeit zu Zeit wiederholt wird, schreibe ich vor, um dem Einwand zu begegnen, dass sich beim Verdampfen der Säure Arsen als Chlorarsen verflüchtigen könne. Bei der Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischem Gewicht geht bekanntlich viel Arsen als Chlorarsen fort (vergl. Mayrhofer, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 158, S. 326). Ich weiss zwar, dass

eine Säure von dem specifischen Gewicht 1,104 bei der Destillation mit Arsensäure Spuren von Chlorarsen ausgiebt, wie die Versuche von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 448) bewiesen haben, aber trotzdem dürfte die Methode für den Zweck genau genug sein, da es mir gelang, in dem auf angegebene Weise erhaltenen Rückstand der Verdunstung von 2 Litern einer 25 procentigen (NB. mittelst des in Rede stehenden Verfahrens als arsenfrei erkannten) Säure, denen nur $\frac{1}{10}$ mg arseniger Säure zugefügt war, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben, wiederzufinden! Es steht auch nichts im Wege, von der concentrirten Säure unter Zusatz von Eisenchlorür etwa den dritten Theil abzudestilliren und diesen, der die ganze Menge des Arsens als Chlorarsen enthält, auf angegebene Weise zu prüfen.

Die zweite Auflage der „Deutschen Pharmakopöe“ hatte zur Prüfung der officinellen Salzsäure und einer Anzahl von anderen Präparaten auf Arsen ein von Poleck und Thümmel (Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2435) auf seine wissenschaftlichen Grundlagen zurückgeführtes Verfahren aufgenommen, welches sich auf die Einwirkung gründet, die ein durch Wasserstoff stark verdünntes Arsenwasserstoffgas auf eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber ausübt. Wird in einem Probirrohre die vorher mit 2 Volumen Wasser verdünnte und, zur Beseitigung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff oder schwelliger Säure, mit Jodlösung (Jodwasser) bis zur Gelbfärbung versetzte Salzsäure (1,124 spec. Gew.) mit einigen Stückchen reinem Zink zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropfen von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereifeten Lösung gebracht ist, so zwar, dass diese sich nicht bis an die Peripherie der Oeffnung des Reagircylinders ausbreitet, so färbt sich bei Gegenwart von Arsen in der Säure die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb; gleichzeitig entsteht an der Peripherie des Flecks ein braunschwarzer Rand, so dass nun der Fleck das Bild einer schwarzgelben Cocarde darbietet. Allmählich verbreitert sich nach der Mitte zu der Rand, und endlich erscheint der ganze Fleck schwarz, während die völlige Schwärzung auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher eintritt. Bei sehr geringem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff entsteht die Reaction nur auf der unteren, dem Gase unmittelbar ausgesetzten Seite des Papiers. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwicklung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, schwärzt sich der Fleck rasch. — Wird derselbe, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz (zum Unterschiede von dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen mehr grünlich-gelben Flecke, welcher dadurch weit langsamer geschwärzt wird) und röthet nun, im Gegensatz zu der neutral reagirenden Silberlösung, blaues Lackmuspapier.

Ein so schätzenswerther Erwerb diese Methode für die chemische Analyse und namentlich für die Prüfung der officinellen Präparate, auch für die vorläufige Prüfung der Salzsäure, wo es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob das Präparat im Sinne der Pharmakopöe arsenfrei ist, sein mag, für die Prüfung grosser Mengen Salzsäure auf minimalste Mengen von Arsen vermag ich sie nach meinen Erfahrungen nicht zu empfehlen, da sie, so zu sagen, in solchen Fällen ein gewisses Gefühl von Unsicherheit bei mir hinterlassen hat. Fast immer Färbungen,

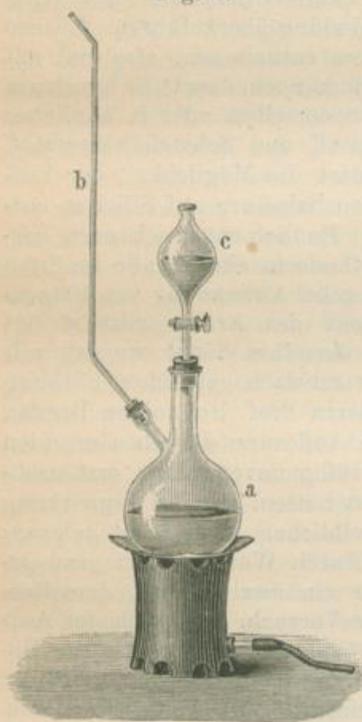
aber selten mit Bestimmtheit auf Arsen zu deutende! Ich glaube, ohne aber den exacten Beweis dafür liefern zu können, derartige Reactionen auf minimalste Mengen von Verunreinigungen im Zink zurückführen zu dürfen, die natürlich sich um so mehr geltend machen, je mehr des Metalles bei dem Versuche in Lösung geht, und die wahrscheinlich auch nicht gleichmässig in jenem vertheilt sind. So muss ein Gehalt des Metalles an Phosphor — und ein von dieser Verunreinigung absolut freies Zink dürfte ausserordentlich schwer zu beschaffen sein — die Reaction trügerisch machen, da der Phosphor erst in dem Maasse, als sich das Metall löst, in Action tritt, Phosphorwasserstoff genau wie Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat wirkt und das der Säure zugesetzte Jod, welches zudem bald verschwindet, nicht im Stande ist, die Verunreinigung, im Gegensatze zu der etwa in der zu prüfenden Säure enthaltenen schwefligen Säure, in eine die Reaction nicht trübende Verbindung überzuführen. Ebenso liegt die Sache in Betreff des in dem Zink etwa enthaltenen, also erst mit diesem in Lösung gehenden Schwefels. Dazu kommt noch, dass O. Schlickum behauptet hat, dass auch Siliciumwasserstoff in derselben oder in ähnlicher Weise wie Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silberlösung einwirke, und dass die Möglichkeit der Entstehung dieser Verbindung bei Einwirkung von Salzsäure auf Silicium enthaltendes Zink nicht bestritten werden kann. Endlich muss ich noch hervorheben, dass mich die in Rede stehende Methode in einem Falle im Stich gelassen hat, wo mir die oben empfohlene schon bei Anwendung von 100 ccm 40 proc. Salzsäure völlig sicher den Nachweis des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates gestattete. 100 ccm derselben Säure wurden mit Wasser verdünnt, dann mit Jodlösung bis zur schwach gelblichen Färbung versetzt und nun 5 g (NB. mir gütigst von Herrn Prof. Poleck in Breslau als rein überlassenes) Zink hinzugefügt; nach Auflösung desselben erschien das mit der Silberlösung befeuchtete Papier völlig unverändert; erst nachdem weitere 5 g desselben Zinks sich aufgelöst hatten, war bei Einwirkung des Gases auf dasselbe Papier ein schwach gelblicher, aber nicht schwarz oder grau umrandeter Fleck entstanden, der durch Wasser sofort grau gefärbt wurde. Zu gleichem Resultate führte ein zweiter, mit denselben Materialien, aber der Modification angestellter Versuch, dass nach der Auflösung der ersten 5 g Zink die Oeffnung des Gefässes, worin sich das Gemisch aus Säure u. s. w. befand, mit einem neuen Stückchen Fliesspapier und dieses mit einem neuen Tropfen Silbernitratlösung versehen wurde. Wenn die zweifelhafte Färbung durch Arsenwasserstoff aus dem Arsen der Säure verursacht wurde, weshalb entstand sie dann nicht bereits bei der Auflösung der ersten 5 g Zink? Ich bemerke, dass die Lösung des Metalles jedesmal einige Stunden in Anspruch nahm. Diese zweifelhaften Färbungen werden wohl auch eintreten, wenn man nach dem Vorschlage von Beckurts und Anderen mehr bei der Prüfung der Säure nicht Jodwasser, sondern Bromwasser anwendet und den Ueberschuss des Broms durch Phenolwasser beseitigt.

Selbstverständlich muss auch das zu der „Zerstörung“ anzuwendende chlorsaure Kalium auf seine Reinheit geprüft werden und um so mehr, als auch diese Verbindung arsenhaltig im Handel vorgekommen ist und nicht selten in grösseren Mengen bei jener Operation Verwendung findet. Man verfährt zu dem Zwecke in folgender Weise: Eine angemessene Menge des reinsten Handelssalzes — etwa 50 g — löst man in Wasser und fügt zu der Lösung unter gelindem Erwärmen so viel reine Salzsäure lang-

sam hinzu, dass keine Chlorentwicklung mehr stattfindet. Die sich so bildende Chlorkaliumlösung prüft man zum Theil mittelst des Marsh'schen Apparates auf Arsen — entweder ohne Weiteres, oder nach der Erwärmung mit verdünnter reiner Schwefelsäure (bis zur annähernden Verjagung der Salzsäure) — zum anderen Theil mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf andere Verunreinigungen. Mir ist auch bleihaltiges Salz in die Hände gekommen.

Nunmehr zur Erörterung des Verfahrens der Zerstörung der organischen Substanzen übergehend, so giebt man die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn dies nöthig, auf passende Weise

Fig. 6.



zerkleinert worden sind und dies nicht schon früher geschehen ist, in eine Porzellanschale (von echtem Porzellan), fügt reichlich mässig starke Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,104 bis 1,12) hinzu und, erforderlichen Falls, so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Sind die zu untersuchenden Massen verdünnt, so macht man sie, ehe man Salzsäure zugiebt, so z. B. bei Harn, Galle, Blut, mit reinem kohlensaurem Natrium neutral oder schwach alkalisch (S. 122, Anm. 1) und verjagt das Wasser, so weit es erforderlich, durch Verdampfen. Die Schale wird nunmehr auf ein Wasserbad oder Dampfbad gestellt und dem sauren Inhalte sogleich etwas chlorsaures Kalium zugegeben. Wenn die Schale die Temperatur des Bades angenommen hat, setzt man in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten von dem

Salze noch so lange zu, bis der Inhalt hellgelb geworden ist. Erhitzen, wenigstens längeres Erhitzen, der salzsäurehaltigen Masse vor dem Zugeben von chlorsaurem Kalium ist unstatthaft, da beim Vorhandensein von arseniger Säure Chlorarsen weggeht. Dies ist nicht der Fall, wenn die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, wie es durch Zusatz von chlorsaurem Kalium geschieht. Es gilt daher durchweg als Regel, niemals eine Flüssigkeit, worin neben arseniger Säure Salzsäure vorhanden ist, zu erhitzen oder gar zu verdampfen¹⁾.

¹⁾ Es kommt, worauf Fresenius zuerst aufmerksam gemacht hat, im Handel viel kohlensaures Natrium vor, welches durch Arsen verunreinigt ist. Ich habe selbst in kohlensaurem Natrium, welches aus Kryolith in einer Harburger Fabrik dargestellt und sonst rein war, Arsen gefunden. 10 g des Salzes gaben nach dem Auflösen in

Vermuthet man in den Objecten Quecksilberverbindungen, so empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Verlusten — Quecksilberchlorid z. B. ist mit den Wasserdämpfen flüchtig — die Operation der Zerstörung in einem langhalsigen Kolben vorzunehmen. Baumert (Lehrbuch d. gerichtl. Chem., S. 59) wendet in jedem Falle (siehe Fig. 6) dazu einen mit einem seitlichen Tubulus, in den man eine Condensationsröhre *b* anbringt, versehenen Kolben *a* an und fügt das Kaliumchlorat dem Inhalte desselben, der Mischung aus der zu untersuchenden Masse und Salzsäure, in gesättigter wässriger Lösung hinzu, mittelst eines Tropftrichters *c*, den er durch einen Kork in dem Halse des Kolbens befestigt. Die Condensationsröhre, die man in einen Abzug leiten kann, gewährt den weiteren Vortheil, dass man durch das etwa entweichende Chlor nicht belästigt wird.

Wenn der Inhalt der Schale die angegebene Beschaffenheit angenommen hat, nämlich hellgelb geworden ist, setzt man nochmals eine etwas grössere Menge chlorsaures Kalium hinzu, und nun erhitzt man, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale, verdünnt, wenn es nöthig scheint, auf ein genässtes weisses Filter ¹⁾, bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Er wird nicht weggegeben, sondern für eventuell weitere Untersuchung zurückgestellt. Wir wollen ihn mit R bezeichnen. Beträgt die durch Auswaschen erhaltene, in einem besonderen Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel, so verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale, im Wasserbade, und mischt sie, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor, oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammenreffen von chlorsaurem Kalium und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln die oben aufgeführten Metalle, wie sie auch vorkommen mögen und selbst wenn sie in Form von Schwefelmetallen vorhanden sein sollten ²⁾, in Verbindungen, welche von der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Nur etwas Chlorblei und schwefelsaures Blei, auch Chlorsilber und schwefel-

verdünnter reiner Schwefelsäure in dem Marsh'schen Apparate einen deutlichen Arsenspiegel. Das bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Verwendung kommende Salz muss deshalb ebenfalls vorher auf die Abwesenheit von Arsen geprüft werden. Ich verwende dabei ein solches, welches ich mir aus reinem Bicarbonat durch gelindes Glühen darstelle. — Hat man die zu zerstörenden Substanzen vorher zur Extraction der Alkaloide mit Weingeist behandelt (S. 121), so muss man diesen vor dem Zusatz des chlorsauren Kaliums durch Erwärmen vollständig verjagen. Ist in den zu zerstörenden Massen noch ein Rest von Alkohol enthalten, so wirkt das chlorsaure Kalium oft sehr heftig, unter Feuererscheinung und Explosion, ein.

¹⁾ Auch das Filtrirpapier muss auf seine Reinheit geprüft sein. Man verwende weisses; graues ist arsenhaltig vorgekommen. Man berücksichtige ferner, dass auch mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) beschwertes Papier in den Handel gebracht wird. Endlich soll auch blei- wie kupferhaltiges Filtrirpapier vorgekommen sein.

²⁾ Diese können durch Fäulniss der organischen Stoffe entstehen.

saures Baryum können ungelöst bleiben. Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar, verlangt nur richtiges Gefühl für die Menge der anzuwendenden Agentien, den Grad der Verdünnung u. s. w. Man sei nicht sparsam mit der Salzsäure, denn nur in einer sehr stark sauren Masse vermag das chlorsaure Kalium zu wirken. Oft fehlt es an Säure, wenn man meint, dass es an chlorsaurem Kalium fehle. Die Portionen chlorsaures Kalium, welche man nach und nach einträgt, können, nach der Menge der Masse, etwa 0,5 bis 4 g betragen. Auf keinen Fall gehe man mit dem Salze zu verschwenderisch um, vermeide eine zu starke Chlorentwicklung; das Chlor, welches entweicht, kommt be- greiflich der Operation nicht zu Gute. Sollte während der Operation der Inhalt der Schale, durch Verdunstung, zu dick werden, so setzt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure zu. Ein grosser Ueber- schuss an Salzsäure ist aber am Ende der Operation zu verdampfen, zweckmässig unter jeweiligem Zusatz von Wasser¹⁾.

Das Verfahren, die organischen Stoffe, bei der Untersuchung von Speisen, Contentis u. s. w. auf Metalle, mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure zu zerstören, hat mit Recht alle früher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Verfahren verdrängt und auch neueren Verfahren gegenüber bis jetzt noch seinen Platz behauptet. Jene älteren Verfahren haben daher nur noch historisches Interesse, und manche derselben dürfen allein nach dem damaligen Stande der Wissenschaft beurtheilt werden, erscheinen jetzt ganz unzulässig²⁾.

¹⁾ Nach den oben erwähnten Versuchen von R. Fresenius entweichen aus einer etwa aus gleichen Theilen Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und Wasser bestehenden Flüssigkeit, auch wenn diese das Arsen als Arsensäure enthält, bei längerem, wallendem Kochen Spuren von Arsen. Sorgt man aber bei der „Zerstörung“ der organischen Substanzen dafür, dass die gesammte Salzsäure nicht mehr als ein Drittel der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit beträgt, also höchstens etwa 8,5 Proc. Salzsäure enthält, und ersetzt man das bei längerem Erhitzen und dem späteren Verdampfen des Ueberschusses an Säure entweichende Wasser von Zeit zu Zeit, so kann man mit völliger Gewissheit behaupten, dass Arsen — und auch wohl Antimon — bei der Operation nicht verloren geht. Aber selbst dann, wenn Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 ganz unverdünnt angewandt wird, ist die sich verflüchtigende Menge Arsen immer nur eine minimale, wofür ich oben den Nachweis geliefert habe. Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid in der Flüssigkeit (S. 167) hat man diese ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoff zu behandeln; beim Eindampfen derselben würde sich Quecksilberchlorid verflüchtigen.

²⁾ Sie sind von J. Otto während seiner Praxis alle durchgemacht. Man rührte die Substanzen mit Wasser an und leitete tagelang Chlorgas durch die Flüssigkeit. — Um die Substanzen der Einwirkung des Chlorgases zugänglicher zu machen, kochte man dieselben auch wohl mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung, säuerte die Lösung mit Salzsäure an, wobei eine flockige Ausscheidung erfolgte, und behandelte nun die Flüssigkeit mit Chlorgas. — Gar nichts werth war das Verfahren, die vorstehend erwähnte alkalische Lösung mit Salzsäure zu übersättigen und die saure Flüssigkeit von dem, was sich ausgeschieden, zu trennen. Beim Kochen der Proteinstoffe (Eiweisskörper) mit Kalilauge entsteht bekanntlich Schwefelkalium, das beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch anwendbar, wenn Leichen zu untersuchen sind, welche schon seit Monaten oder Jahren begraben

Durch diesen wurden Arsen und andere Metalle als Schwefelmetalle gefällt, der Untersuchung entzogen. J. Otto hat zuerst hierauf aufmerksam gemacht, nachdem ihm Arsen bei einer Untersuchung nach diesem Verfahren entgangen war. — Dass die anhaltende Digestion der Substanzen mit Salzsäure, um die Metalle und namentlich die arsenige Säure in Lösung zu bringen, unzulässig ist, liegt jetzt auf der Hand. Es kann dabei viel Arsen als Chlorarsen fortgehen, abgesehen davon, dass die Salzsäure nicht auf Schwefelmetalle, so nicht auf Schwefelarsen, wirkt, und dass eine sehr unvollständige Zersetzung der organischen Stoffe stattfindet. Verbessert wurde das Verfahren dadurch, dass man die Digestion mit der Salzsäure in einer Retorte ausführte, den Rückstand, zur möglichsten Ausfällung organischer Stoffe, mit Weingeist behandelte und den alkoholischen Auszug mit dem Destillate mischte. — Mohr hat vor einiger Zeit wieder der Behandlung der Untersuchungsobjecte mit Salzsäure vor der mit freiem Chlor das Wort geredet (vergl. seine Chemische Toxikologie, Braunschweig 1874, S. 47 ff.), um die Beantwortung der Frage, ob Arsen, Quecksilber, Kupfer, Blei u. a. m. in Form von nicht giftigen, in Salzsäure unlöslichen Verbindungen, z. B. Schwefelarsen, Zinnober, Kupferkies, Bleiglanz, oder als giftige, in Salzsäure lösliche Verbindungen in jenen enthalten sind, zu ermöglichen. Nun wissen wir aber, dass Auripigment regelmässig arsenige Säure enthält und durch faulende organische Substanzen zu Arsen und arseniger Säure reducirt wird, sowie dass, umgekehrt, gefälltes Schwefelarsen, ja selbst — wenn auch nicht so leicht — Auripigment sich in Gegenwart solcher Substanzen zu arseniger Säure, sogar zu Arsensäure zu oxydiren vermag (vergl. Ossikovsky: „Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung für gerichtliche Fragen,“ Journ. f. pr. Chem. [3. Reihe] Bd. 22, S. 323). Nachdem Selmi und dann auch Bischoff (Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin, 1882; J. A. Pharm. Ztg. 1882, Nr. 77) nachgewiesen haben, dass unter dem Einfluss von Bacterien arsenige Säure zu Arsenwasserstoff reducirt wird, muss man sogar die Möglichkeit einer Reduction von (etwa in Ockerfarben enthaltenem) arsensaurem Eisenoxyd in faulenden Materien und — beiläufig sei auch darauf aufmerksam gemacht — die Möglichkeit einer Verringerung des Arsengehaltes derartiger Substanzen zugeben. — Danger und Flandin empfahlen die Zerstörung der organischen Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Die Substanzen (das Verfahren wurde vorzüglich für Organe empfohlen) wurden in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes der Säure erhitzt. Anfangs entsteht ein schwarzer Brei, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird dieser in eine Masse vom Ansehen trockner Kohle verwandelt. Man erkennt sofort, dass bei diesem Erhitzen alles Arsen als Chlorarsen weggehen kann, weil es in den Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehlt. Ich will deshalb von der weiteren Behandlung der köhligen Masse, aus welcher allerdings ein wasserklarer Auszug zu erhalten war, nicht reden. — Pouchet empfiehlt zur Zerstörung ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Kalium und rauchender Schwefelsäure, dem eventuell etwas Salpeter zugesetzt wird, eine Methode, die schon wegen der grossen Menge der dabei erforderlichen Schwefelsäure (es soll eine dem Gewichte der Objecte gleiche Menge der Säure angewandt werden) und da der Ueberschuss dieser später ohne Verflüchtigung von giftigen Metallverbindungen kaum zu beseitigen sein dürfte, nicht empfohlen werden kann, wenigstens nicht, wenn man den üblichen Weg der Fällung der Metallverbindungen durch Schwefelwasserstoff u. s. w. beibehalten will. Pouchet empfiehlt dazu die Elektrolyse, wodurch aber keineswegs alle Metalle, auf welche Rücksicht genommen werden muss, abgeschieden werden. — Verryken hat sogar vor einiger Zeit den Vorschlag gemacht, die organische Substanz in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mittelst eines langsamen Stromes von Sauerstoff zu verbrennen! — Beachtenswerth dagegen scheint mir die von Jeserich beschriebene, angeblich von Sonnenschein

waren. Man ist dann meistens genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einen Brei verwandelten oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen. Man trennt die Weichtheile und namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, von den Knochen und behandelt sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Bisweilen muss man auch die Knochen in den Kreis der Untersuchung ziehen (siehe unten). Dass sich in den Knochen stets eine geringe Menge Arsen finde, wie es zu einer Zeit, besonders von Orfila und Couerbe, wenn ich nicht irre, behauptet wurde, hat sich nicht bestätigt ¹⁾.

zuerst angewandte Methode (Repert. d. anal. Chem. II, 379) der Zerstörung der organischen Substanzen durch Behandeln mit Chlorsäure unter Zusatz von Salzsäure. Man rührt die eventuell gut zerkleinerten Massen mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei an, erwärmt langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade, während dessen man in kleinen Portionen nach und nach Chlorsäure hinzufügt. Wenn die Masse aufgetrieben, schwammartig, erscheint, was nach verhältnissmässig kurzer Zeit der Fall sein wird, dann setzt man ihr, wiederum langsam und in kleinen Antheilen, Salzsäure hinzu, welche sich mit der Chlorsäure zu freiem Chlor (und Wasser) umsetzt, wovon ersteres, weil es in den feinsten Gewebstheilen entsteht, in kürzester Zeit eine ausserordentlich weit gehende Zerstörung bewirkt. Um Verflüchtigung von Chlorarsen u. a. m. vorzubeugen, Sorge man dafür, dass im zweiten Theile der Operation die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist (was man leicht daran erkennt, dass eine Probe der Masse auf Zusatz von Salzsäure Chlor entwickelt) und hüte sich, die nachherige Concentration der erhaltenen Flüssigkeit zu weit zu treiben, da dann die etwa noch vorhandene freie Chlorsäure leicht zu energisch, ja unter Feuererscheinung einwirken könnte. Es ist mir übrigens in meiner Praxis noch kein Fall vorgekommen, wo ich die Zerstörung thierischer wie pflanzlicher Objecte nicht durch Anwendung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in durchaus genügender Weise hätte erreichen können, d. h. nicht in der Lage gewesen wäre, die Massen durch jene Agentien so weit zu destruiren, aufzuschliessen, dass alle etwa darin enthaltenen und überhaupt in Lösung überzuführenden Metallverbindungen quantitativ in Lösung gebracht wären. Am leichtesten lassen sich animalische Substanzen zerstören. Wenn dieselben sehr blutreich sind, so resultirt keine hellgelbe, sondern, in Folge des Eisengehaltes des Blutes, dunkel bis braungelb gefärbte Flüssigkeit. Zucker, Mehl und Stärkemehl enthaltende Massen geben auch in der Regel keine hellgelbe Flüssigkeiten, und diese färben sich, meistens beim Eindunsten, noch dunkler, was aber die spätere Abscheidung der Metalle aus ihnen durchaus nicht beeinträchtigt. Wenn gegen das Verfahren der Zerstörung mit Kaliumchlorat und zu Gunsten der Verwendung in Chlorsäure geltend gemacht wird, dass jene Methode den Objecten Kaliumsalze zuführe und so den Nachweis der letzteren erschwere, so dürfte dem gegenüber zu sagen sein, dass man, um solche Verbindungen nachzuweisen (Jeserich führt aus seiner Praxis Kleesalz und Kaliseife an), doch wohl die Objecte nicht einer „Zerstörung“ unterwirft. Man erhielt von dem nunmehr verstorbenen Dr. Lagrange in Berlin (Georgenstrasse 32) eine für den Zweck durchaus geeignete, reine Chlorsäure. Ich erwähne noch, dass das im Handel vorkommende Präparat häufig barythaltig sein soll.

¹⁾ Man hat bekanntlich in fast allen ocherigen Absätzen der Eisenwässer Arsen aufgefunden. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen des Arsens in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die arsenige Säure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte J. Otto, es müsse sich Arsen in allen Ab-

In dem fraglichen Falle, nämlich bei der Untersuchung von Leichen auf Arsen, ist aber auch noch ein anderes, von Wöhler und v. Siebold angegebenes Verfahren, die organischen Stoffe zu zerstören, anwendbar und von denselben besonders für nicht zu alte Leichen empfohlen. Die Weichtheile werden in einer grossen Schale von echtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, reiner Salpetersäure übergossen und unter Umrühren, mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Aetzkali oder kohlen-saurem Kalium gesättigt und dann mit noch ungefähr ebenso viel als das Gewicht der Weichtheile betrug fein zerriebenen, reinen Salpeters vermenget. Die ganze Masse wird hierauf, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand schliesslich nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen und durch Auskochen mit Säure sorgfältig gereinigten, bis zum schwachen Glühen erhitzten, hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Substanz verbrannt und das Arsen, wenn es vorhanden war, in arsensaures Kalium, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Substanz unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse viel schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlen-saures, salpetersaures und salpetrigsaures Kalium enthält und arsensaures Kalium enthalten kann, wird mit der kleinsten zur Lösung des Löslichen erforderlichen Menge siedenden Wassers behandelt und die Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten kohlen-sauren Calcium und der Kieselerde, überhaupt dem Ungelösten, abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit so viel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, dass dadurch beim Erhitzen des entstehenden Salzbreies alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des schwefelsauren Kaliums abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Das Filtrat, gemischt mit dem Waschwasser, wird nun weiter verarbeitet; es ist natürlich völlig frei von organischen Stoffen.

lagerungen aus Wasser finden. Er liess deshalb Kesselstein aus einem Dampfkessel auf Arsen untersuchen, und gleich bei der ersten Untersuchung wurden aus 750 g desselben schöne und deutliche Arsenflecke auf Porzellan erhalten. v. Poellnitz fand ausserdem Kupfer, Blei, Zinn, die natürlich, zum Theil wenigstens, durch die Röhrenleitung hineingekommen sein werden, auch Antimon war vorhanden. Verhältnissmässig noch weit mehr Arsen gab der Kesselstein aus dem Theekessel einer Küche; 300 g davon lieferten einen starken Arsenspiegel in der Glasröhre und grosse deutliche Flecken auf Porzellan. Man wird sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern Arsen finden, wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet.

In dem Falle, wo, bei längerem Verweilen der Leichen in der Erde, die Weichtheile vollständig oder bis auf geringe Ueberreste verschwunden sind, muss man auch die Knochen in den Bereich der Untersuchung hineinziehen. Man operirt nach Sonnenschein¹⁾ auf folgende Weise. Nachdem man die Knochen von etwa anhängenden mumificirten Massen sorgfältig befreit, dann zerkleinert hat, werden sie in etwa 7 cm lange,

¹⁾ Vergl. dessen interessanten Aufsatz: „Ueber die Verbreitung des Arsens in der Natur“ im Archiv der Pharmacie, Bd. CXLIII, S. 245. Nach Sonnenschein findet keine gleichmässige Vertheilung des Arsens in dem Skelette statt, es enthalten vielmehr die Beckenknochen, sowie die benachbarten Rückenwirbel etwas mehr als die übrigen Knochen, wahrscheinlich, weil sich bei der gewöhnlichen Lage der Leichen der Inhalt der inneren Weichtheile bei dem fortschreitenden Fäulnissprocesse auf die darunter liegenden Knochen ergiesst und von diesen aufgesogen wird. Was die Vertheilung des Arsens im Körper nach geschehener Einverleibung anbelangt, so verdient wohl noch hervorgehoben zu werden, dass nach neueren Untersuchungen nicht nur in Leber und Nieren, sondern auch im Gehirn, bei langsamen wie bei acuten Vergiftungen, eine Anhäufung des Giftes stattfindet. Auf diese Organe hat also eventuell der Experte auch sein Augenmerk zu richten. Sehr interessante Beiträge zur Frage nach der Vertheilung der Gifte im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen hat Bischoff geliefert (vergl. dessen Abhandlung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 16, S. 1337). Wird in einer Leiche, welche bereits begraben war, Arsen gefunden, so verlangt gewöhnlich das Gericht auch eine Prüfung der Erde, in welche der Sarg gebettet war, auf Arsen. Man hat die Möglichkeit, dass Arsen durch Imbibition aus arsenhaltiger Kirchhoferde in Leichen gelangen könne, meines Erachtens, weit überschätzt. Berücksichtigt man, dass das Arsen wohl in den meisten Fällen in dem Erdboden in unlöslicher Form enthalten ist, so erscheint es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass einer Leiche durch den Sarg hindurch Arsen mitgetheilt werden kann. Eine solche Mittheilung würde erst dann für möglich gehalten werden können, wenn die Leiche direct mit dem Erdboden in Berührung kam, also der Sarg zerfallen war. Auch haben Versuche von Sonnenschein bewiesen, dass Fleisch, welches längere Zeit in arsenhaltiger Erde vergraben war, nach sorgfältiger Entfernung derselben, kein Arsen enthielt. Ich stimme Casper bei, wenn derselbe es eher für möglich hält, dass umgekehrt aus der Leiche beim Verweilen im Erdboden Arsen fortgewaschen werden kann. Ich will bemerken, dass die Erde unseres St. Andreas-Kirchhofes (ein schwach lehmhaltiger Sand), den Untersuchungen von Grote zu Folge, nicht unbedeutliche Mengen von Arsen enthält. Dass aber die Gefahr einer Aufnahme desselben von den in dieser Erde ruhenden Leichen eine sehr geringe ist, geht daraus hervor, dass in einer Leiche, welche 12 Jahre lang dort gelegen hatte, nicht die leiseste Spur Arsen von Grote nachgewiesen werden konnte. Und doch war der Sarg vollkommen zerfallen! Immerhin gebe ich aber, namentlich dem lesenswerthen Aufsätze von E. Ludwig und J. Mauthner: „Ueber das Vorkommen von Arsen in Friedhöfen“ (Wiener klin. Wochenschr., 1890, Nr. 36) gegenüber zu, dass man nicht wird umhin können, mit der Möglichkeit zu rechnen, dass eine Friedhoferde das Arsen in einer Verbindungsform enthalte, die spurenweise in Wasser oder namentlich in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist, daher der Erde und dem Sarginhalte zugeführt werden kann. Diese Möglichkeit dürfte dann besondere Berücksichtigung verdienen, wenn in exhumirten Leichen nur Spuren von Arsen gefunden werden. In solchen Fällen ist die Frage nach der Herkunft des Arsens nur dann völlig sachgemäss zu erledigen, wenn eine umfassende Untersuchung der Friedhoferde vorgenommen wird, falls diese überhaupt arsenhaltig ist. Dann genügt der Nachweis, dass die Erde Arsen enthält, allein noch nicht, es muss auch festgestellt werden, ob dieses Arsen durch Wasser oder durch ammoniakhaltiges Wasser ausgezogen werden kann oder nicht.

10 mm im Lichten weite, an einer Seite zugeschmolzene Röhren aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (böhmische Verbrennungsröhren) hineingebracht, mit concentrirter Salzsäure (1,104 bis 1,12 spec. Gew.) übergossen, so dass die Röhren ungefähr zu $\frac{2}{3}$ angefüllt sind, und das Gemisch unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums — um Verflüchtigung von Arsenchlorür zu verhüten — Anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° C. im Wasserbade so lange erwärmt, bis alle Kohlensäure aus den Knochen ausgetrieben ist und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Hierauf werden die Röhren sorgfältig vor der Gebläselampe zugeschmolzen und sodann in siedendem Wasser so lange erhitzt, bis die Knochen zu einem gallertartigen Brei zergangen sind¹⁾. Dann öffnet man die Röhren und behandelt den Inhalt, wie beschrieben, weiter mit chlorsaurem Kalium.

Gehen wir nun wieder zu der Flüssigkeit zurück, welche durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirte. Wurde die Behandlung mit gehöriger Sorgfalt, wie angegeben, ausgeführt, so ist diese Flüssigkeit gelblich, vollkommen klar. In derselben lassen sich nun schon einige Metalle mit Sicherheit durch Reagentien vorläufig erkennen, wenn sie in nicht zu kleiner Menge darin vorkommen.

Eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, wird blau, wenn Kupfer zugegen ist. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten, wenn man hinter das Probeglas ein Stück weisses Papier hält. Das Blau zieht sich um so mehr ins Grün, je mehr gelb die Flüssigkeit ist. — Blankes Eisen (eine polirte, abgeriebene, reine Federmesserklunge oder starke Stricknadel) wird verkupfert. — Blutlaugensalz ist hier zur Erkennung von Kupfer fast nie anwendbar, weil fast stets Eisensalz vorhanden ist, das die Reaction ganz undeutlich macht.

Die Gegenwart von Blei in der Flüssigkeit kann durch Schwefelsäure erkannt werden. Man giebt zu einer Probe nach und nach, tropfenweise, reine, etwas verdünnte Schwefelsäure; eine entstehende weisse Trübung spricht für das Vorhandensein von Blei. Bringt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der verdünnten Probe sogleich eine weisse Fällung hervor, so ist ein Baryumsalz vorhanden (kohlen-saures Baryum ist sehr giftig. Schwefelsaures Blei wird beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt und löst sich in sogenannten basisch-weinsaurem Ammon²⁾ auf. Schwefelsaures Baryum

¹⁾ Hierzu waren bei einem von Grote ausgeführten Versuche 36 Stunden erforderlich. Jede Röhre war mit 12,5 g Knochen besetzt worden. Die Knochen stammten von einer Leiche, welche 12 Jahre in der Erde gelegen hatte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Knochen von der Säure aufgelöst werden, hängt begreiflich von der Beschaffenheit der Knochen ab. Mir sind Knochen vorgekommen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke in Salzsäure nach kurzer Zeit auflösten.

²⁾ Durch Uebersättigen einer wässrigen Lösung von Weinsäure mit Ammoniakflüssigkeit zu erhalten.

ist unlöslich in basisch-weinsaurem Ammon und wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt.

Auch Quecksilber wird sich in der Flüssigkeit durch Zinnchlorür, das weisse Trübung hervorbringt, und durch Kupfer, das amalgamirt wird, erkennen lassen (siehe unten).

Mag man nun durch diese vorläufige Prüfung die Gegenwart des einen oder anderen Metalles erkannt haben oder nicht, es wird nun zur Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschritten. Von den Metallen, nach denen wir suchen, werden Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Quecksilber aus saurer Flüssigkeit gefällt, als Schwefelmetalle; nicht gefällt werden: Zink, Chrom und Baryum.

Man leitet durch die hinreichend verdünnte Flüssigkeit, die sich in einem Kolben befindet, welcher erhitzt werden kann, anhaltend einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas.

Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs und Prüfung desselben. Man pflegte früher das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, weil man wohl die Entstehung von Arsenwasserstoffgas in einer Flüssigkeit, worin sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten veranlasste J. Otto schon vor Jahren, der Quelle desselben nachspüren zu lassen, und so fand Kubel, dass dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgase stets Arsenwasserstoffgas beigemischt ist. Als gewöhnliches Schwefeleisen, aus den Hütten von Oker am Harz, durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen, in erwärmte, reine, arsenfreie Salpetersäure eingeleitet wurde, resultirte eine Flüssigkeit, die, mittelst des Marsh'schen Apparates geprüft, stets schwache Arsenpiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches aus demselben Schwefeleisen, aber unter Anwendung von arsenhaltigen Säuren dargestellt wurde. Etwas später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, und dass das aus unreinen arsenhaltigen Materialien entwickelte Schwefelwasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält. Myers (Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. CLIX, S. 127) ist der Ansicht, dass nicht der Arsengehalt des Schwefeleisens, sondern der der Säuren die Bildung des Arsenwasserstoffs veranlasse. Er nimmt an, dass das Schwefelwasserstoffgas zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentesulfid erzeuge und dass dieses sodann durch den, in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem (ungeschwefeltem) Eisen sich entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reducirt werde. Wasserstoff *in statu nascendi* entwickelt, wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentesulfid Arsenwasserstoff, neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Sulfid durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt wird. Aber ich glaube, gestützt auf das Resultat der oben erwähnten

Kubel'schen Versuche, bei welchen aus rohem Schwefeleisen durch reine Säuren ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Arseneisen des Schwefeleisens Veranlassung zum Auftreten von Arsenwasserstoff geben kann. Wie nun aber auch die in Rede stehende Verbindung sich bilden möge — in jedem Falle ist ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit solchem Gase nicht selten, um Sättigung zu erzielen, stundenlang zu behandelnden Flüssigkeit Verbindungen vor, die auf Arsenwasserstoff oxydirend wirken können, z. B. leicht reducirbare Metalloxyde oder Chloride — wie Antimonchlorid, Kupferchlorid, Eisenchlorid — so ist mindestens die Möglichkeit, dass auch bei Abwesenheit von Arsen in der Flüssigkeit ein arsenhaltiger Niederschlag entsteht, nicht ausgeschlossen. Ebenso wenn die Flüssigkeit, welche mit dem Gase behandelt werden soll, noch Spuren von Chlor oder Oxyde desselben (herrührend von der Zerstörung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium), vielleicht auch, wenn sie organische, der Reduction fähige Producte der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf die Objecte enthält. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus reinen, arsenfreien Materialien darzustellen. Ich empfehle, dasselbe aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiten kann, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht man aus 7 Thln. entwässertem Gyps, 3 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet diese völlig aus und glüht sie bei starker Hellrothgluth. Bringt man diese Kugeln in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst sie mit Wasser und lässt zu der Mischung aus einer mittelst eines Korkes in dem einen Tubulus der Entwicklungsflasche angebrachten Hahntrichterröhre tropfenweise reine Salzsäure fließen, so erhält man einen gleichmässigen Strom reinen, von Arsen freien Schwefelwasserstoffgases. Nach dem sehr zweckmässigen Vorschlage von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 26, S. 339) rührt man von dem auf angegebenen Wege erhaltenen Schwefelcalcium 4 Thle. mit 1 Thl. gebranntem Gyps unter Zusatz der erforderlichen Menge Wasser zu einem dicken Brei an, streicht diesen in flache, viereckige Papierkapseln, nimmt die erhärtete, aber noch feuchte Masse heraus, schneidet die etwa 15 mm dicken Scheiben in Würfel und trocknet sie bei gelinder Wärme. Diese zersetzt man dann im Kipp'schen Apparate (s. u. Fig. 514) mittelst Salzsäure. Mohr hat in seiner „Chemischen Toxikologie für gerichtliche Untersuchungen“ vorgeschlagen, das Gas aus Schwefelbaryum zu entwickeln. Ihm scheint es allerdings dabei mehr auf die Gewinnung eines von Wasserstoff freien, als eines überhaupt reinen Schwefelwasserstoffs anzukommen. Schwefelwasserstoff, welcher Wasserstoff enthält, wird begreiflich nicht so leicht von Flüssigkeiten aufgenommen, als das davon freie Gas. Analog dem Schwefelcalcium lässt sich das Schwefelbaryum durch Glühen von fein zertheiltem, gefälltem Baryumsulfat (Permanentweiss) mit Kohle darstellen. Ein zu dem Zwecke sich recht wohl eignendes Präparat erhält man, worauf mich gütigst Herr Dr. Bischoff in Berlin aufmerksam gemacht hat, aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik ebendasselbst, wo dasselbe zur Darstellung von Rhodanbaryum verworthen wird, zu dem billigen Preise von 3 Mk. für 20 kg. Das von dort bezogene Material stellt eine schwarze bis grauschwarze, lockere, mit weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, die allerdings nicht

gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 kg derselben, worin überhaupt beiläufig 38 Proc. von in Salzsäure löslichen Stoffen enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure (1,12 spec. Gew.) 60 g = 40 Normallitern arsenfreier Schwefelwasserstoff entwickeln. Ein unmittelbar für die Verwendung im Kipp'schen Apparate geeignetes Schwefelbaryum erhält man auf folgende Weise. Ein inniges Gemenge von 100 Thln. gemahlenem Schwerspath mit 25 Thln. Steinkohlenpulver und 20 Thln. Kochsalz wird mit Wasser zu einer schwach feuchten, in der Hand sich eben ballenden Masse angerührt, die man in Thontiegel einstampft und bei gelinder Wärme trocknet. Dann werden die Tiegel, nachdem ihr Inhalt mit einer Schicht groben Kohlenpulvers bedeckt ist, bis auf eine kleine Oeffnung geschlossen und mehrere Stunden bis zur beginnenden Weissgluth erhitzt. Sobald die Hitze zurückgegangen ist, nimmt man die Tiegel aus dem Ofen, lässt sie rasch erkalten und entleert sie durch Umstürzen. Den Inhalt zerschlägt man in Stücke von passender Grösse.

Erwähnung verdient hier endlich von den sonst noch zur Gewinnung eines arsenfreien Gases vorgeschlagenen Methoden eine von O. Jacobsen und O. Brunn (Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 1999 u. Bd. 21, S. 2546) angegebene Methode, die darauf beruht, dass man das aus den üblichen Materialien (gewöhnlichem Schwefeleisen u. s. w.) entwickelte, arsenhaltige Gas durch Jod desarsenirt, welches in trockenem Zustande das Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, mit dem Arsenwasserstoff desselben aber nach Gleichung: $\text{AsH}_3 + 6\text{J} = \text{AsJ}_3 + 3\text{HJ}$ Arsenjodür und Jodwasserstoff (mit etwa vorhandenem Antimonwasserstoff Jodantimon u. s. w.) bildet. Das zu reinigende Gas wird, nachdem es mittelst Chlorcalcium annähernd getrocknet ist, durch eine etwa 40 cm lange, 12 mm weite Glasröhre geleitet, in welcher sich schichtweise zwischen Glaswolle vertheilt 3 bis 5 g gröblich zerriebenes Jod befinden, die eine etwa 15 cm lange Schicht zu bilden haben. Zur Beseitigung des hierbei auftretenden Jodwasserstoffs wird das desarsenirte Gas schliesslich durch Wasser oder Jodkaliumlösung gewaschen. Das Jod trocknet man nicht völlig aus, da es für die in Rede stehende Reaction nur förderlich ist, wenn sich die Jodpartikelchen während der Operation mit einer schwachen Schicht einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure überziehen. Um nachträglich den Beweis dafür liefern zu können, dass das gereinigte Gas frei von Arsen (und Antimon) zur Anwendung gelangte, schaltet man noch ein zweites kürzeres, ebenfalls etwas Jod enthaltendes Rohr ein, welches nach der Benutzung zugeschmolzen und aufbewahrt werden kann. Wird der Inhalt dieses Rohres in Wasser suspendirt und mit arsenfreiem Schwefelwasserstoff behandelt, so wird das freie Jod in Jodwasserstoff verwandelt ($\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HJ} + \text{S}$), das Jodarsen unter Bildung von Schwefelarsen zerlegt. Der entstehende, in jedem Falle zum überwiegenden Theil aus Schwefel bestehende Niederschlag wird dann auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelarsen in der Weise geprüft, dass man ihn mit Salpetersäure behandelt, die entstehende Lösung zur völligen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure eindampft und den Rückstand nach der Aufnahme in Wasser in den Marsh'schen Apparat bringt.

Was nun den Werth dieses Desarsenirungsverfahrens für die gerichtliche Chemie anlangt, so kann ich mich nicht dazu entschliessen, dasselbe so unbedingt zu empfehlen, als das der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum. Schon der Umstand, dass das auf diesem Wege erzeugte Gas von vornherein arsenfrei ist, dürfte letzterem Verfahren unleugbar den Vorzug vor dem anderen geben. Wenn

auch unter normalen Bedingungen, vorausgesetzt, dass das arsenhaltige Gas in genügende Berührung mit dem Jod gelangt und in nicht zu schnellem Tempo die Reinigungsröhre passirt, dessen völlige Desarsenirung sich vollziehen wird — wie dann, wenn dieses einmal aus irgend welchen Gründen nicht geschieht, falls z. B. solche Verschiebungen der Jodsichten eintreten, dass das Gas nicht mehr die hinreichende Berührung mit denselben findet, oder wenn der Gasstrom einmal sich zu sehr beschleunigt? Dann wird man allerdings dieses durch die Controljodröhre nachweisen können, doch aber über die Herkunft einer etwa in den Objecten gefundenen geringen Menge Arsens keine sichere Auskunft geben können, so einen vielleicht wesentlichen Theil des Untersuchungsmaterials verloren haben! H. S. Skraup, der sich neuerdings mit dem Jacobsen'schen Desarsenirungsverfahren eingehend beschäftigt hat (siehe dessen Aufsatz: Ueber die Methode von Jacobsen und Brunn zur Reinigung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff durch Jod; Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins, Nr. 2 vom 10. Jan. 1896), giebt an, dass, entgegen der Angabe von Jacobsen, bei zu raschem Schwefelwasserstoffstrom keine völlige Desarsenirung des Gases erzielt wird, und der Umstand, dass gar nicht selten die Praktikanten meines Laboratoriums bei Uebungs- oder Examenanalysen in arsenfreien Objecten, bei Anwendung von aus gewöhnlichem Schwefeleisen u. s. w. dargestelltem und nach Jacobsen gereinigtem Schwefelwasserstoff und im Uebrigen arsenfreien Reagentien, kleine Mengen Arsen fanden, giebt wenigstens dem Verdachte Raum, dass nicht immer die Jacobsen'sche Methode ein absolut arsenfreies Gas liefert. Deshalb empfehle ich nach wie vor, das Gas aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum darzustellen; diese Methode liefert bestimmt ein arsenfreies Gas. Wer sich übrigens verpflichtet fühlt, durch einen besonderen Versuch festzustellen, dass dem so ist, der braucht nur eine angemessene Menge einer Durchschnittsprobe seines Materiales mittelst Salzsäure zu zersetzen, das Gas zunächst in concentrirte Natronlauge und den von dieser nicht aufgenommenen Theil in gelinde erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) eintreten zu lassen. In dieser entsteht bei einem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff Arsensäure, die man dann in dem Verdunstungsrückstande der salpetersauren Lösung mittelst des Marsh'schen Apparates nachweisen kann. Die Gewichtszunahme der Natronlauge bei dem Versuche ergiebt annähernd die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs. Meine Abhandlungen in den Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XII, S. 215 und im Arch. d. Pharm. (3. Reihe), Bd. XXI, S. 919, die den Titel führen: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff, bzw. Die Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff für gerichtlich-chemische Untersuchungen, wird der mit Interesse lesen, der sich auch historisch über den Gegenstand unterrichten will. Ergänzend sei hier noch bemerkt, dass schon im Jahre 1856 Dr. R. Kemper und F. Meyer (vergl. deren Notiz: „Ist es nothwendig, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein arsenfreies Schwefeleisen angewandt wird?“ im Arch. d. Pharm., 2. Reihe, Bd. LXXXVI, S. 15) dem Gegenstande nahe getreten sind.

Endlich will ich noch erwähnen, dass Bonsels (Beitrag zur Analyse des Arsens, vorzugsweise in gerichtlichen Fällen, Kiel 1874) vorschlägt, bei gerichtlichen Analysen die Metalle durch Schwefelwasserstoff *in statu nascenti* zu fällen, der durch Zersetzung von Sulfoeyanammonium mittelst Salzsäure erzeugt wird, und dass ein ähnliches Verfahren jüngst von R. Schiff warm empfohlen worden ist. Dieser rath, zur Fällung der Schwefelmetalle

die salzsaure Flüssigkeit mit thioessigsäurem Salz zu erwärmen (vergl. R. Schiff: Darstellung von Thioessigsäure, deren Bedeutung für die gerichtlich-chemische Untersuchung, in Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXVIII, S. 1204; auch Schiff und Tarugi, a. a. O., Bd. XXVII, S. 3437). Ich habe leider noch keine Zeit gefunden, eigene Erfahrungen über den jedenfalls sehr beachtenswerthen Schiff'schen Vorschlag zu sammeln.

Welche praktische Bedeutung die Frage, ob ein von Arsen völlig freies Schwefelwasserstoffgas bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung zur Anwendung kam, haben kann und namentlich dann, wenn nur leise Spuren von Arsen sich in den Objecten ergaben, dafür hat das Nachspiel zu dem Process Speichert-Bomst einen eclatanten Beweis geliefert. Wer sich über diesen höchst interessanten Fall unterrichten will, dem sei namentlich die Lectüre meiner Aufsätze: „Zur Sache Speichert“ in Nr. 40 der Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1884, VIII, S. 709 und „Ein Thatbestand“, a. a. O., 1886, X, S. 1485 (Nr. 95), sowie der „Gerichtlich-chemischen Abhandlung: Arsenikvergiftung und Mumification“, von C. Löwig, Breslau, Trewendt 1887, warm empfohlen. Auch in Nr. 36 und 42 des VIII. Jahrganges der genannten Zeitung finden sich bezw. auf S. 631 und 751 bezügliche Auslassungen. Die Löwig'sche Schrift habe ich eingehend Chemiker-Zeitung, X, S. 1479 und 1496 (Nr. 95 und 96) besprochen.

Entsteht nun in der Flüssigkeit durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag, so sind Kupfer, Blei oder Quecksilber vorhanden. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken leicht zu Boden; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, setzt sich weniger leicht ab, die Flüssigkeit bleibt lange braun; aus siedend heisser Flüssigkeit fällt es grünlich-schwarz und nicht hydratisch nieder. Das Blei wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases häufig zuerst als zinnoberrothes Chlorosulfuret gefällt, das erst nach und nach in schwarzes Schwefelblei übergeht. Quecksilber scheidet sich ebenfalls bisweilen Anfangs als helles Chlorosulfuret aus. Hat man hier oder schon durch die vorläufige Prüfung das Vorhandensein von Blei erkannt, so wäscht man den Rückstand R von der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (S. 167) noch mit warmem Wasser aus, um zu sehen, ob sich noch Chlorblei darin befindet. Später kann dann dieser Rückstand noch auf schwefelsaures Blei untersucht werden; er wird deshalb ferner aufbewahrt. Auch Silber wird sich eventuell, als Chlorsilber, in diesem Rückstande finden, auch schwefelsaures Baryum. Ich will bemerken, dass man es in meinem Laboratorio jetzt vorzieht, das Blei, wenn es in der Flüssigkeit erkannt worden ist, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäure möglichst zu beseitigen. Ist Baryum nachgewiesen, so wird dieses, selbstverständlich, jedenfalls durch Schwefelsäure ausgefällt.

Ist der entstandene Niederschlag nicht dunkel, so können die genannten Metalle, Kupfer, Blei, Quecksilber, nicht vorhanden sein; es können nur Arsen, Antimon oder Zinn vorkommen, oder es ist gar kein Metall vorhanden, denn ein geringer Niederschlag entsteht auch

dann, er besteht aus organischen Stoffen, ist deshalb begreiflich um so stärker, je unvollständiger diese Stoffe zerstört waren. Es wird vorausgesetzt, dass man das Chlor vollständig verjagt hatte. Obgleich das Schwefelantimon unter gewöhnlichen Umständen orangefarben niederfällt, hier scheidet es sich unrein gelb aus.

Kommt beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sogleich ein Niederschlag zum Vorschein, so kann dem ungeachtet Arsen vorhanden sein. Man bedenke, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, die durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt wird.

Mag sich daher die Flüssigkeit gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wie sie wolle, das Einleiten des Gases muss lange Zeit fortgesetzt werden, und zwar während die Flüssigkeit auf 60 bis 80° C. erhalten wird. Schliesslich lässt man sie unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt sie nun, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte sie nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das Einleiten des Gases, wie angegeben, und dies so lange, bis die Flüssigkeit nach 24 stündigem Stehen noch stark nach dem Gase riecht. Auf diese Weise, aber nur so, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Bei sehr geringen Mengen von Arsen scheidet sich das Schwefelarsen erst beim Eindampfen der Flüssigkeit ab, geht es erst dann zu Flocken zusammen. Dies Eindampfen ist daher eventuell nicht zu unterlassen, und in die concentrirte Flüssigkeit leitet man abermals Schwefelwasserstoffgas.

Da arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der fraglichen Flüssigkeit, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man erhitzt dazu die Flüssigkeit im Wasserbade und giebt zu ihr eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium ¹⁾, so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben. Fresenius empfiehlt sie.

Der Niederschlag, wie er auch beschaffen sein mag, wir wollen ihn mit N bezeichnen, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche noch kräftig nach Schwefelwasserstoff riechen muss, und welche

¹⁾ Dargestellt durch Einleiten von gewaschenem, aus Kohle und reiner Schwefelsäure entwickeltem Schwefligsäure-Anhydrid in Wasser, resp. durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure mittelst reiner Soda.

wir F nennen wollen, auf ein Filter gebracht und sorgfältigst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen¹⁾. Man verwende feines, mit Säure ausgewaschenes Filtrirpapier zu dem Filter und beachte, dass die Grösse des Filters nicht durch die Menge der Flüssigkeit, sondern durch die Menge des Niederschlages bestimmt wird, indess nehme man das Filter nicht zu klein (Höhe etwa 6 cm). Einen Theil der Flüssigkeit zu decantiren gelingt nur dann, wenn man beim Stehen der Flüssigkeit den an der Glaswand haftenden Theil des Niederschlages durch vorsichtiges Rühren zum Niedersinken gebracht hat. Es ist immer zweckmässig, das Filtrat von dem Niederschlage einzudampfen und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Schwefelmetalle, welche in dem auf dem Filter gesammelten Niederschlage sich befinden oder befinden können, zerfallen in solche, welche von Schwefelammonium gelöst werden, und solche, welche unlöslich sind in Schwefelammonium. Zu den ersteren gehören Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn; zu den letzteren: Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Nur die letzteren sind dunkel, ob von ihnen das eine oder das andere vorhanden, ergiebt sich also schon aus der Farbe des Niederschlages.

Der Niederschlag wird, noch ganz feucht, mit heissem, stark gelbem Schwefelammonium behandelt, das mit ammoniakalischem Wasser etwas verdünnt ist²⁾. Die Behandlung lässt sich auf dem Filter selbst ausführen. Man tröpfelt das Schwefelammonium auf und vermischt den Niederschlag mittelst eines zarten Federbarts damit. Nimmt man Anfangs nur wenig Schwefelammonium, so ist es möglich, einen ganz gleichförmigen, dünnen Brei zu erhalten, der sich durch mehr Schwefelammonium dann gut weiter verdünnen oder lösen lässt. Man kann auch das Schwefelammonium in einer Spritzflasche anwenden, um den Niederschlag damit aufzurühren.

Die von dem Filter ablaufende Flüssigkeit ist fast immer braun gefärbt; nachdem sie abgeflossen, süssst man das Filter, eventuell das Ungelöste, sorgfältig mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist. Sämmtliche abgelaufene Flüssigkeit, auch die durch Aussüssen erhaltene, wird dann in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Der Verdampfdruckstand mag B heissen; der Rückstand auf dem Filter mag mit A bezeichnet werden.

Anstatt den Niederschlag auf dem Filter in angegebener Weise mit Schwefelammonium zu behandeln, kann man auch das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Schälchen vorsichtig ausbreiten, natürlich so, dass die Seite mit dem Niederschlage nach oben liegt, und die Digestion mit verdünntem Schwefelammonium in dem Schälchen

¹⁾ Um Oxydation der Schwefelmetalle zu verhindern.

²⁾ Mittelst arsenfreien Schwefelwasserstoffs in bekannter Weise zu bereiten.

ausführen, wobei, in vorhin angegebener Weise, auf Zertheilung von Klumpen Bedacht zu nehmen ist. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt, das Schälchen sorgfältig nachgespült, schliesslich, wenn das darin liegende Papier nicht ganz frei von Ungelöstem sein sollte, das Papier auch mit auf das neue Filter gebracht. Das Filtrat, eingedampft, liefert begreiflich wieder B, der Rückstand auf dem Filter ist A.

Oder man stösst die Spitze des Filters, auf welchem sich der Niederschlag befindet, während es noch im Trichter liegt, mit einem dünnen Glasstäbchen durch, spült den Niederschlag mit Hilfe einer Spritzflasche, die verdünntes Schwefelammonium enthält, in ein Kochfläschchen oder Becherglas und digerirt ihn in diesem mit dem Schwefelammonium. Auch hier trennt man dann die entstandene Lösung von dem Ungelösten durch ein Filter und dampft die Lösung ein.

Wenn der Niederschlag härtere Klumpen enthält, wie es der Fall ist, wenn man beim Fällen mit Schwefelwasserstoffgas die Flüssigkeit stark erhitzte, so muss die Behandlung desselben mit Schwefelammonium auf eine der letzteren beiden Weisen geschehen, um die Klumpen vertheilen zu können. Ebenso, wenn der Niederschlag auf dem Filter sehr schleimig ist, die Flüssigkeit vom Filter nicht klar abläuft.

War der Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so hat die Behandlung desselben mit Schwefelammonium begreiflich vorzüglich den Zweck, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle von den darin löslichen zu befreien, eine Trennung beider zu bewerkstelligen. Allerdings wird meistens nur ein einziges Metallgift vorhanden sein, aber der Fall ist doch möglich, dass mehrere zugleich vorkommen; man denke an Schweinfurter Grün, berücksichtige, dass Brechweinstein gegeben sein konnte. Ich will übrigens bemerken, dass, wenn der Niederschlag Schwefelkupfer enthält, von diesem meistens etwas vom Schwefelammonium gelöst wird, namentlich, wenn man dies concentrirt anwendet, die Fällung des Niederschlages nicht sehr heiss bewerkstelligt wurde und neben dem Schwefelkupfer elektronegative Schwefelmetalle, z. B. Schwefelarsen in demselben enthalten sind ¹⁾.

¹⁾ Claus fand in einem Falle, dass auch Schwefelquecksilber gelöst wurde; wir haben es nie in Lösung bringen können. Ich erinnere, dass wir heiss fällen und heisses, stark gelbes Schwefelammonium anwenden. Auch Fresenius giebt an, dass unter diesen Umständen nur Spuren von Schwefelquecksilber gelöst werden. Behandelt man den Niederschlag N mit einer Lösung von Natriumsulphydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium), so geht auch bei Gegenwart von elektronegativen Schwefelmetallen keine Spur von Schwefelkupfer in Lösung. Wer es vorzieht, so zu operiren, wird zweckmässiger die etwa gelösten Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) aus ihrer Lösung in Natriumsulphydrat durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder abscheiden, auf einem Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen und, wie oben angegeben werden wird, weiter verarbeiten, statt die Lösung derselben in Natriumsulphydrat zu verdunsten und den Verdunstungsrückstand zu verarbeiten. Man berücksichtige, dass der Ueberschuss des

Wozu aber die Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium, wenn der Niederschlag hell ist, wenn also eine Trennung des Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns, von Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelquecksilber nicht bezweckt wird? Das Schwefelammonium ist das bequemste Mittel, das auf dem Filter etwa vorhandene Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn von dem Filter zu bringen, frei von Papier zu erhalten; dies die Antwort.

Es ist nun der Rückstand B (der Rückstand vom Verdampfen des Schwefelammonium-Auszugs) auf Arsen, Antimon und Zinn, eventuell der Rückstand A (das, was Schwefelammonium nicht löste) auf Kupfer, Blei, Quecksilber zu untersuchen. Wir wollen uns zuerst mit B beschäftigen.

Untersuchung des Rückstandes B. — Wie schon angedeutet wurde, ist der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag (N) niemals frei von organischen Substanzen, wenn auch die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde, ja es wird, wie gesagt, durch Schwefelwasserstoffgas eine Fällung bewirkt, auch wenn Metalle gar nicht vorhanden sind. Diese Fällung ist in Schwefelammonium löslich.

Die Gegenwart von organischen Stoffen in dem Rückstande B ist für die Erkennung der darin eventuell vorkommenden Metalle sehr störend; auf die Beseitigung dieser Stoffe muss also zunächst Bedacht genommen werden. Das Verfahren, welches jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagen wird, rührt von Meyer her und besteht darin, dass man den Rückstand B mit einem Gemenge von kohlen-saurem und salpetersaurem Natrium schmilzt. Meyer's Verfahren hat alle früheren Verfahren, die zur Zerstörung der organischen Stoffe in unserem Falle angewandt wurden, mit Recht verdrängt; es wird nämlich durch dasselbe nicht allein der fragliche Zweck auf das Vollständigste erreicht, sondern es wird dabei zugleich auch das Antimon von dem Arsen so vollständig getrennt, dass eine Verwechslung des Arsens mit Antimon, die früher möglich war, wie wir später sehen werden, jetzt gar nicht mehr vorkommen kann. Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit

Natriumsulphhydrats sich beim Eindampfen nicht wie der des Schwefelammoniums verflüchtigt. Das durch Salzsäure Gefällte entspricht begreiflich dem Verdampf-rückstand B. Sollte die Menge desselben sehr gering sein, so bringt man am einfachsten auch dieses wieder durch Schwefelammonium vom Filter und erhält dann beim Verdunsten der Lösung wieder B. Was bei Behandlung des Schwefelwasserstoff-Niederschlages N mit Natriumsulphhydrat ungelöst bleibt, entspricht A. Die Lösung des Natriumsulphhydrats erhält man durch Sättigung einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd (aus reinem, arsenfreiem, kohlen-saurem Natrium) mittelst arsenfreien Schwefelwasserstoffs. Die Natronlauge prüft man auf Arsen in der Weise, dass man eine angemessene Menge derselben mit arsenfreier Schwefelsäure ansäuert und die Lösung in den Marsh'schen Apparat hineinbringt. Ebenso das Natriumcarbonat.

des arsensauren Natriums und Unlöslichkeit des pyroantimon-sauren Natriums in Wasser und alkalischer Flüssigkeit, und diese beiden Salze entstehen bei dem Schmelzen von B mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natrium¹⁾. Ist in B Schwefelzinn vor-handen, so entsteht aus demselben Zinnoxid, das ebenfalls leicht von arsensaurem Natrium zu trennen ist, übrigens der Erkennung des Arsens keinen Eintrag thut.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man übergießt den Rück-stand B²⁾ im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber

¹⁾ In reinem Wasser ist allerdings das antimon-saure Natrium etwas löslich, nicht aber in der alkalischen Flüssigkeit, die beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser entsteht. Nach W. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 20, S. 522) soll es, da das Antimoniat in Wasser nur schwer löslich und nicht unlöslich ist, „nicht so ganz unmöglich“ sein, dass man auch bei völliger Abwesenheit von Arsen aus der wässerigen Lösung im Marsh'schen Apparate einen Spiegel erhalte. Er will bei einem derartigen Versuche mit ganz reinem Schwefelantimon, wobei zum Aus-ziehen der Schmelze nur eine kleine Menge Wasser gedient haben soll, im Marsh's-chen Apparate einen „zwar kleinen, aber doch sehr deutlichen Antimonspiegel“ er-halten haben. In Veranlassung dieser Angaben habe ich von Herrn Reuss eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, aus welchen sich von neuem ergeben hat, dass ein Ueber-gang von Antimon in die wässerige Schmelzlösung nicht stattfindet. So wurden z. B. 2 g reinen (arsenfreien) Natriumpyroantimoniats mit 4 g Natriumcarbonat und 8 g Natriumnitrat bis zum ruhigen Fließen erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten mit 100 g Wasser einige Stunden digerirt, die Lösung, nach dem Erkalten und nach-dem sie völlig klar geworden war, filtrirt und nach dem Eindampfen mit Schwefel-säure im Marsh'schen Apparate (unter Ausschluss von Aetzkali im Chlor-calciumpulverrohr, s. u.) geprüft. Sie erwies sich antimonfrei. Ebenso konnte in der Flüssigkeit, welche resultirte nach mehrstündiger Digestion des Pyroantimoniats bei 80° mit einer Lösung der Schmelze, die durch alleiniges Erhitzen von 6 g Natrium-carbonat und 12 g Natriumnitrat dargestellt war, mittelst des Marsh'schen Appa-rates kein Antimon nachgewiesen werden. Dagegen enthielten die bei Behandlung des Pyroantimon-säuresalzes mit Wasser, ja selbst mit Alkohol sich ergebenden Flüssig-keiten, welche weder durch langes Stehen noch durch wiederholte Filtration völlig klar zu erhalten waren, regelmässig Antimon. Wenn schon hiernach die Entstehung eines Antimonspiegels aus der wässerigen Lösung der Meyer'schen Schmelze im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen muss, so wird die Möglichkeit der Bildung eines solchen aus der, bei regelwidriger Behandlung der Schmelze sich etwa ergebenden antimonhaltigen Flüssigkeit dann völlig ausgeschlossen sein, wenn man, wie unten empfohlen wird, die Chlorcalciumröhre bei dem Marsh'schen Versuche mit einigen Stückchen Aetzkali versieht; diese halten die geringen Mengen Antimon-wasserstoff, um die es sich höchstens handeln kann, völlig (als Antimonkalium?) zurück. Wird eine 0,5 mg Antimonoxyd entsprechende Lösung von Brechweinstein in den Marsh'schen Apparat auf einmal hineingebracht, so entsteht, bei Anwendung einer 5 cm langen Schicht von Aetzkali im Chlorcalciumrohr, in der Reductionsröhre kein Antimonspiegel, wovon ich mich wiederholt überzeugen konnte. Erst als ich die 1 mg Antimonoxyd äquivalente Menge Brechweinstein auf einmal in die Entwickelungsflasche brachte, erhielt ich einen grauen, aber durchaus des Metallglanzes ent-behrenden, nicht mit Sicherheit für Antimon anzusprechenden Anflug.

²⁾ Eventuell mit dem aus der amyalkoholischen Lösung erhaltenen Schwefel-arsen (S. 133).

ab. Sollte der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure, und zwar so oft, bis der Rückstand, im feuchten Zustande, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig reiner Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwicklung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes, reines kohlen-saures Natrium hinzu, nebst etwas, ebenfalls zerriebenen und reinen salpetersauren Natriums, und bringt die Masse in einen Porzellantiegel ¹⁾. Das Schälchen reibt man, mittelst des Fingers, mit ein wenig kohlen-saurem Natrium aus und giebt dies mit in den Tiegel ²⁾. Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur, über der Gasflamme oder der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt und schwärzt sich derselbe, demnächst entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die organische Substanz ist dann vollständig verbrannt. Sollte beim Erhitzen nicht völlige Entfärbung stattfinden, so muss man diese durch Einwerfen von etwas salpetersaurem Natrium in den Tiegel herbeiführen ³⁾.

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen in dem Rückstande B vorhanden war, arsensaures Natrium, wie vorhin gesagt, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlen-saures Natrium. Im Fall Antimon in dem Rückstande sich befand, enthält sie pyroantimonsaures Natrium und, beim Vorhandensein von Zinn, Zinnoxid.

Man behandelt die Schmelze mit einer angemessenen Menge Wasser, dessen Lösungsvermögen man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Löst sich die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natrium vorhanden und auch keine grössere Menge von Zinnoxid. Kleine Mengen von Zinnoxid gehen mit dem eventuell vorhandenen arsensauren Natrium in Lösung. Mag nun vollständige oder unvollständige Lösung erfolgt sein, man giebt zu der (klaren oder trüben) Flüssigkeit, nachdem sie eventuell völlig erkaltet ist, etwas saures kohlen-saures Natrium oder, noch besser, leitet Kohlensäuregas in dieselbe, um etwa vorhandenes Aetznatron in Carbonat zu verwandeln und so die kleinen Mengen etwa gelösten Zinnoxids abzuscheiden. Dann trennt man die Lösung von dem eventuell Ungelösten oder Ausgeschiedenen durch ein sehr kleines Filter und süsst das, was auf

¹⁾ Auch das Natriumnitrat und die Salpetersäure sind vorher auf Abwesenheit von Arsen zu prüfen. Der Verdunstungsrückstand der Säure muss sich im Marsh'schen Apparat frei von der Verunreinigung erweisen, wie die Masse, die man durch Behandlung des Nitrates mit concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure (s. u.) erhält.

²⁾ Man nehme nicht unnöthig grosse Mengen von kohlen-saurem und salpetersaurem Natrium, beachte die Menge des Rückstandes B!

³⁾ Ist Schwefelkupfer (bei Anwendung von Schwefelammonium, S. 181) in Lösung gegangen, so wird dieses in Kupferoxyd übergeführt. Die Schmelze erscheint dann mehr oder weniger grau.

dem Filter bleibt, mit Wasser sorgfältig aus. In dem Rückstande auf dem Filter, er mag mit α bezeichnet werden, sind Antimon und Zinn zu suchen ¹⁾, in der Lösung, dem Filtrate, es mag β heissen, das Arsen.

Nachweisung des Arsens. Man säuert die Lösung β stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden ist, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende des Verdampfens, durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure, prüft, ob diese Säure in solcher Menge vorhanden ist, dass sie ausreicht, die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden. Dass man die Schwefelsäure nicht gedankenlos, in unvernünftig grosser Menge anwendet, versteht sich von selbst; man habe auch hier den Zweck im Auge; er ist die Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.

Der Rückstand im Schälchen, meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit, wird mit Wasser verdünnt und ist nun vortrefflich geeignet zur Nachweisung des Arsens.

Man hat von jeher, und mit Recht, die Abscheidung des Arsens in metallischem Zustande als den sichersten Beweis des Vorhandenseins von Arsen betrachtet. Diese Abscheidung, die Reduction des Arsens, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, aber vor allen hierzu empfohlenen Reductionsverfahren verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmählich aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, das Verfahren Berzelius-Marsh ²⁾ und das Verfahren von Fresenius und Babo ³⁾. Das Verfahren Berzelius-Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet und das Resultat ist dabei nicht in dem Maasse von der Umsicht und Vorsicht des Arbeitenden abhängig, als bei dem Verfahren von Fresenius und Babo. Es lassen sich ausserdem nach demselben, in der Regel, verschiedenartige charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalles erhalten. Der Umstand, dass bei dem Verfahren von Fresenius und Babo eine Verwechslung von Arsen und Antimon durchaus nicht stattfinden kann, hat seine frühere Bedeutung verloren, da man gelernt hat, das Antimon, wie oben angegeben, als pyroantimonsaures Natrium vollständig auszuschliessen. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, aber auch nach dem Verfahren von Fresenius und Babo wird, wie H. Rose

¹⁾ Eventuell auch die kleine Menge Kupferoxyd.

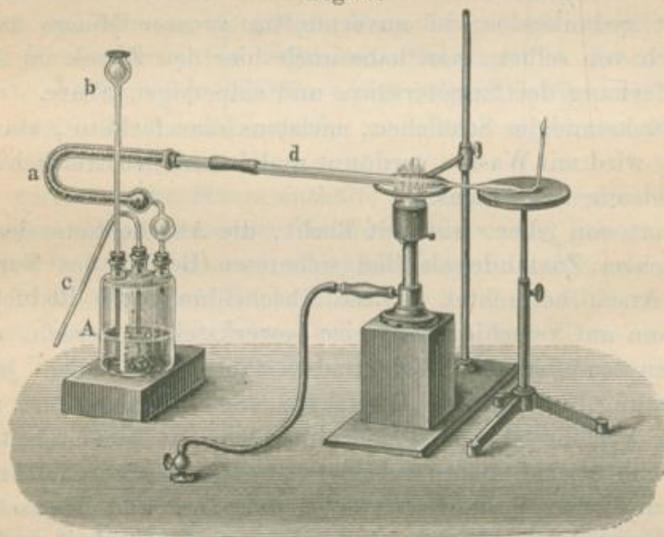
²⁾ Berzelius, Jahresber., Bd. XVII, S. 191; Bd. XX, S. 190; Bd. XXII, S. 175; auch Journ. f. prakt. Chem., Bd. XVIII, S. 445.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLIX, S. 287.

gefunden, nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens im reducirten Zustande erhalten, und es ist bei diesem kaum möglich, das Entweichen eines minimalen Theiles des Metalls vollständig zu vermeiden. Hinsichtlich der Empfindlichkeit steht das Verfahren von Fresenius und Babo nur wenig hinter dem Verfahren Berzelius-Marsh zurück. In den meisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, das Arsen nach beiden Verfahren reduciren zu können.

Das Verfahren Berzelius-Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass, wenn Wasserstoff und Arsen, im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also *in statu nascendi*, mit einander

Fig. 7.



zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen (Berzelius) und bei unvollkommener Verbrennung (Marsh), abgeschieden wird, oder dessen Arsen, durch Einleiten des Gases in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist ¹⁾.

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 7

¹⁾ Nach J. W. Retgers (Die Sublimationsproducte des Arsens; Zeitschr. f. anorgan. Chem., 1893, 403) bestehen die Spiegel und Flecken, die man durch das Verfahren erhält, nicht aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff, der aus dem normalen Arsenwasserstoff nach Gleichung: $\text{AsH}_3 = \text{AsH} + \text{H}_2$ entstehen soll. Während das Arsen selbst in feinsten Vertheilung in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, löst sich der in Rede stehende Arsenwasserstoff in heissem Jodmethylen und kochendem Xylol, sowie in heisser Kalilauge auf. Ich werde aber der Vereinfachung halber immer noch von Arsenflecken und Arsenspiegeln sprechen.

abgebildeten Apparat¹⁾. Derselbe besteht aus einer kleinen dreihalsigen Woulf'schen Gasentbindungsflasche, welche mit einer Trichterröhre *b*, einer Heberröhre *c* und einer U-förmig gebogenen, zugleich zum Ableiten des Gases und zum Trocknen desselben dienenden Röhre *a*²⁾ versehen ist. An letztere schliesst sich die Reductionsröhre *d* an.

Statt der Woulf'schen Flasche kann auch eine gewöhnliche Kochflasche und statt der U-förmigen Trockenröhre eine gerade benutzt werden. Diese wird dann mittelst eines kurzen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohres mit der Gasentwicklungsflasche und mittelst eines geraden Glasröhrchens mit der Reductionsröhre verbunden. Eine geübte Hand vermag selbst in dem Korke eines solchen Gasentbindungsfläschchens neben der Trichterröhre und Ableitungsröhre noch eine Heberröhre anzubringen. Uebrigens ist dieselbe an beiden Apparaten entbehrlich. Die Capacität des Gasentwicklungsgefässes betrage 150 bis 200 g. Die Empfindlichkeit des Apparates ist um so geringer, je grösser das Gasentwicklungsgefäss ist.

Der absteigende Schenkel der U-förmigen Röhre *a* darf nicht zu enge sein, und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit die darin verdichtete Flüssigkeit zurücktropfe, er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft werde.

Fig. 8.



Die Trockenröhre *a* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst eine etwa 5 cm lange Schicht von Aetzkali in Stückchen, um Säure (eventuell Schwefelwasserstoff, auch Antimonwasserstoff) zurückzuhalten, dann gekörntes Chlorcalcium³⁾.

Die Reductionsröhre *d* aus strengflüssigem, bleifreiem Glase wird nach den Erfahrungen von J. Otto am besten 1 cm im Durchmesser genommen, und zwar 7 mm im Lichten weit und 1½ mm dick im Glase. Fig. 8 zeigt den Querschnitt in natürlicher Grösse. Die Röhre ist, wie es oben Fig. 7 zeigt, an einer Stelle verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stelle ist es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst eines

¹⁾ In Deutschland geht der Apparat als Apparat von Marsh, in Amerika als Otto's Apparat.

²⁾ Von der Form der bei Elementaranalysen zur Aufnahme des Wassers dienenden sogenannten Chlorcalciumröhren.

³⁾ Es ist mir wohl bekannt, dass nach den Versuchen von B. Kühn und O. Saeger (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 1798) wie Antimonwasserstoff auch zum geringen Betrage Arsenwasserstoff durch Aetzkali zurückgehalten wird. Nichtsdestoweniger empfehle ich aber nach wie vor die kurze Schicht der Verbindung in gewöhnlichen Fällen nicht fortzulassen, da ich der Ueberzeugung bin, dass dadurch nur ganz irrelevante Mengen Arsenwasserstoff verloren gehen werden. In Fällen, wo es sich um den Nachweis minimalster Mengen Arsens handelt, dürfte es allerdings exacter sein, die Kalischicht fortzulassen, namentlich dann auch, wenn die in den Marsh'schen Apparat hineinzubringende Flüssigkeit sicher völlig antimonfrei ist.

Maste'schen Brenners mit aufgesetztem Schornsteine, in Ermangelung von Gas, mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintritt, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, aufrucht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts ist widerwärtiger und störender, als wenn man während des Reductionsversuches die Aufmerksamkeit darauf zu richten hat, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander ergibt sich aus der Abbildung. Ein Röhrechen aus schwarzem oder vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligt alle Verbindungen, und das Röhrechen schliesst so gut, dass es durchaus überflüssig ist, es zu binden. Ungeachtet dieses guten Schlusses lässt sich doch die Reductionsröhre in demselben drehen, so dass man z. B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Röhre zur Seite oder nach unten kehren kann. Das graue Kautschukröhrechen wird zweckmässig mit Natronlauge ausgekocht, um anhängenden Schwefel zu beseitigen, der sonst leicht als Staub in die Reductionsröhre gelangt ¹⁾. Der Kork der Trockenröhre muss völlig dicht schliessen.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in die Gasentwicklungsflasche reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge (etwa 10 bis 15 g), giesst dann in die Flasche, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparates, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass die Röhre abgesperrt wird, und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu, so viel als erforderlich, um eine sehr mässige, durchaus nicht lebhaft entwickelte Entwicklung von Wasserstoffgas zu veranlassen ²⁾. Wenn das Gemisch aus Schwefel-

¹⁾ Rothe, häufig Schwefelantimon enthaltende Kautschukröhren sind hier, wie bei anderen gerichtlich-chemischen Operationen, zu verwerfen. Auch arsenhaltige vulcanisirte Kautschukröhren sollen vorgekommen sein.

²⁾ Die Schwefelsäure muss auf dieselbe Weise wie die Salzsäure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas, von Arsen vollständig gereinigt sein (S. 159). Nach der Filtration von dem entstandenen Niederschlage kann man sie eindampfen, wenn man sie concentrirt braucht. Es ist diesem Verfahren der Reinigung der Vorzug vor dem Verfahren der Reinigung mittelst Salzsäure zu geben. Nach letzterem wird die concentrirte Säure erst mit ein wenig Schwefelblumen gekocht, um Salpetersäure und Untersalpetersäure zu beseitigen, dann wird, nach sorgfältiger Decantation und nach dem Erkalten, eine kleine Menge Salzsäure in dieselbe gerührt und wiederum gekocht. Nach dem Erkalten wird das Einrühren von Salzsäure und Kochen wiederholt. Schliesslich wird etwas Chlorwasser zugegeben und gekocht, um jede Spur von schwefeliger Säure zu entfernen. Glénard vereinigt beide Reinigungsmethoden, giebt zu der verdünnten Schwefelsäure etwas Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ein. Bei der Prüfung der Schwefelsäure berücksichtige man die oben bei der Salzsäure in Betreff der Reinheit

säure und Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmählich, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Gasentwicklungsflasche nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten. Zur Prüfung des Apparates auf luftdichten Verschluss verschliesst man die Ausströmungsöffnung der Reductionsröhre mit dem Finger; die Flüssigkeit der Gasentwicklungsflasche muss dann in der Trichter-röhre stetig in die Höhe steigen.

der Reagentien entwickelten allgemeinen Gesichtspunkte. Mir ist es nicht schwer gefallen, im Handel eine Schwefelsäure zu erhalten, die für das in diesem Buche für die Untersuchung auf metallische Gifte empfohlene Verfahren, wobei relativ nur geringe Mengen der Säure erforderlich sind, den nöthigen Grad von Reinheit besass. Ob aber diese Präparate höheren Anforderungen Genüge leisten, weiss ich nicht zu sagen. Selmi, der bei der Zerstörung der Untersuchungsobjecte sich der Schwefelsäure bediente und demnach einer höheren Ansprüche genügenden Säure bedurfte, behauptet, dass die mittelst Schwefelwasserstoff oder Oxydantien gereinigte Säure nicht völlig frei von Arsen sei, wenn sie auch keinen Beweis dafür im Marsh'schen Apparat liefere, und dass man, um völlig sicher zu gehen, mindestens 1 kg untersuchen müsse. Er destillirt sie zur Entfernung der letzten Reste Arsen (nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff), nach Verdünnung mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser, unter Zusatz von Chlorblei, wobei das Arsen als Chlorarsen in das erste Destillat übergehen soll. Diese Methode empfiehlt er auch zur Prüfung der Schwefelsäure (wie der Salzsäure) auf Arsen.

Reines, arsenfreies Zink kann nun im Grossen aus reinem, arsenfreiem Zinkoxyd dargestellt werden. Man muss sich daher ein reines Zink aus dem Handel verschaffen. Ich halte es für zweckmässig, dieses nochmals, in einer Operation, umzuschmelzen und zu granuliren. Erweist sich dann ein Theil der Granalien als rein, so kann man die ganze Menge derselben für rein halten. Das Zink muss auch frei von Schwefelblei, überhaupt von Schwefelmetallen, sein, weil deren Vorhandensein Veranlassung giebt zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn man das Metall in verdünnten Säuren löst, und weil Schwefelwasserstoff Arsen fällen und auch sonst den Reductionsversuch stören kann. Ich habe Zink als „arsenfrei“ von namhaften Handlungen erhalten, welches, ausser Arsen, so viel Schwefelmetall enthielt, dass es in der Reductionsröhre keinen dunkeln Spiegel von metallischem Arsen, sondern einen gelben von Schwefelarsen gab. Dieses war offenbar aus Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, die sich bei höherer Temperatur zu Schwefelarsen und Wasserstoff umsetzen, entstanden (S. 174). Als bei einem zweiten Versuche die Chlorcalciumröhre mit einer längeren Schicht Aetzkali (um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten) beschickt wurde, entstand in der Reductionsröhre ein normaler Arsenspiegel. Auch Spuren von Antimon habe ich im „Zincum purissimum“ des Handels gefunden; man berücksichtige, dass diese nur dann mittelst des Marsh'schen Apparates sich zu erkennen geben, wenn die Trockenröhre kein Aetzkali (vielleicht auch kein basisches Chlorcalcium) enthält, anderenfalls von diesem zurückgehalten werden. Je reiner das Zink, desto langsamer die Gasentwicklung; von jedem anderen Metalle absolut freies Zink entwickelt aus verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas. Ein hohen Anforderungen an Reinheit entsprechendes Präparat habe ich von Tromsdorf in Erfurt erhalten; in 50 g desselben konnte auch nicht die kleinste Menge Arsen und Antimon nachgewiesen werden. Die Reinheit des Metalles constatirt man mittelst des Marsh'schen Apparates am exactesten so, dass man in oben näher zu erörternder Weise eine bestimmte Menge desselben in verdünnter Schwefelsäure sich völlig auflösen lässt.

Sobald mit Sicherheit angenommen werden kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, was bei Anwendung von sehr reinem Zink lange dauert¹⁾, zündet man das entweichende Gas an, erhitzt dann die Reductionsröhre, vor der Verengerung, mittelst des Maste'schen Brenners oder der Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine Stunde lang das Gas durch die Röhre hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwicklung im Gange zu erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit in der Röhre, hinter der glühenden Stelle, keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines Anfluges, wenn man ein Stück weisses Papier unter oder hinter die Stelle hält, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder die angewandte resp. in Reaction getretene Menge derselben enthält doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es ist ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens Berzelius-Marsh, dass man die dazu erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittlung des Arsens eingeschlagen wird.

Da die Schnelligkeit der Auflösung des Zinks wesentlich von seiner Reinheit abhängig ist, so empfiehlt es sich, bei sehr subtilen Versuchen, wo es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen handelt, um jede Täuschung in Folge eines Gehaltes des Metalles an Arsen auszuschliessen, bei der Prüfung des Zinks nicht die Zeitdauer des Versuches, sondern die Menge des in Lösung gegangenen Metalles zu Grunde zu legen, zumal bei der späteren Untersuchung der Meyer'schen Schmelzlösung in dem Marsh'schen Apparate die Gasentwicklung auch bei Abwesenheit von Arsen sich lebhafter vollzieht, als bei der Einwirkung der Säure allein auf das Metall.

¹⁾ Um die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen, kann man einige Stückchen Zink mit Platindraht umwickeln oder der Säure eine Spur Platinchlorid hinzufügen. Auch ein ganz geringer Zusatz von Magnesiumsulfat befördert die Gasentwicklung (Selmi). Am zweckmässigsten ist es, die „blinde“ Wasserstoffentwicklung einige Zeit über den Punkt hinauszuführen, wo eine Probe des Gases, die man in einem Probirröhrchen auffängt, ohne Geräusch sich entflammen lässt; thut man dieses nicht, dann kann dem Gase noch etwas Luft beigemischt sein, und wird die Reductionsröhre in diesem Stadium erhitzt, so entsteht Wasser, das sich condensirt und unter Umständen die Bildung eines Arsenspiegels mechanisch beeinträchtigt. Sollte sich Wasser condensiren, so empfehle ich, dieses durch Erwärmen aus der Röhre zu vertreiben, bevor man die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit in den Apparat giesst. — Niemand darf man, wenn die Arsenwasserstoffentwicklung schon im Gange ist, noch Platinchlorid hinzufügen. Nach Bernstein kann dann durch Fällung von Platinarsen die Hälfte des vorhandenen Arsens verloren gehen.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Entwicklung des Wasserstoffgases dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Zuvor muss man indess den Apparat wieder in vollkommen geeigneten Stand setzen. Während der langen Dauer des Prüfungsversuches hat sich in dem Gasentwicklungsgefässe so viel einer concentrirten Salzlösung gebildet, dass dadurch die geregelte Gasentwicklung gehindert wird. Man muss also die Salzlösung von dem Zink abgiessen. Fehlt es an Zink, so muss man davon noch in das Gefäss geben, oder man muss das Zink erneuern. Ist der Inhalt der Trockenröhre zu feucht geworden, so muss man die Röhre gegen eine frisch gefüllte, schon bereit liegende austauschen. Dies ist sehr wichtig, denn völlige Trockenheit des Gases ist unerlässlich. Sollte die Reductionsröhre, durch die lange Einwirkung der Hitze, während des Prüfungsversuchs trübe geworden oder verbogen sein, so wird sie ebenfalls gegen eine andere ausgewechselt. Hat man in dem mittleren Halse der Entwicklungsflasche eine Heber- röhre angebracht, so lässt sich die Salzlösung aus der Flasche entfernen, ohne dass man genöthigt ist, dieselbe zu öffnen. Drückt man die Kautschukröhre des Apparates zusammen, so fliesst die Salzlösung durch die Heber- röhre aus.

Hat man auf diese Weise das Resultat, so weit es von der Beschaffenheit des Apparates abhängig ist, so gut als möglich gesichert, so wird, wie früher, durch Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure in das Gasentwicklungsgefäss, ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, das Dichtsein des Apparates geprüft, das ausströmende Gas angezündet, nachdem die Luft verdrängt ist, und die Reductionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt. Ist nun das Gas einige Zeit lang über die glühende Stelle gegangen und zeigt sich auch jetzt nicht der mindeste Anflug in der Verengerung, so giesst man von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einen kleinen Antheil in das Gasentbindungsgefäss und spült die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Es ist dies die oben S. 185 mit β bezeichnete Flüssigkeit.

Enthält die Flüssigkeit Arsen (Arsensäure), so mischt sich dem Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas bei. Ist die Menge des Arsens nicht zu gering, so bildet sich schon nach einigen Minuten hinter der erhitzten Stelle der Reductionsröhre, in der Verengerung, ein brauner Anflug von Arsen, und bald entsteht ein mehr oder weniger starker Spiegel. Indem nämlich das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Röhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und das freigewordene Arsen lagert sich ab. Erscheint kein Spiegel, nur ein Anflug oder ein schwacher Spiegel, so giesst man nach und nach mehr von der Flüssigkeit β in die Gasentwicklungsflasche, eventuell die ganze vorhandene Menge.

Wurde schon aus dem zuerst eingegossenen Theile der Flüssigkeit ein grösserer Spiegel erhalten, so verkleinert man die Flamme der

Gas- resp. der Spirituslampe so weit, dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht, oder man löscht die Flamme aus. Sogleich oder nachdem man noch etwas der Flüssigkeit, auch, wenn nöthig, etwas Schwefelsäure in die Gasentwickelungsflasche nachgegossen hat, färbt sich die Flamme des ausströmenden Gases bläulich weisslich, und es entstehen auf Porzellanschälchen, die man in die Flamme hält, braune oder schwarzbraune glänzende Flecken, die sogenannten Arsenflecken, von denen man dann, unter Nachgiessen von Flüssigkeit β , mehrere in verschiedenen Schälchen sich bilden lässt, für Versuche, welche damit angestellt werden.

Hat man Flecken in hinreichender Zahl erhalten, so vertauscht man die Reductionsröhre gegen eine andere und lässt in dieser, auf oben angegebene Weise, noch einen Spiegel entstehen. Man giebt nämlich mit Recht viel darauf, dass der Chemiker einen Arsenspiegel als *corpus delicti* dem Richter vorzulegen im Stande sei. Ein Spiegel muss deshalb dazu aufbewahrt werden, der andere dient zu weiteren Versuchen. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man wiederum von Zeit zu Zeit Flüssigkeit β nachgiesst, wenn davon noch vorhanden, auch Schwefelsäure, wenn dies erforderlich.

Um nach der Bildung von Spiegeln und Flecken die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, dreht man die Reductionsröhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt, und lässt denselben in eine mit einer geringen Menge Salpetersäure angesäuerte ¹⁾ Lösung von salpetersaurem Silber treten, die sich in einem Probirgläschen oder Bechergläschen befindet. Wird dann die Flamme des Gasbrenners oder der Spirituslampe ausgelöscht, also die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst, ebenso, dass man noch von der Flüssigkeit β nachgiessen kann und auch von Zeit zu Zeit noch Schwefelsäure zugiessst. Wendet man statt einer verdünnten und sauren Lösung von

¹⁾ Die Lösung anzusäuern empfehle ich, weil Reichardt angegeben hat, dass in einer neutralen Lösung des Salzes leicht ein arsenhaltiger Niederschlag (von metallischem Silber) entsteht.

Silbersalz eine concentrirte (1 = 2) und neutrale an, so färbt sich diese beim Einleiten des Gases, vorausgesetzt, dass der Gehalt desselben an Arsenwasserstoff kein zu grosser ist, Anfangs und schnell intensiv citronengelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und nimmt zugleich saure Reaction an. Bei längerer Einwirkung des Gases, ebenso beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen, entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit unter Abscheidung von schwarzem metallischem Silber (Poleck, s. o. S. 164).

Findet nach dem Eingiessen des ersten Antheiles der fraglichen, auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit β eine so geringe Ablagerung von Arsen in der Reductionsröhre statt, dass sogleich der grösste Theil der Flüssigkeit nachgegossen werden muss, um einen deutlichen, grösseren Spiegel zu erhalten, so versucht man, nach Entstehung des Spiegels, die Bildung von Flecken auf Porzellan ebenfalls, wofür man dann den Rest der Flüssigkeit eingiesst. Hierauf lässt man in einer anderen Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen, und schliesslich leitet man das Gas in die Silberlösung.

Wird auch nach dem Eingiessen des grössten Theiles der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in die Gasentwicklungsflasche nur ein kleiner Spiegel erhalten oder muss gar die ganze Menge der Flüssigkeit eingegossen werden, um einen deutlichen, aber kleinen Spiegel zu erhalten, so ist es vergebliches Bemühen, Flecken auf Porzellan hervorbringen zu wollen. Man muss dann so viel als möglich das Arsen in zwei oder drei Reductionsröhren, wenn auch nur in kleinen schwachen Spiegeln oder als Anflug sich ablagern lassen.

Bei äusserst geringen Mengen von Arsen entsteht in der Röhre nur ein bräunlicher Anflug, man setzt dann die Gasentwicklung stundenlang fort, um diesen so stark als möglich zu erhalten.

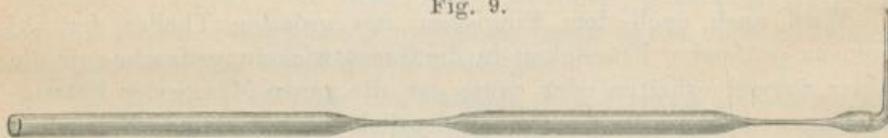
So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man darf, wie angegeben, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit β nicht auf einmal in die Gasentwicklungsflasche giessen, sondern man muss erst zusehen, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein einer grossen Menge von Arsenwasserstoffgas in dem sich entwickelnden Gase störend für den Versuch ist, muss man berücksichtigen, dass nach dem Eingiessen der Flüssigkeit, wenn sie Arsen enthält, die Gasentwicklung weit lebhafter wird, als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink eine galvanische Kette bildet. Das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zu viel von der Flüssigkeit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die eingegossene Flüssigkeit von Schwefelsäure stark sauer ist, weil also die

Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwicklung ungebührlich stark und stürmisch werden. Es bliebe dann nichts übrig, als sie durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen der Gasentwickelungsflasche mit kaltem Wasser zu mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit, bis die Gasentwicklung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht (die Flamme eines möglichst breit brennenden, sogenannten Maste'schen Gasbrenners reicht, falls man dieselbe mit einem Schornstein umgiebt, zum Erhitzen aus¹⁾), wenn die Gasentwicklung sehr schwach ist, und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Gases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen, aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann

Fig. 9.



dann während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält. Schon beim Vorhandensein einer Menge von Arsensäure in der Gasentwickelungsflasche, welche 1 mg arseniger Säure entspricht, ist das entweichende Gas so reich an Arsenwasserstoffgas, dass auch bei sorgfältigster Regulirung des Gasstromes und bei starkem Glühen der Reductionsröhre ein Theil des Gases unzersetzt entweicht, so dass auf Porzellan Flecken entstehen. Wendet man eine Reductionsröhre mit zwei Verengerungen an, wie es Fig. 9 zeigt, und erhitzt man, unter Anwendung von zwei Brennern oder Lampen, gleichzeitig den Theil der Röhre vor der zweiten Verengerung, so findet in dieser noch eine beträchtliche Ablagerung von Arsen als schöner Spiegel statt. Es ist deshalb begreiflich ganz zweckmässig, eine solche Röhre und zwei Brenner oder Lampen anzuwenden, weil man dann sicher jeden Verlust an Arsen vermeidet. Auch lässt sich dadurch der Verlust verhüten, welcher beim Austauschen der Röhre stattfindet. Man erhitzt dann nämlich, wenn man einen zweiten Spiegel bilden will, die Röhre vor der zweiten Verengerung zum Glühen, ehe man die Flamme, welche die Röhre vor der ersten Verengerung glühend erhält, mässigt oder auslöscht. Befindet sich in der Gasentwickelungsflasche eine, $\frac{1}{10}$ mg arseniger Säure entsprechende Menge von Arsen-

¹⁾ Vorzüglich eignet sich auch eine Argand'sche Spirituslampe, weil sie eine sehr heisse und sehr breite Flamme liefert.

säure, so findet nur in der ersten Verengung der Reductionsröhre die Ablagerung von Arsen statt, nicht gleichzeitig in der zweiten, wenn die Gasentwicklung sehr schwach ist. Man hat, wie man sieht, alle Ursache, nicht zu viel der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal in die Gasentwicklungsflasche zu giessen, wenn man nur eine Flamme benutzt.

Die Flamme des Brenners oder der Lampe erhitze die Röhre nicht zu nahe der Verengung; sie bleibe etwa 1 cm von dieser entfernt, so dass sich der Spiegel in der Wölbung der Röhre ablagern kann. Entsteht in dieser kein Spiegel, so rückt man nachträglich die Flamme der Verengung näher.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffes beträchtlich ist; es erfordert aber grosse Umsicht, wenn geringere Mengen dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein; verengert sich die Oeffnung während des Versuches zu sehr, was man an dem Steigen der Flüssigkeit in der Trichterröhre des Gasentwicklungsgefässes erkennt, so schneidet man ein kleines Stück des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre mittelst einer scharfen platten Feile oder einer Scheere ab. Der Gasstrom muss gemässigt sein, das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen, darf aber auch nicht zu klein sein, und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Wie gesagt, ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen, und zwar vertheilt man die Flecken auf verschiedene Schälchen, weil sich die spätere Prüfung der Flecken nicht in einem einzigen Schälchen ausführen lässt. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss echtes sein; es ist ganz unstatthaft, Fayence mit Bleiglasur anzuwenden.

Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder, und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Man darf aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark, dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenfleck kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparates, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung oder mehrere Ablagerungen von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Wird ein nicht zu schwacher Metallspiegel erhalten (s. u.), so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemischt, dass stets auch

Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst schliesslich lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen, und zwar anhaltend.

Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur die Bildung von Flecken auf Porzellan beabsichtigt; es war Berzelius, welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen als weit zweckmässiger empfahl. In Rücksicht auf den Zweck, welcher nach dem ursprünglichen Verfahren von Marsh erreicht werden sollte, musste der Apparat von Marsh früher die Einrichtung haben, dass in demselben das Arsenwasserstoffgas mit möglichst wenig Wasserstoff gemengt erhalten wurde, was natürlich nicht der Fall ist bei unserem, Fig. 7 abgebildeten Apparate. Giebt man viel auf die Arsenflecken, so muss man das Gasentwickelungsgefäss möglichst klein nehmen, damit möglichst wenig Raum über der Flüssigkeit bleibe.

Will man aus Substanzen, welche an Arsen unzweifelhaft reich sind, Arsenflecken darstellen, z. B. aus Körnchen arseniger Säure, aus grünen Farben, Tapeten u. s. w., so reicht man mit einem sehr einfachen Apparate aus. Man kann dann nämlich ein Kochfläschchen anwenden, in dessen Mündung ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist. Man giebt Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Fläschchen, hierauf die Substanz (die arsenige Säure aufgelöst in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser). Die Flamme des angezündeten Gases ist weiss und giebt auf Porzellschälchen schöne Flecken. Der einfache Apparat kann durch Benutzung einer Kugelhöhre, zur Condensation des Wasserdunstes, auch wohl durch eine Trockenröhre noch verbessert werden.

Nur die Säuren des Arsens oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kalium, Natrium, Calcium und ähnlicher Salze, sowie Chlorarsen, können in dem Wasserstoffgasapparate zur Erzeugung von Arsenwasserstoffgas benutzt werden; weder metallisches Arsen noch Schwefelarsen darf man dazu benutzen; ersteres giebt keine Spur dieses Gases, letzteres nur sehr geringe Mengen desselben¹⁾. Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindungen noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, sowie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze verhindern es gänzlich. Aus diesem Grunde ist es am besten, die in die Gasentwickelungsflasche zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es oben angegeben, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass

¹⁾ Man glaubte früher, dass Schwefelarsen durch Wasserstoff *in statu nascendi* nicht zersetzt werde. Vergl. S. 174.

sie völlig frei sei von Salpetersäure. Ich sehe keinen Nutzen davon, die Arsensäure als arsensaures Ammon-Magnesium zu fällen, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in das Gasentwickelungsgefäß zu bringen. Salzsäure schadet der Entwicklung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure sich leicht verflüchtigt, so ist es besser, dieselbe auszuschliessen; auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken, auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken). Jedenfalls ist die Anwendung einer langen Schicht von Kaliumhydroxyd in der Trockenröhre bei der Prüfung stark salzsäurehaltiger Flüssigkeit ganz unerlässlich, um jede Spur von Chlorwasserstoff zurückzuhalten ¹⁾.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens Berzelius-Marsh darf eine ausserordentliche genannt werden. J. Otto hat darüber und wie weit das ursprüngliche Verfahren von Marsh diesem nachsteht, Versuche anstellen lassen, mit dem S. 186 abgebildeten Apparate, dessen Gasentwickelungsflasche, eine gewöhnliche Kochflasche von etwa 200 g Capacität, bei dem Versuche etwa bis zur Hälfte des Bauches mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Lösung der arsenigen Säure, welche in den Apparat gebracht wurde, war durch Auflösen der Säure in natronhaltigem Wasser und Ansäuern dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die starke Lösung enthielt in 1 ccm 1 mg arsenige Säure (1 g im Liter); die schwächere Lösung enthielt ein Zehntel dieser Menge ($\frac{1}{10}$ mg in 1 ccm), die noch schwächere ein Hundertstel dieser Menge ($\frac{1}{100}$ mg in 1 ccm).

1 mg arseniger Säure gab nicht allein in dem engeren Theile der Reductionsröhre, sondern auch in der Wölbung des weiteren Theiles, einen starken Spiegel. Es war nicht möglich, zu vermeiden, dass während des Versuches, also während die Röhre glühte, die Flamme des brennenden Gases die charakteristische Färbung zeigte und auf Porzellan kleine Arsenflecken gab. Bei Anwendung einer Röhre mit

¹⁾ Nach Beckurts ist die Gegenwart von Salzsäure in dem Marsh'schen Apparate durchaus nicht so verwerflich, soll im Gegentheile die Entstehung der Spiegel dadurch befördern, dass sie eine schnellere Gasentwickelung bedingt, als die Schwefelsäure, auch sollen immer dann die räthselhaften Spiegel entstehen, wenn die Gasentwickelung „recht stürmisch“ ist, gleichgültig, ob diese mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure hervorgerufen wurde (vergl. den Aufsatz: Zur Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate; Arch. d. Pharm., 1884, Bd. 22, S. 14). Jedenfalls halte ich aber die Anwendung stark salzsäurehaltiger Flüssigkeiten ohne Weiteres nach wie vor für unstatthaft, übereinstimmend mit Selmi, der diese so weit zu verdünnen räth, dass sie im Apparate mit dem Zink keine Dampfbläschen mehr bilden, und dann weiter empfiehlt, das Chlorcalciumrohr mit einer langen Schicht Aetzkali zu beschicken — nur dann brauche man nicht zu befürchten, dass Salzsäuregas in das Reductionsrohr gelange, sei also Rückbildung von Chlorarsen ausgeschlossen. Selmi war damals noch nicht bekannt, dass Aetzkali auf Arsenwasserstoff, wie auf Antimonwasserstoff zersetzend einwirkt.

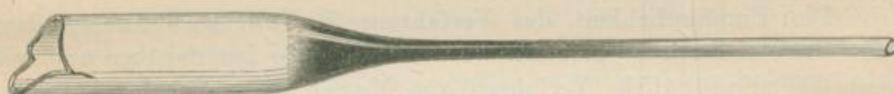
zwei Verengerungen entstand auch in der zweiten Verengung noch ein starker Spiegel.

$\frac{1}{10}$ mg arseniger Säure gab einen dunkeln, langen Spiegel in der Verengung der Röhre. Von dieser Menge konnten, wenn die Röhre nicht glühte, nur Andeutungen von Flecken auf Porzellan erhalten werden, während $\frac{2}{10}$ mg kleine Flecken gaben.

$\frac{1}{20}$ mg arseniger Säure gab einen, dem vorigen Spiegel ganz gleichen, nur halb so grossen Spiegel.

$\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure gab einen, wenn man die Röhre auf weisses Papier legte, vollkommen deutlichen bräunlichen Anflug.

Fig. 10.



Spiegel von 1 mg arseniger Säure.

Fig. 11.

Spiegel von $\frac{1}{10}$ mg arseniger Säure.

Fig. 12.

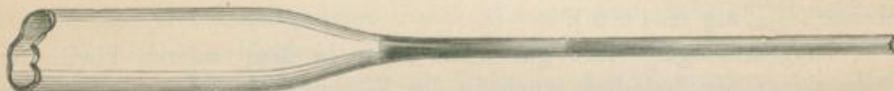
Spiegel von $\frac{1}{20}$ mg arseniger Säure.

Fig. 13.

Anflug von $\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure.

Wurde die Gasentwicklungsflasche gegen eine, etwa zweimal grössere vertauscht, so gab diese Menge erst nach weit längerer Zeit (über eine Stunde) einen erkennbaren Anflug, der auch nicht die Stärke des vorigen erreichte.

Die Stärke der Reaction war in allen Fällen unverändert, wenn auch die arsenige Säure zuvor in Arsensäure verwandelt wurde.

Der Umstand, dass, bei Wiederholung der Versuche, die Reactionen für gleiche Mengen von arseniger Säure sich stets gleich stark zeigten, wird die vorstehenden Figuren rechtfertigen, welche eine Ansicht von der Stärke der Spiegel und des Anfluges zu geben versuchen.

Bei Versuchen zur Ermittlung der Menge des Arsens, welche in der Reductionsröhre, als Spiegel, von einer gewissen Menge arseniger Säure resultirt, zeigte sich, dass hierauf die Menge der Flüssigkeit, welche auf einmal in die Gasentbindungsflasche eingegossen wird, von dem grössten Einflusse ¹⁾ ist. Zwei, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche gaben, durch Wägen der Röhre vor und nach dem Versuche, von 10 mg arseniger Säure 7 mg Arsen, welche 9,2 mg der ersteren entsprachen. Die Reductionsröhre war zweimal verengert und wurde durch zwei Lampen erhitzt. Dauer des Versuches $1\frac{1}{2}$ Stunden; es wurde auf einmal nie mehr als 1 mg arseniger Säure eingegossen. Wurde die arsenhaltige Lösung in grösserer Menge eingegossen, der Versuch in kürzerer Zeit beendet, so verminderte sich die Menge des Arsens auf 5 mg, in einem Falle sogar auf 3,5 mg ²⁾.

Ursprünglich wurde von Marsh empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchenden Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu geben. Aber abgesehen davon, dass dies nur geschehen kann, wenn ausschliesslich auf Arsen zu untersuchen ist, dass ferner beim Eindampfen des Auszuges sich Chlorarsen verflüchtigen kann, und dass endlich in dem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Auf-

¹⁾ Dragendorff schiebt den Verlust auf die Bildung von starrem Arsenwasserstoff.

²⁾ Es braucht wohl kaum auf die Bedeutung dieser Spiegel für die Ermittlung der Menge des Arsens in solchen Fällen, wo die Bestimmung desselben auf gewichtsanalytischem Wege nicht mehr möglich ist, hingewiesen zu werden. So konnte z. B. bei dem S. 109 erwähnten Process Brandes-Krebs, durch eine Vergleichung jener Spiegel mit den aus den Leichentheilen des Bäckermeisters Krebs dargestellten Spiegeln, die Quantität des vorhandenen Arsens annähernd abgeschätzt werden. Es dürfte nicht uninteressant sein, hier beiläufig zu erwähnen, dass es bei diesem Prozesse Grote und auch mir gelungen ist, Arsen in dem Fussboden eines Zimmers unter Umständen nachzuweisen, welche die Möglichkeit des Nachweises *a priori* im hohen Grade unwahrscheinlich machten. Das Arsen war dem Fussboden durch erbrochene Massen des Krebs, welchem seine Ehefrau wiederholt wenige Tropfen einer sehr schwachen Lösung von arseniger Säure (Aufguss von Fliegenstein) beigebracht hatte, mitgetheilt worden. Obgleich nun in dem Erbrochenen nach Lage der Sache nur sehr geringe Mengen von Arsen enthalten gewesen sein konnten, der Kranke sich nicht häufig und stets in ein neben seinem Bette befindliches Speibecken erbrochen, ausserdem die Frau das Uebergespritzte sogleich sorgfältigst entfernt hatte, und der Fussboden nach dem Tode des Krebs mehr als vierzig Mal mit Seife gescheuert war, konnten wir doch noch Spuren des Giftes an den beiden Stellen, wo das Speibecken gestanden hatte, nachweisen. 50 g Holz, durch Abhobeln der einen Stelle entnommen, lieferten einen Spiegel, welcher, nach seiner Stärke zu urtheilen, $\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure entsprach. 40 g Holz von der zweiten Stelle gaben einen Spiegel, welcher beiläufig $\frac{1}{50}$ mg arseniger Säure entsprach. Auch in dem Sande und Schmutze einer Fuge, welche sich in unmittelbarer Nähe der einen Stelle befand, war eine Spur Arsen nachzuweisen. Das Holz, sowie der Schmutz von anderen Stellen des Fussbodens, welche nicht mit den erbrochenen Massen in Berührung gekommen waren, enthielten keine nachweisbare Menge von Arsen.

treten von Arsenwasserstoffgas hindern, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in dem Auszuge meistens eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhaltes stattfindet und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Zusatz von Weingeist, wie es vorgeschlagen wurde, ist mit Sicherheit nicht zu rechnen. Ueberdies soll Wasserstoffgas, das sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin organische Substanzen enthalten sind, braune Flecken auf Porzellan geben können.

Später empfahl man zur Bildung von Arsenflecken und Arsen spiegeln die Flüssigkeit zu benutzen, welche durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten wird, nämlich diese in das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Auch hierbei darf, begreiflich, nur die Untersuchung auf Arsen gefordert sein, auch hier können Körper vorhanden sein, welche die Bildung von Arsenwasserstoffgas hemmen, und dass die grosse Menge von Salzsäure, welche sich in dieser Flüssigkeit befindet, sehr lästig und störend sein muss, ergibt sich aus Früherem.

Ausser den angeführten Gründen, welche gegen die unmittelbare Verwendung des Säureauszuges aus den zu untersuchenden Substanzen und der mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Flüssigkeit zur Bildung von Arsen spiegeln und Arsenflecken sprechen, rieth aber noch ein anderer Grund von deren Benutzung ab. Nicht lange nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten nämlich Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass es auch ein dem Arsenwasserstoffgas entsprechendes Antimonwasserstoffgas giebt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, wie das Arsenwasserstoffgas. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparates, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thompson erschien natürlich das Verfahren von Marsh (Berzelius-Marsh) in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmaassten Vergiftung Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt. Sollte daher das Verfahren nicht ganz verworfen werden, so mussten Mittel gefunden werden, die nach demselben erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen,

oder es musste ein Weg gefunden werden, das Antimon auszuschliessen. In der That wurden nun unterscheidende Kennzeichen der Arsenspiegel und der Arsenflecken und der Antimonspiegel und Antimonflecken viele und so sichere gefunden, dass eine Verwechslung des Antimons mit Arsen nicht mehr denkbar war. Sie sind überflüssig geworden durch den von Meyer ermittelten Weg, das Antimon als antimonsaures Natrium vollständig zu beseitigen (S. 182). Er ist eine der wichtigsten Errungenschaften der gerichtlichen Chemie; er kann unter allen Umständen betreten werden; es ist kein Grund vorhanden, ihn nicht einzuschlagen; es ist stets möglich und stets zweckmässig, eine von Antimon freie Flüssigkeit in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen; eine Verwechslung der Spiegel und Flecken des Arsens mit den Spiegeln und Flecken des Antimons kann daher bei der Untersuchung auf Arsen nicht mehr vorkommen ¹⁾).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren Berzelius - Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben, und der Richter fordert diese Constatirung. Dass in dem Folgenden, dem charakteristischen Verhalten des Arsenspiegels und der Arsenflecken die charakteristischen, unterscheidenden Eigenschaften und das charakteristische, unterscheidende Verhalten des Antimonspiegels und der Antimonflecken hinzugefügt sind, ungeachtet gesagt wurde, es könne bei der Untersuchung auf Arsen eine Verwechslung der Spiegel und Flecken dieses Metalles mit den Spiegeln und Flecken des Antimons nicht mehr vorkommen, weil man das Antimon ausschliesse, hat darin seinen Grund, dass man bei einer Vergiftung mit Antimonpräparaten, wenn Antimon gefunden ist, Antimonspiegel und Antimonflecken erzeugen kann, um das Vorhandensein dieses Metalles zu constatiren (siehe Nachweisung des Antimons).

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist stark glänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweise zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden, glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der

¹⁾ Vergl. meine Angaben oben S. 183, Anm. 1. Uebrigens hat bereits vor Jahren Kubel bei einem Versuche, wo Schwefelantimon nach dem Verfahren von Meyer behandelt und die vom antimonsauren Natrium abfiltrirte Flüssigkeit, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche des Apparates gebracht wurde, keinen Anflug von Antimon in der Reductionsröhre erhalten. — Berzelius hatte früher schon empfohlen, das rohe Schwefelarsen, behufs der Zerstörung der organischen Substanzen, mit Salpetersäure-Salz zu schmelzen; aber er liess Kalisalpeter nehmen, weil damals die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums noch nicht bekannt war.

Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird als das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht fortreiben, und es entweicht dabei viel Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulichweiss, und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwicklung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres; er schmilzt nämlich zu kleinen, glänzenden, wenigstens mit der Loupe erkennbaren Kügelchen, was bei dem Arsenspiegel nicht der Fall ist (Wöhler).

Die Flecken, welche das arsenwasserstoffgashaltige Wasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. Nur bei sehr bedeutendem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoffgas gleichen sie den Antimonflecken. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sogleich aufgelöst — auf die Antimonflecken wirkt die Lösung nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungsmittel, auf welches zuerst Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums darf kein freies Chlor enthalten, sie darf nicht nach Chlor riechen, nur nach unterchloriger Säure¹⁾. Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glas-

¹⁾ Man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlen-saurem Natrium, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlen-saurem Natrium, oder man fällt einen klaren, wässerigen Auszug aus Chlor-

stabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fließen. Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein, und es verschwindet dann dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Wackenroder¹⁾).

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenfleckchen einen Tropfen Schwefelammonium, und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonfleckchen, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. — Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während das Schwefelantimon sehr leicht gelöst wird. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Betupft man einen Arsenfleckchen mit Salpetersäure von 1,26 bis 1,30 specifischem Gewicht, so entsteht eine Lösung von arseniger Säure. In dieser bringt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber²⁾ oder eine Lösung von salpetersaurem Silber, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor. — Ein Antimonfleckchen verschwindet beim Betupfen mit der Salpetersäure ebenfalls, es entsteht eine Lösung oder eine von Antimonoxyd weisslich trübe Flüssigkeit, in welcher Silberlösung keine Reaction hervorbringt. — Der Versuch erfordert eine feine Hand. Die Salpetersäure wird mittelst eines dünnen Glasstabes auf einen möglichst starken Flecken gebracht und darauf ausgebreitet. Sollte nach einigen Minuten der Flecken nicht verschwunden sein, so setzt man noch ein wenig Säure zu. Gelindes Erwärmen des Schälchens, unter der Stelle, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, beschleunigt das Verschwinden. Sind dunkle Theilchen nicht mehr vorhanden, so setzt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen der Silberlösung hinzu. War der Flecken ein Arsenfleckchen, so entsteht der gelbe Niederschlag entweder sogleich oder nach dem Zugeben einer

kalk mittelst einer Lösung von Soda und filtrirt von dem abgeschiedenen kohlensauren Calcium ab.

¹⁾ Pharm. Centralbl. 1852, S. 406.

²⁾ Eine Lösung von salpetersaurem Silber, zu welcher man genau soviel (nicht mehr!) Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages erforderlich ist.

Spur von Ammoniak. Man bringt hierzu die verdünnte Ammoniakflüssigkeit mit dem Glasstäbchen an den Rand des Tropfens und lässt sie in diesen fließen. Der gelbe Niederschlag kommt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zum Vorschein, und es lässt sich mit dem Glasstäbchen soviel in den Tropfen einrühren, als eben nöthig ist. Noch besser ist es, einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab über den Tropfen zu halten, so dass nur der Dunst der Ammoniakflüssigkeit auf den Tropfen wirkt. — Erwärmt man, wie angegeben, das Schälchen unterhalb der Stelle, wo der Flecken durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht ist, und bläst man auf die Stelle, so verdampft die Säure ohne zu kochen, und es bleibt ein weisser Anflug zurück, mag der Flecken ein Arsenfleck oder ein Antimonfleck sein. Im ersten Falle ist der Anflug arsenige Säure, resp. Arsensäure; bringt man einen Tropfen salpetersauren Silber-Ammoniak auf die Stelle, so entsteht der bekannte gelbe oder braunrothe Niederschlag. Im anderen Falle ist der Anflug Antimonoxyd; ein Tropfen salpetersaures Silber-Ammoniak erzeugt auf der noch warmen Stelle einen dunkelschwarzen Flecken von Silberoxydul. Das Antimonoxyd oxydirt sich nämlich höher auf Kosten des Sauerstoffs des Silbersalzes (Bunsen, welcher Salpetersäure von 1,42 nehmen lässt). — Wird auf die Stelle des Schälchens, wo ein Arsenfleck durch Salpetersäure bei nicht hoher Temperatur oxydirt worden ist, ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so entsteht eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, während, wenn der Flecken ein Antimonfleck war, eine orangefarbene Fällung von Schwefelantimon auftritt.

Haben sich durch die vorstehenden Versuche die Flecken auf dem Porzellanschälchen als Arsenflecken zu erkennen gegeben, so sind begreiflich auch die Spiegel in den Reductionsröhren unzweifelhaft Arsenspiegel. Ungeachtet dieser Gewissheit muss doch mindestens ein einziger, aber höchst wichtiger Versuch mit einem Spiegel angestellt werden. Es giebt nämlich für Arsen kaum etwas, was mehr charakteristisch wäre, als der Geruch, den dasselbe beim Verflüchtigen in der Luft verbreitet; diesen Geruch auftreten zu lassen, dazu eignet sich am besten ein Spiegel in dem engeren Theile der Reductionsröhre. Man ritzt die Reductionsröhre hinter der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, also in dem ausgezogenen Theile, vorsichtig mit einer flachen, scharfen Feile, oder mit einem Diamant, und bricht sie vorsichtig durch. Dann bringt man die äusserste offene Spitze des Endes der Röhre, wo der Spiegel liegt, in eine sehr kleine Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die Flamme färbt sich einen Augenblick bläulichweiss, und man nimmt den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch deutlich wahr, wenn man die erhitzte Stelle der Röhre rasch unter die Nase bringt. Stellt man den Versuch vorsichtig an, so geht bei demselben nur ein kleiner Theil des Spiegels verloren. Es ist dies,

wie man sieht, derselbe Versuch, welcher mit dem aus einem Körnchen weissen Arseniks erhaltenen Spiegel angestellt wird (S. 157).

Sind keine Flecken auf Porzellan erhalten worden, war es nur möglich, in zwei Reductionsröhren oder in einer zweimal verengerten Reductionsröhre kleine Spiegel zu erhalten, oder hat man gar nur Anflüge bekommen, so ist der vorstehend beschriebene Versuch von noch grösserer Bedeutung, denn es kann dann der einzige Versuch sein, durch welchen sich die Ablagerung mit Sicherheit als Arsen erkennen lässt; er muss jedenfalls angestellt werden. In Rücksicht auf diesen Versuch habe ich schon oben S. 192 gesagt, dass man bei dem Reductionsversuche, in unserem Apparate, wenn sich auch nur sehr geringe Spuren von Arsen zeigten, doch suchen müsse, zwei Anflüge zu bekommen. Selbstverständlich darf man einen zweiten Anflug nicht eher bilden, als bis der erste Anflug hinreichend deutlich und charakteristisch entstanden ist. Der leiseste Anflug giebt den Arsengeruch, wenn man mit Umsicht und Vorsicht verfährt. Ist nur ein einziger Anflug vorhanden, so theilt man denselben, indem man die Reductionsröhre nicht hinter dem Anfluge ritzt und abbricht, sondern an einer Stelle, auf welcher sich Anflug befindet. Der eine, kleinere Theil kann dann zu dem Versuche dienen, der andere Theil zu den Acten kommen. Es ist möglich gewesen, von einem solchen Theile des Anfluges aus $\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure, den Arsengeruch noch deutlich wahrzunehmen. Auch beim Vorhandensein eines Spiegels ist natürlich durch Theilung ein für den Versuch ausreichendes Stück leicht zu erhalten.

Sind die Spiegel hinreichend stark genug, so lassen sich damit auch mehrere von den Versuchen anstellen, welche zur Erkennung der Arsenflecken oben angeführt wurden, so z. B. die Prüfung mit salpetersaurem Silber oder salpetersaurem Silber-Ammoniak. Um die Lösung in Salpetersäure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen der Säure auf ein Porzellanschälchen und hält die Reductionsröhre mit dem offenen engen Ende, wo sich der Spiegel befindet, in den Tropfen. Durch Capillarität wird meistens schon eine hinreichende Menge der Säure aufgesogen, wenn nicht, so hilft man saugend mit dem Munde nach. Der Spiegel löst sich, wenn die Säure hinreichend stark ist; durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung auf das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann die Röhre auch noch ausgespült werden. Die Prüfung mit Silberlösung wird nun so ausgeführt, wie es S. 158 gelehrt wurde.

Die Prüfung einer Salpetersäure-Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ist, wo möglich, ebenfalls auszuführen, und sehr leicht lässt sich auch die Prüfung der Spiegel mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bewerkstelligen; man saugt einen Tropfen davon in die Röhre (S. 202).

Hat man Flecken auf Porzellan erhalten, hinreichend stark für alle wichtigen Versuche, und hat man die Versuche mit Erfolg an-

gestellt, so steht dann begreiflich auch nichts entgegen, die Versuche mit den zugleich erhaltenen Spiegeln zu wiederholen.

Nach der Prüfung der Flecken und Spiegel wird nun zur Prüfung der Silberlösung geschritten, in welche man das aus unserem Apparate entweichende Gas geleitet hat, nachdem Flecken und Spiegel gebildet worden sind (S. 192). Wie gesagt, bringen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, beide, in der Lösung von salpetersaurem Silber einen dunkeln Niederschlag hervor (S. 200). So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Bei Einwirkung des Silbersalzes auf den Arsenwasserstoff wird sowohl der Wasserstoff desselben als auch das Arsen oxydirt, es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure, neben dem Ueberschusse an Silbersalz und freier Salpetersäure. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber oder in Verbindung mit diesem, als Antimon-silber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon.

Ist daher in der Silberlösung ein dunkler Niederschlag entstanden, so filtrirt man diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber), so ist dadurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben, auf einmal, vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlages, und durch vorsichtiges und allmähliches Vermengen der oberen Schicht mit der unteren kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. — Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber bekommen, so kann man das Silber aus der Flüssigkeit durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen und das Schwefelarsen zu Reductionsversuchen verwenden. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Ist in der von dem dunklen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kein Arsen gefunden worden, muss der Niederschlag also durch Antimonwasserstoff hervorgebracht sein, so lässt sich in demselben das Antimon sehr leicht nachweisen. Er giebt nämlich das Antimon sehr leicht an eine siedende Lösung von Weinsäure ab, und in dieser Lösung

entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser (starkes) ein orangefarbener Niederschlag (Hofmann).

Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte deshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran, dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten. Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Durch die im Vorstehenden ausführlich beschriebenen Versuche zur Erkennung des Arsens wird es unzweifelhaft erwiesen, ob Flecken und Spiegel von Arsen herrühren, ob überhaupt Arsen in der untersuchten Substanz vorhanden war, und wird namentlich auch eine Verwechslung von Arsen mit Antimon unmöglich. Alle die übrigen, in grosser Zahl vorgeschlagenen prüfenden Versuche haben keinen Vorzug vor diesen; einige stehen diesen sogar nach, weil sie weniger untrügerisch sind. Die folgenden mögen hier eine Stelle finden.

Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen, und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen, auf welchem man Flecken hat entstehen lassen, so verschwinden die Flecken, wenn sie Arsenflecken sind, sehr bald, aber nur äusserst langsam, wenn sie Antimonflecken sind (Cottreaux). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen dann feuchtes Lackmuspapier stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man einige Körnchen Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe ein Porzellanschälchen mit Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Färbung verschwindet durch das Aussetzen an die Luft, rascher beim Anhauchen. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens durch Anhauchen verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, so kommen von neuem gelbe Flecken zum Vorschein, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwinden. Die Flecken von Antimonjodid, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an (verschwinden, J. O.), die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orange-

rothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos, und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es eben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf; Antimonflecken werden binnen 3 bis 4 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kalium löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Nitroprussidkalium löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Hat man noch einen Spiegel zur Verfügung, so kann damit der folgende Versuch angestellt werden. Man setzt die Reductionsröhre, in welcher sich der Metallspiegel befindet, mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe gegen die Richtung des Gasstromes erhitzt. Es entsteht gelbes Schwefelarsen, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orange-farbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstromen ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstromen völlig unverändert, da Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf dasselbe ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius).

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von R. Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen, als aus arsensaurem Natrium, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlen-saurem Natrium schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat erhält¹⁾. Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium); bei der Reduction des Arsensäuresalzes entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kalium.

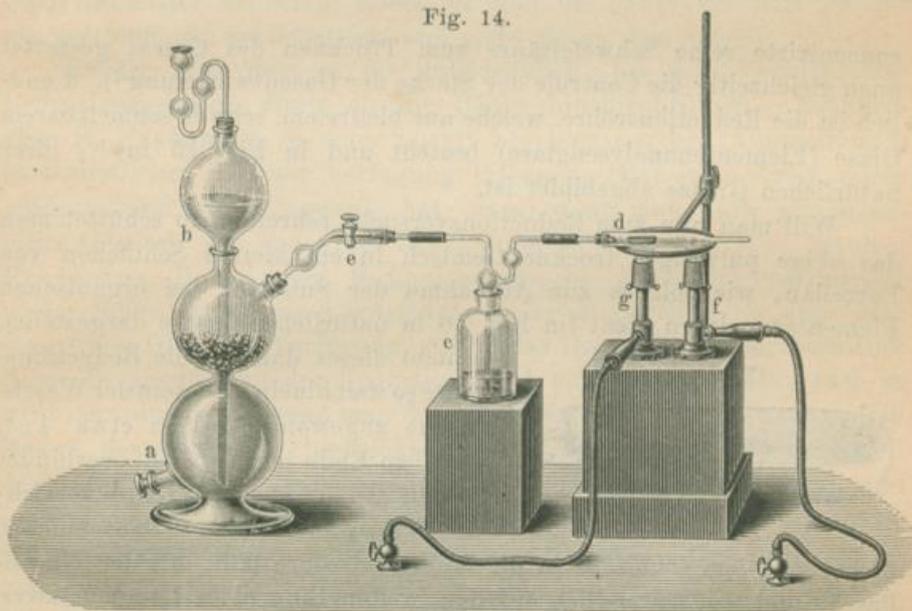
Man erhitzt die Flüssigkeit, welche bei Anwendung des Reductionsverfahrens von Berzelius-Marsh in den Gasentwickelungsapparat gebracht wird, also die Flüssigkeit β , mit concentrirter wässriger

¹⁾ Es wird überhaupt das Arsen durch Cyankalium und kohlen-saures Natrium aus allen Arsensäuresalzen, auch allen Arsenigsäuresalzen reducirt, und es wird das Arsen als Sublimat erhalten, wenn aus den Salzen die Metalle entweder nicht zugleich reducirt werden, oder aber, wenn die Salze zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen vollständig oder theilweise entlassen. Für unseren Zweck ist dies ohne Belang.

schwefliger Säure, um die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren (S. 179), verjagt die überschüssige schweflige Säure vollständig und leitet dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es fällt gelbes Schwefelarsen (Tersulfid: As_2S_3) nieder, natürlich frei von anderen Schwefelmetallen und auch frei von organischen Substanzen. Man sammelt es auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es noch feucht, auf dem Filter, durch Aufgiessen von Ammoniakflüssigkeit, lässt die Lösung in ein Porzellanschälchen fließen und verdampft sie zur Trockne, wo das Schwefelarsen zurückbleibt. Man braucht nur das Schälchen tarirt zu haben, um mit Leichtigkeit das Gewicht des Schwefelarsens bestimmen zu können.

Man dampft hierauf über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Be-

Fig. 14.



feuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen¹⁾, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt so viel (nicht mehr) zerriebenes, reines, wasserfreies kohlensaures Natrium hinzu, dass die Masse alkalisch ist, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen.

Die Masse vermischt man nun mittelst eines Achatpistills oder eines glatten, abgerundeten, dicken Glasstabes mit dem mehrfachen

¹⁾ Wenn in dem Gemisch noch eine Spur von Salpetersäure oder von einem Nitrate zurückbleibt, so kann beim Erhitzen mit Cyankalium leicht eine Explosion eintreten. Mir ist bei sorgfältigem Arbeiten nie Derartiges vorgekommen.

Volumen eines fein zerriebenen, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlen-saurem Natrium und 1 Thl. Cyankalium.

Den Reductionsapparat zeigt Fig. 14 (a. v. S.). *ab* ist der bekannte, von Kipp construirte, constante, sich selbst regulirende Gasentwicklungsapparat, der auf demselben Princip beruht, wie der auf S. 22 abgebildete Apparat und mit etwa haselnussgrossen Stücken von weissem Marmor und reiner verdünnter Salzsäure zur Kohlensäureentwicklung beschickt wird¹⁾. *c* ist eine Drechsel'sche Gaswaschflasche; sie ist in der aus der Zeichnung sich ergebenden Weise mit dem Kohlensäureentwicklungsapparate verbunden und enthält etwas

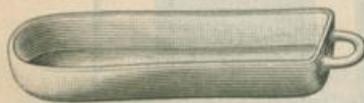
Fig. 15.



concentrirte reine Schwefelsäure zum Trocknen des Gases, gestattet auch gleichzeitig die Controle der Stärke der Gasentwicklung²⁾. *d* endlich ist die Reductionsröhre, welche aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (Elementenanalysenglase) besteht und in Fig. 15 in $\frac{1}{2}$ ihrer natürlichen Grösse abgebildet ist.

Will man nun zum Reductionsversuche schreiten, so schüttet man das obige pulverige, trockne Gemisch in ein kleines Schiffchen von Porzellan, wie solches zur Aufnahme der Substanz bei organischen Elementaranalysen dient (in Fig. 16 in natürlicher Grösse dargestellt),

Fig. 16.



schiebt dieses dann in die Reductionsröhre so weit hinein, dass sein der Waschflasche zugewandtes Ende etwa 4 cm von dem Ende jener absteht, verbindet hierauf die so beschickte Röhre vorsichtig,

so dass aus dem Porzellanschiffchen nichts von dem Gemische in die Reductionsröhre fällt, mit der Waschflasche und legt sie endlich auf den breiten Ring eines Lampenstativs, wie sich aus der Zeichnung ohne weitere Erläuterung ergibt. Nun öffnet man den Hahn *e* des Kipp'schen Apparates, so dass ein mässiger Strom Kohlensäure entweicht, entwässert in diesem das Gemenge im Schiffchen auf das Sorgfältigste und treibt jede dabei sich zeigende Spur von Feuchtigkeit aus der Röhre heraus. Man erwärmt dazu die Röhre gelinde in ihrer ganzen Länge, indem man mit der Flamme einer einfachen Spirituslampe oder einer kleinen Gasflamme

¹⁾ Dass man sich statt des Kipp'schen Apparates auch des in Fig. 2 abgebildeten Apparates oder einer einfachen Gasentwicklungsflasche mit Trichterröhre und Ableitungsröhre bedienen kann, liegt auf der Hand.

²⁾ Statt dieser Gaswaschflasche kann selbstverständlich auch eine Woulf'sche oder eine einfache Kochflasche benutzt werden.

hin und her geht. Ist jeder Hauch von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangsamt man durch Drehen des Hahnes den Gasstrom so, dass die einzelnen Gasblasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, und erhitzt nun zunächst die Stelle der Röhre nahe vor der Wölbung mittelst der breiten Flamme eines Maste'schen Brenners *f* (oder einer Argand'schen Spirituslampe) bis zur Rothgluth und dann erst mittelst eines gleichen Brenners *g* den Theil der Röhre, wo sich das Gemisch befindet, allmählich gegen die Richtung des Gasstromes fortschreitend, bis dasselbe zum Schmelzen kommt, wobei man sorgfältigst darauf achtet, dass kein Verspritzen der Reductionsmischung stattfindet ¹⁾. Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre, oder in der Wölbung, als glänzender Spiegel an. Wenn der Spiegel an Intensität nicht mehr zunimmt, so ist der Versuch als beendet anzusehen. Nach beendeter Reduction schneidet man die Röhre vor dem Spiegel ab, verstopft sie, versiegelt sie und giebt sie zu den Acten.

Früher hielt man es für unbedenklich, bei dem Versuche das Reductionsgemisch direct in die Röhre hineinzubringen. Nachdem aber H. Fresenius in einer höchst beachtenswerthen Abhandlung ²⁾ in sämmtlichen ihm zur Verfügung stehenden Glassorten Arsen nachgewiesen und zugleich gezeigt hat, dass, wenn man darin ein arsenfreies Gemisch von Soda und Cyankalium so erhitzt, wie es bei dem Fresenius-Babo'schen Reductionsversuche geschieht, regelmässig in der Röhre Arsenspiegel entstehen, ist es unerlässlich, so lange kein arsenfreies Glas zur Verfügung steht, das Gemisch vor der unmittelbaren Berührung mit der Reductionsröhre zu bewahren. Aber auch so wird man nur dann, wenn man das Schiffchen nicht mit einer zu grossen Menge des Gemisches beschickt, dieses recht vorsichtig austrocknet und nicht über die Gebühr erhitzt, um jedes Verspritzen desselben und so locale Aufschliessung des Glases zu vermeiden, ein völlig zuverlässiges, unantastbares Resultat erwarten dürfen ³⁾. Das Erhitzen der

¹⁾ Da die alkalische Schmelze die Glasur des Porzellanschiffchens stark angreift und dann in den Scherben eindringt, so muss man zu dem Versuche jedesmal ein neues Schiffchen, mit völlig unversehrter Glasur benutzen.

²⁾ „Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen“, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XXII, S. 397.

³⁾ Auch ich habe mich bislang vergeblich bemüht, ein arsen- und bleifreies, schwer schmelzbares Glas zu erhalten. Alle von mir untersuchten Sorten (die eine davon enthielt sogar 0,4 Proc. Arsen!!) gaben, wenn das Reductionsgemisch darin erhitzt wurde, mehr oder weniger starke Arsenspiegel; ja schon wenn das Glas in fein gepulvertem Zustande im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, traten Spiegel auf, übereinstimmend mit den Wahrnehmungen von H. Fresenius. Die Bräunung, die in der Regel bei dem Marsh'schen Versuche entsteht an der Stelle, wo die Röhre von der Flamme getroffen wird, wenn auch kein arsenwasserstoffhaltiges Gas hindurchstreicht, ist W. Fresenius geneigt, für Arsen zu halten. Ich halte diese Annahme in Anbetracht dessen, dass dieser Spiegel (wenn ich die anscheinend durch das ganze Glas gehende Bräunung so bezeichnen darf) sich nicht verflüchtigen lässt, für un-

Röhre an zwei Stellen, in angegebener Weise, ist durchaus erforderlich, wenn nicht ein namhafter Theil des reducirten Arsens sich in dem Gasstrome verflüchtigen soll. Erhitzt man nämlich auch den nahe der Wölbung gelegenen Theil der Röhre zum Glühen durch eine recht breite Flamme, so werden die in dem Gasstrome etwa vorhandenen, durch Abkühlung entstandenen, suspendirten Arsentheilchen, die sonst aus der Glasröhre fortgeführt würden, wieder in expandirten Arsendampf verwandelt, und es schlägt sich aus diesem, indem er mit der kalten Glaswandung in Berührung kommt, das Arsen nieder. Von Bedeutung ist endlich, dass man mit dem Erhitzen des Reductions-gemisches erst dann beginnt, wenn bereits eine kleine Strecke der Röhre vor demselben zum Glühen erhitzt wurde, weil sonst leicht auch ein Anflug in der Röhre vor dem Gemenge entsteht¹⁾.

Soll das Schwefelarsen unmittelbar, ohne es mit Salpetersäure oxydirt zu haben, zu dem Reductionsversuche verwandt werden, wie es ursprünglich vorgeschlagen wurde, so wird dasselbe mit etwa dem Zehnfachen des Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlen-saurem Natrium und 1 Thl. Cyankalium gemischt, und dann wird mit dem Gemische genau so verfahren, wie es eben beschrieben. Die unmittelbare Verwendung des Schwefelarsens ist indess nicht so empfehlenswerth. Wie nämlich H. Rose gefunden hat, wird bei dem Schmelzen

wahrscheinlich, glaube vielmehr, dass hier reducirtes Silicium aus dem Glase (vielleicht auch aus Siliciumwasserstoff, welcher sich aus dem Zink, bei einem Siliciumgehalte desselben, entwickeln kann) vorliegt. Eine Verwechslung des in Rede stehenden Anfluges mit dem aus Arsenwasserstoff sich bildenden erscheint mir unmöglich, da letzterer stets hinter der erhitzten Stelle erscheint und sich auch mit Leichtigkeit im Wasserstoffstrome weiter treiben lässt.

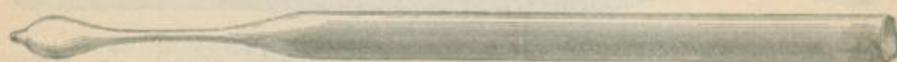
Der Arsengehalt der angewandten Glasapparate muss begreiflich auch bei den vorbereitenden Operationen, die bei Untersuchungen auf Arsen vorkommen, berücksichtigt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, unter Umständen die allergrössten Irrthümer zu begehen. Namentlich ist das Erhitzen von alkalischen Flüssigkeiten in Glasgefässen zu vermeiden, da nach den Versuchen von W. Fresenius auch dabei die Möglichkeit einer Aufnahme von Arsen aus dem Glase nicht ausgeschlossen ist. Glücklicher Weise ist jedoch nach anderen Versuchen desselben Chemikers eine solche bei sauren Flüssigkeiten „kaum zu befürchten“. Nur beim Erhitzen mit sehr starker Salzsäure soll aus gewöhnlichem Natronglas Arsen aufgenommen werden können, nicht aber aus dem widerstandsfähigeren böhmischen Kaliglas. Mit diesen Ermittlungen stimmen im Wesentlichen die neuern sich auf den Gegenstand beziehenden überein (vergl. J. Marshall und Ch. Pott: Ueber den Arsengehalt des Glases und der Alkalien; Zeitschr. f. analyt. Chem., 1889, S. 613). Diese fanden in allen Glassorten, eine ausgenommen, Arsen (0,095 bis 0,446 Proc.), wie in allen Sorten Aetznatron, nicht aber in den von ihnen geprüften Sorten Aetzkali. Bei längerem Aufbewahren von arsenfreier Kali- oder Natronlauge in arsenhaltigen Glasgefässen wurde aus diesen Arsen aufgenommen. Starke Schwefelsäure und Salzsäure nahmen selbst bei sehr langer Berührung mit arsenhaltigem Glase bei gewöhnlicher Temperatur kein Arsen auf, ebenso Lösungen von Ammoniak, Kaliumchlorat, Salpeter und Chlorbaryum.

¹⁾ Vergleiche in dieser Beziehung die Abhandlung von W. Fresenius: „Ueber die richtige Ausführung und Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens“ in Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XX, S. 522.

des Schwefelarsens, As_2S_3 , mit Cyankalium, nicht alles Arsen im reducirten Zustande erhalten, sondern es entsteht zugleich ein Sulfosalz, auf welches das Cyankalium nicht einwirkt, und ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemischt, so findet gar keine Reduction statt. Das zur Reduction nach dem Verfahren von Fresenius und Babo bestimmte Schwefelarsen muss deshalb frei sein von beigemischttem Schwefel, darf z. B. nicht aus einer Lösung gefällt sein, welche das Arsen als Arsensäure enthält. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, durchaus vorzunehmen.

Das Verfahren Fresenius-Babo datirt aus der Zeit, wo man das Antimon nicht zu beseitigen, wenigstens nicht mit aller Sicherheit vollständig zu beseitigen wusste. Zu jener Zeit war es als ein grosser Vorzug dieses Reductionsverfahrens zu betrachten, dass nach demselben ein Antimonspiegel nicht erhalten wird, wenn auch die Reduktionsmasse nicht frei ist von Antimonverbindungen. Allerdings wird

Fig. 17.



das Antimon ebenfalls reducirt, aber das reducirte Metall verflüchtigt sich nicht und hält nicht das Arsen zurück. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht. Sind Antimon und Zinn vorhanden, so finden sie sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Rückstandes aus der Reduktionsröhre. Dieser Vorzug des Verfahrens hat jetzt die Bedeutung verloren, und in Folge der oben beregten Wahrnehmungen von H. Fresenius ist es unleugbar, zur Zeit, wo kein arsenhaltiges Glas zur Verfügung steht, nicht nur complicirter geworden, sondern bietet auch, in Anbetracht der nie völlig ausgeschlossenen Möglichkeit stellenweiser Aufschliessung des Glases durch das Reduktionsgemisch, den früheren Grad von Sicherheit nicht mehr dar¹⁾.

Die Reduction des Schwefelarsens und des oxydirten Schwefelarsens, der Arsensäure des arsensauren Natriums (S. 209), durch Cyankalium, lässt sich recht gut und einfacher als in dem Apparate von Fresenius und Babo, nach J. Otto, in einer Glasröhre von der in Fig. 17 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung oder arsenhaltige Masse in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls

¹⁾ Enthält das bei dem Fresenius-Babo'schen Versuche verwandte Gemisch viel Arsen, so kann, da die Reduction plötzlich erfolgt, Arsen verloren gehen, nicht so bei der Reduction des Arsens in dem Marsh'schen Apparate, vorausgesetzt, dass man richtig operirt. Hier hat man es ganz in der Hand, wie viel von der arsenhaltigen Flüssigkeit man in den Apparat hineinbringen will.

völlig trocknen, gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlen-saurem Natrium. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht, und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel und Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhaltes und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 18). Ich empfehle, gegen das Ende der Operation, die Hitze mit Hülfe des Löthrohres oder, noch besser, des Glasbläsertisches oder des Gasgebläses zu verstärken, und

Fig. 18.



kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. — Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (S. 209), anstatt mit kohlen-saurem Natrium, mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Calciumsalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt, und aus welchem das Arsen ebenso leicht und vollständig reducirt wird, wie aus arsensaurem Natron.

Man erkennt leicht, was Fresenius und Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft; Spuren des Metalles können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des Apparates, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlen-säuregas vor sich geht. Vielleicht lässt sich der Verlust in jenem Falle gänzlich vermeiden, wenn man dem Gemische eine kleine Menge kohlen-sauren Calciums zusetzt, welches beim Glühen Kohlen-säure ausgiebt¹⁾.

Für den Reductionsversuch in dem Glasröhrchen kann eine geeignete Arsenverbindung auch unmittelbar aus der Flüssigkeit β er-

¹⁾ Fleck stellte fest, dass, während nach der Marsh'schen Probe 0,06 bis 0,08 mg Arsen deutliche Spiegel geben (1 Stunde Versuchsdauer), nach Fresenius-Babo's Methode (nach Otto im Glasröhrchen mit Cyankalium und Soda) zur Hervorrufung gleicher Spiegel die 3,8fache, also im Durchschnitt die annähernd 5fache Menge Arsen (Lösung von Schwefelarsen in Ammoniak) erforderlich ist.

halten werden, und man mag diese Verbindung darstellen, im Fall von der Flüssigkeit noch übrig ist, nachdem durch das Verfahren Berzelius-Marsh Arsen gefunden wurde. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, macht sie durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und setzt hierauf Magnesiaflüssigkeit zu (S. 19, Anm. 2). Es scheidet sich, eventuell bei längerem Stehen, arsensaures Ammon-Magnesium körnig krystallinisch aus. Dasselbe im Porzellantiegel vorsichtig, allmählich erhitzt, bis zur Entfernung des Ammoniaks und Wassers, hinterlässt pyroarsensaures Magnesium, welches mit Cyankalium geschmolzen einen ausgezeichneten Arsenspiegel liefert.

Der Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium wird nicht auf einem Filter gesammelt; man lässt ihn in einem spitz zugehenden Glase entstehen, sich ablagern, saugt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser in dem Glase aus. Die an der Glaswand haftenden Theilchen werden mit einem Federbarte abgerieben und zum Niedersinken gebracht. Schliesslich wird die trübe Flüssigkeit in den Tiegel gebracht, eingetrocknet, der Rückstand erhitzt. Die kleinste Menge Niederschlag lässt sich so sammeln und frei von organischer Substanz (Papierfasern) erhalten.

Nachweisung von Antimon und Zinn. — Die beiden Metalle sind, wie wir wissen, in dem Rückstand α zu suchen, dem Rückstande, welcher eventuell bleibt, wenn man nach Meyer's Verfahren den Rückstand B mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natrium schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (S. 183¹). Er besteht eventuell aus pyroantimonsaurem Natrium und Zinnoxid und befindet sich auf einem kleinen Filter, da er durch ein solches von der arsenhaltigen, nämlich arsensaures Natrium enthaltenden Lösung (β) getrennt wurde.

Das sorgfältig ausgewaschene Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel unter Zutritt der Luft allmählich so stark erhitzt, dass das Papier vollständig verbrennt. Das antimonsaure Natrium und Zinnoxid bleiben, gemengt mit der Spur Asche des Filters, zurück. Man giebt dann Cyankalium in kleinen Stücken in den Tiegel und erhitzt ihn bis zum Schmelzen dieses Salzes und bis zum anfangenden Glühen. Es erfolgt resp. die Reduction des Antimons aus dem antimonsauren Natrium und des Zinns aus dem Zinnoxid mit grosser Leichtigkeit. Die Schmelze färbt sich dabei dunkel und, wenn nicht zu kleine Mengen von Zinn vorhanden sind, werden grössere glänzende Metallkugeln sichtbar²).

¹) Man erinnere sich, dass der Rückstand α auch Spuren von Kupferoxyd enthalten kann (S. 184, Anm. 3).

²) Aus etwa vorhandenem Kupferoxyd wird das Kupfer als rothes Metall reducirt.

Nach dem Erkalten weicht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser auf, das festsitzende Metall zuletzt mit einem spitzen Messer vorsichtig ablösend, und spült ihn in ein Schälchen, worin sich das Metall leicht und vollständig ablagert, abgewaschen, getrocknet, auch gewogen werden kann. Die abgehenden Flüssigkeiten vereinigt man, wie immer in solchen Fällen, in einem Glase, damit keine Spur des Metalles verloren geht.

Man übergiesst nun das Metall in dem Schälchen oder in einem Digerirfläschchen mit ein wenig Salzsäure und erwärmt. Ist es Zinn, so lösen sich die feineren Partikelchen sogleich, und man erhält eine Lösung (von Zinnchlorür), in welcher sich das Vorhandensein von Zinn mit grosser Sicherheit darthun lässt.

Man giesst einige Tropfen der Lösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid; es entsteht eine weisse Fällung (Quecksilberchlorür), welche sich auf vermehrten Zusatz der Zinnlösung grau färbt, in Folge der Reduction von Quecksilber. Die leiseste Spur von Zinn giebt sich auf diese Weise zu erkennen; selbst der graue Anflug, welcher nach dem Aufweichen der Schmelze fest am Tiegel haftet, kann so, nachdem er in ein paar Tropfen Salzsäure gelöst worden, als Zinn erkannt werden. Dass bei sehr kleinen Mengen von Zinn nur die weisse Trübung entsteht, ist klar.

Eine neutrale Goldchloridlösung wird durch die Zinnlösung dunkel gefärbt, durch Reduction von Gold (bei weitem nicht so empfindlich wie die Quecksilberchloridlösung).

Giebt man ein paar Tropfen der Lösung in ein Probirglas, und fügt man Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag von Einfach-Schwefelzinn; erhitzt man aber die Lösung vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit ein paar Tropfen Salpetersäure, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, so erhält man dann auf Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Dass die grösseren Zinnkügelchen, unter Wasser in der Achatreibschale gerieben, sich ausplätten lassen und glänzende Flittern geben, versteht sich von selbst.

Ist durch den negativen Erfolg der angegebenen Versuche die Abwesenheit von Zinn dargethan, so erwärmt man das Metall, das dann Antimon sein muss, in dem Schälchen mit Salzsäure, unter Hinzufügung von einigen Tropfen Salpetersäure. Es löst sich unter lebhafter Reaction zu einer Lösung von Antimonchlorür oder Antimonchlorid¹⁾.

¹⁾ Ist Kupfer vorhanden, so wird dieses ebenfalls als Chlorid gelöst. Die Lösung ist dann grün. Für den Fall, dass Kupfer und Antimon vorliegen, behandelt man die Metalle mit concentrirter Salpetersäure, verdampft den Ueberschuss derselben und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung enthält salpetersaures Kupfer. Das ungelöst Bleibende enthält das Antimon als Antimonoxyd resp. Anti-

Man verjagt die überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme und verdünnt den Rückstand mit Wasser. War die Menge des Metalls nicht zu gering, so zeigt sich eine weisse Trübung durch Ausscheidung von basischem Antimonchlorür (Algarothpulver) oder Pyroantimon-säure. Salzsäure beseitigt diese Trübung, und in der erhaltenen Lösung entsteht dann durch Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon.

Es ist nicht erforderlich, noch mehr Versuche anzustellen. Dass man dergleichen anstellen kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man kann z. B. Antimonwasserstoffgas entwickeln, indem man von der Lösung in den Apparat von Berzelius-Marsh bringt¹⁾, um Antimonspiegel und Antimonflecken zu erzeugen. Wie diese zu prüfen, ist S. 201 u. f. angegeben. Wird ein Tropfen der Lösung auf Platinblech gebracht und das Platin in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen berührt, so entsteht auf dem Platin ein brauner oder schwarzer Flecken.

Das angegebene Verfahren zur Nachweisung von Zinn und Antimon führt so leicht und sicher zum Ziele, dass das folgende Verfahren nur zum Ueberflusse mitgetheilt werden mag.

Man löst α , auf dem Filter, noch feucht, in Salzsäure, indem man diese Säure, wenig verdünnt und erwärmt, auftröpfelt. Damit man nicht zu viel Säure verbrauche, giesse man das Abgelaufene auf das Filter zurück, wenn auf diesem noch Ungelöstes vorhanden sein sollte. Die Lösung, mit dem Aussüßwasser, wird in einem Schälchen in gelinder Wärme eingedampft, um sie von dem grossen Ueberschusse an Salzsäure zu befreien.

In die eingedampfte, mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit legt man nun, in dem Schälchen, ein Stück von einem Stäbchen reinen Zinks. Antimon sowohl als Zinn werden dadurch metallisch abgeschieden in der Form schwerer schwarzer Flocken oder eines schwarzen Ueberzugs auf dem Zink. Man spült oder schabt nach etwa 12 Stunden diesen Ueberzug ab, nimmt das Zink aus der Flüssigkeit, wäscht die schwarze Fällung durch Aufgiessen von Wasser ab und behandelt sie

monsäure. Es kann durch Behandlung mit Königswasser in eine Lösung von Antimonchlorid übergeführt werden.

¹⁾ Nur dürfen in der zum Trocknen des Wasserstoffgases dienenden Chlorcalciumröhre Kalistückchen nicht enthalten sein, weil, wie Dragendorff zuerst gezeigt hat, festes Aetzkali sehr leicht zersetzend auf Antimonwasserstoffgas einwirkt (s. o. S. 183, Anm. 1). Leitet man Antimonwasserstoffgas über Aetzkali, so überzieht sich dieses mit einer dunklen, metallglänzenden Schicht, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Kalium und Antimon besteht. Man bringe auch nicht zu grosse Mengen antimonhaltiger Flüssigkeit auf einmal in den Marsh'schen Apparat, da sonst viel Antimon sich als solches ausscheidet, nicht in Antimonwasserstoff übergeführt wird. Auch unter günstigsten Bedingungen tritt nur ein Theil des Antimons als Antimonwasserstoff auf. Von 0,003 g in Salzsäure gelösten Antimonoxyds schieden sich bei einem von Reichardt angestellten Versuche 0,001 g metallisches Antimon, neben dem Zink ab.

dann ebenso wie das durch Reduction mit Cyankalium erhaltene Metall, nämlich man digerirt sie erst mit Salzsäure und, was diese ungelöst lässt, mit Salpetersalzsäure. Die Prüfung der Zinnlösung und Antimonlösung ist begreiflich auch wie oben mitgetheilt.

Untersuchung des Rückstandes A. — Dieser enthält, wie wir von S. 180 wissen, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle des Niederschlages N, also resp. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Für die weitere Untersuchung dieser Schwefelmetalle ist es sehr gut, sie nicht auf einem Filter zu haben und sie von den organischen Substanzen zu befreien, die auch ihnen meistens noch anhängen.

Ist man sicher, dass Schwefelquecksilber nicht vorhanden, so giebt man den Rückstand A mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in einen Porzellantiegel und bewerkstelligt in diesem die vollständige Verbrennung des Papiers nach den Regeln der Kunst. Der Tiegel enthält dann die Umwandlungsproducte des Schwefelbleies oder Schwefelkupfers, frei von organischer Substanz, nur gemengt mit der Asche des Papiers, welche die weitere Untersuchung nicht beeinträchtigt (s. u.).

Muss auf Schwefelquecksilber Rücksicht genommen werden, so bringt man den Rückstand mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in ein Schälchen von passender Grösse, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt und setzt nach und nach chloresaures Kalium hinzu, bis das Papier vollständig zerstört ist. Man nimmt also mit dem Rückstande dieselbe Operation vor, welche mit den auf Metallgifte zu untersuchenden Substanzen zuerst vorgenommen wird (S. 159 u. f.). Die Schwefelmetalle werden dabei mit Leichtigkeit oxydirt und ihre Metalle als Schwefelsäuresalze oder Chloride gelöst.

Ist der Zweck erreicht, so dampft man die Flüssigkeit stark ein, um sie von der überschüssigen Säure möglichst zu befreien, dann verdünnt man sie mit Wasser und fällt aus der Flüssigkeit die Metalle als Schwefelmetalle, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei kommt nun die Farbe und Beschaffenheit der Schwefelmetalle, die S. 178 u. 179 angedeutet wurde, deutlicher zum Vorschein. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken bald nieder; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, lagert sich weniger leicht ab, wenn die Fällung kalt ausgeführt wird; die Flüssigkeit bleibt lange braun. Bei heisser Fällung wird das Schwefelkupfer dunkler und dichter; sie ist daher stets zu empfehlen.

Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzenlassen und Decantiren aus. Spitz zugehende Champagnergläser oder diesen ähnliche Gläser (grosse Probirgläser) sind für dies Auswaschen sehr geeignet. Schliesslich spült man den Niederschlag in ein Schälchen und trocknet

ihn an einer warmen Stelle ein. Da eine Gewichtsbestimmung immer erwünscht ist, so tarire man das Schälchen vorher.

Bei Schwefelblei und Schwefelquecksilber gelingt das Sammeln des Niederschlages in angegebener Weise sehr leicht. Das flockige Schwefelkupfer lagert sich nicht fest ab, beim Abgiessen gehen leicht einzelne Flocken desselben weg, aber mit Geduld gelingt es auch bei diesem, das Auswaschen durch Decantiren zu erreichen. Man vereinige aber in jedem Falle sämmtliche abgegossenen Flüssigkeiten in einem grossen Becherglase, um Theilchen von abgeschlammtem Niederschlage noch zu erhalten.

Auch das Sammeln des Niederschlages in einem kleinen Trichter, dessen Röhre mit Asbest oder Glaswolle verstopft ist, hat sich mir recht zweckmässig und empfehlenswerth erwiesen. Man macht aus faserigem, geklopftem Asbest oder Glaswolle einen kleinen Tampon, schiebt diesen lose oben in die Röhre des Trichters und hat dann die erforderliche Vorrichtung. Ein paar Versuche lehren bald, dass der Tampon locker sein muss und nicht fest eingedrückt werden darf, damit das Filtriren gehörig erfolge. Einige Tropfen Wasser, welche man aufgiesst, um den Tampon zu befeuchten, lassen sogleich erkennen, ob derselbe gut beschaffen. Man decantirt die Flüssigkeit von dem zu sammelnden Niederschlage, so weit es angeht, rührt dann den Niederschlag auf und bringt denselben auf den Trichter. Die Filtration erfolgt dann langsam, aber sicher. Der Niederschlag sinkt von selbst in die Spitze, adhärirt am Glase nur wenig, und das Auswaschen gelingt sehr leicht. Der feuchte Niederschlag wird mittelst eines kleinen Platinspatels aus dem Trichter genommen und in ein Porzellanschälchen gebracht, der Rest mit der Spritzflasche abgespült und ebenfalls in das Schälchen gegeben, worin man ihn dann beliebig eintrocknet.

Nachweisung des Quecksilbers, Bleies und Kupfers. — Der auf vorstehende Weise erhaltene, im Schälchen getrocknete Niederschlag wird in dem Schälchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt. Findet keine Einwirkung statt, bleibt der Niederschlag schwarz, so ist er Schwefelquecksilber. Es wird dabei vorausgesetzt, dass er durch sorgfältiges Auswaschen von der chloridhaltigen Flüssigkeit, aus welcher er niedergefallen, vollkommen befreit war, sonst kann Lösung erfolgen. Man giebt nun Salzsäure hinzu, erwärmt und verdampft die entstehende Lösung bis fast zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — es kann beim Zugiessen des Wassers gelbes, basisches, schwefelsaures Quecksilber sich ausscheiden — giebt eine Flüssigkeit, in welcher das Quecksilber mit Leichtigkeit und Sicherheit durch folgende Versuche zu erkennen ist.

Ein Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür (von Zinn in Salzsäure) bringt in einer Probe der Flüssigkeit eine weisse

Trübung oder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, und auf grösseren Zusatz von Zinnchlorür geht die weisse Farbe in Grau über, indem Quecksilber reducirt wird.

Giebt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Kupferblech oder eine Kupfermünze, die mittelst Salpetersäure sorgfältigst gereinigt sind, und berührt man das Kupfer in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen, so wird Quecksilber auf das Kupfer niedergeschlagen, und man erhält, nachdem man den Tropfen durch Fliesspapier weggenommen hat, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit einem Stückchen weichen Holzes (Zündhölzchen) oder dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Vorstehende Reactionen genügen; es müssen schon bedeutende Mengen von Quecksilber vorhanden sein, wenn Kali, Ammoniak, Jodkalium dasselbe anzeigen sollen.

Ist so das Quecksilber erkannt, so giebt man die ganze Menge der Flüssigkeit in eine kleine Digerirflasche und fällt daraus das Quecksilber durch Zinnchlorürlösung, unter Anwendung gelinder Wärme. Den Inhalt des Probirgläschens, von der Prüfung auf Quecksilber mit Zinnchlorür, giesst man dazu. Die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit wird nach erfolgter Reduction vorsichtig abgegossen, das Quecksilber sorgfältig in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gespült, darin abgewaschen, an der Luft oder in gelinder Wärme getrocknet, nachdem man die letzten Tropfen der Flüssigkeit mit Fliesspapier weggesogen hat. Wenn man das in das Schälchen gespülte, höchst fein zertheilte Quecksilber mit ein wenig Salzsäure erwärmt, so gelingt in der Regel die Vereinigung zu grösseren Tröpfchen. Die von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem spitz zugehenden Glase, um jede Spur des Metalles, die abgeschlämmt sein könnte, zu erhalten. Das getrocknete Quecksilber wird in dem Schälchen gewogen. Reibt man dann in dem Schälchen mit einem reinen Finger, so gehen die kleinen Partikelchen des Metalles zu Tröpfchen zusammen, und reibt man den feinen Staub, welcher an dem Finger hängen bleibt, auf reines Kupfer, so wird dies verquecksilbert. Durch Erhitzen einiger Quecksilbertröpfchen in einem Glasrohre lässt sich der charakteristische Anflug von metallischem Quecksilber erkennen, der beim Reiben mit einem Hölzchen zu glänzenden Tröpfchen zusammengeht.

Wurde bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung Quecksilber gefunden, so es ist häufig von weiterem Interesse, zu entscheiden, in welcher Form dasselbe zugegen ist. Die toxikologisch wichtigste Verbindung des Metalles ist der Sublimat, das Quecksilberchlorid. Zur Nachweisung dieses — auch des Quecksilberjodids und Quecksilbercyanids — kann man das Object wiederholt mit Aether ausschütteln (S. 36), von den vereinigten ätherischen Auszügen den Aether abdestilliren und den Rückstand auf Quecksilber prüfen. Der nicht giftige Zinnober ist in Aether, auch Wasser und Salpetersäure, unlöslich. Bei der Frage nach der Verbindungsform, worin das Quecksilber vorhanden ist, muss nun aber berücksichtigt werden,

dass sowohl die Quecksilberoxydul- wie auch die Quecksilberoxydverbindungen bei Berührung mit organischer Substanz, innerhalb wie ausserhalb des Organismus, unschwer Veränderungen erfahren, bei denen z. B. aus nicht giftigem, unlöslichem Calomel bei Gegenwart von Chlornatrium Sublimat entstehen kann, wie andererseits der Sublimat sich so zu zersetzen vermag, dass er nach einiger Zeit als solcher nicht mehr nachweisbar ist. Beim Erwärmen mit organischen Substanzen wird Quecksilberchlorid leicht zu metallischem Quecksilber reducirt, das unter Umständen sich in beachtenswerther Menge verflüchtigt, ein Vorgang, den ich gelegentlich von Uebungsanalysen der Praktikanten meines Laboratoriums bei der Destillation der Objecte zur Prüfung auf Phosphor, Blausäure u. s. w. wiederholt beobachtet habe (vergl. auch Lecco, Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XIX, S. 1175). Man versäume deshalb nicht, das bei der Untersuchung auf Phosphor, Blausäure u. a. m. resultirende Destillat auf Quecksilber und flüchtige Verbindungen desselben (Sublimat) zu prüfen. Nach Polstorff werden auch durch Phosphor sowohl Quecksilberchlorid wie Quecksilberchlorür — beide Salze sollen das Leuchten des Phosphors in dem Mitscherlich'schen Apparate hindern — unter Bildung von flüchtigem metallischem Quecksilber reducirt.

Besteht der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in dem Schälchen gesammelte Niederschlag aus Schwefelblei, so wird derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure entfärbt, und beim Verdampfen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure, bleibt ein weisser Rückstand in dem Schälchen, der, mit Wasser übergossen, schwefelsaures Blei als weisses Pulver zurücklässt. Sollte sich beim Eindampfen eine dunkle Färbung einstellen, die Folge davon, dass dem Schwefelmetalle noch organische Stoffe anhängen, so beseitigt man diese leicht durch Zugeben von einigen Körnchen chlor-saurem Kalium.

Man spült den ganzen Inhalt des Schälchens in ein spitz zugehendes Probirglas, lässt das schwefelsaure Blei sich absetzen und wäscht es einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem grösseren Glase, um jedes Theilchen des Bleisalzes, das etwa abgeschlämmt worden, noch zu gewinnen. Mit Umsicht und Geduld gelingt es so, die ganze Menge des schwefelsauren Bleies ohne Anwendung eines Filters zu sammeln. Das pulverige Salz lagert sich gern auch an den Wänden des Glases ab; durch vorsichtiges Umrühren der Flüssigkeit über dem Bodensatze ist man aber im Stande, den grössten Theil davon zum Niederfallen zu bringen, und was dann an den Wänden bleibt, hängt so fest, dass es beim Abgiessen nicht mitgeht.

In demselben Glase, in welchem sich das schwefelsaure Blei abgelagert hat, kann nun auch die Zersetzung desselben durch kohlen-saures Alkali bewerkstelligt werden. Man übergiesst es mit einer Lösung von saurem kohlen-saurem Natrium oder von kohlen-saurem Ammon, lässt diese, unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes, mehrere Stunden darauf wirken, giesst oder hebt die klare Flüssigkeit ab, er-

setzt sie nochmals durch eine Lösung des kohlensauren Salzes, decantirt diese wiederum nach einiger Zeit und wäscht schliesslich das entstandene kohlensaure Blei einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Auch hier kann man durch Geduld und Umsicht das pulverige Salz fast vollständig als Bodensatz erhalten. Sämmtliche abgegossene Flüssigkeiten vereinigt man ebenfalls in einem Glase, um jede Spur der etwa abgeschlammten trübenden Theilchen noch zu gewinnen.

Man übergiesst nun das kohlensaure Blei in dem Probirgläschen mit etwas Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Es löst sich vollständig zu einer nicht im mindesten trüben Flüssigkeit, in welcher das Blei durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Chromsaures Kalium bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei hervor; — Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich, in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ausscheidet; Schwefelsäure fällt weisses pulveriges schwefelsaures Blei u. s. w.

Soll das Blei quantitativ bestimmt werden, so kann man das in dem Probirgläschen gesammelte schwefelsaure Blei in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, es in diesem gut austrocknen und wägen. Dann weicht man es wieder in Wasser auf und spült es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali in das Probirgläschen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Uebrigens ergibt sich die Menge des Bleies schon aus dem Gewichte des Schwefelbleies (PbS).

Obgleich man bei der Nachweisung des Bleies auf beschriebene Weise das Filtriren recht wohl vermeiden kann, so steht doch nichts entgegen, sowohl das schwefelsaure Blei als auch das kohlensaure Blei auf einem Filter zu sammeln. Wird für das schwefelsaure Blei ein gewogenes Filter genommen, so kann es nach dem Trocknen auf dem Filter gewogen werden. Dann digerirt man es, mit dem Filter, wenn es nicht anders geht, mit der Lösung des kohlensauren Alkalis, wäscht das entstandene kohlensaure Blei, eventuell mit dem Filter, auf einem Filter aus und löst es auf dem Filter durch salpetersäurehaltiges Wasser. Die Bleisalzlösung wird so meistens sehr sauer erhalten, man verjage in diesem Falle die überschüssige Säure durch Eindampfen der Lösung, was natürlich eventuell auch im ersten Falle geschehen muss.

Wenn der im Schälchen gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelkupfer ist, so entsteht bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure eine blaue Kupfersalzlösung und beim Eindampfen bis fast zur Trockne, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Verjagung der Salpetersäure, bleibt ein bläulicher Rückstand. Eintretende dunkle Färbung lässt sich auch hier leicht durch ein wenig chlorsaures Kalium beseitigen. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so resultirt eine Lösung, in welcher das Kupfer durch die bekannten Reagentien sicher angezeigt wird. Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass färbt die Lösung tiefblau; — gelbes Blutlaugensalz bringt

eine braunrothe Färbung oder einen braunrothen Niederschlag hervor; — metallisches Eisen — die Spitze einer starken, gut abgeriebenen Stricknadel oder eines kleinen Messers — verkupfert sich darin.

War das Schwefelkupfer (CuS) gewogen worden, so ergibt sich daraus schon annähernd genug die Menge des Kupfers. Es ist aber begreiflich auch eine nachträgliche quantitative Bestimmung des Metalls möglich. Man macht die angeführten, das Vorhandensein des Kupfers constatirenden Versuche mit einem Antheile der aus dem Schwefelkupfer erhaltenen und gewogenen Kupfersalzlösung, fällt aus der übrigen Lösung schwarzes Kupferhydroxyd durch Natronlauge in der Wärme, indem man zugleich ein wenig Stärkezucker (Traubenzucker, Honig) zugeibt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn, bringt ihn mit dem Filter in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter. Es bleibt Kupferoxyd zurück, das gewogen wird. Oder man nimmt die Fällung mit Natronlauge mit der ganzen Menge der Lösung vor, vor der qualitativen Prüfung, löst das erhaltene und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure und Schwefelsäure, verdampft die Salpetersäure, verdünnt den Rückstand mit Wasser und prüft diese Flüssigkeit. Der Zusatz von Stärkezucker bezweckt die Fällung durch Natronlauge vollständig zu machen; ohne diesen Zusatz bleibt gewöhnlich die über dem ausgeschiedenen Kupferhydroxyde stehende alkalische Flüssigkeit blau, auch wenn man nachträglich noch chlorsaures Kalium zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandt hatte ¹⁾.

Wer es für überflüssig hält, aus der durch Behandeln des Rückstandes A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Lösung die Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abzuscheiden, um sie in angegebener Weise sammeln und behandeln zu können (s. o. S. 218 ²⁾), der verdampft die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefel-

¹⁾ Man denke an die kleine Menge Kupferoxyd, welche eventuell bei Behandlung der Meyer'schen Schmelze mit Wasser ungelöst bleibt (S. 184, Anm. 3). — Es mag hier nachträglich bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer aus Flüssigkeiten, in welchen grosse Mengen organischer Substanzen vorkommen, eine unvollständige ist. Hat man z. B. mit Zucker eingekochte Früchte auf Kupfer zu untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben, wie unten bei der Untersuchung des Rückstandes B gelehrt werden wird, mit Soda und Salpeter zu verpuffen. Man erhält dann je nach der Menge des angewandten Salpeters und der Temperatur eine Schmelze, welche das Kupfer als Oxyd oder Nitrat enthält. Die schwefelsaure Lösung der Schmelze giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine vollständige Fällung von Schwefelkupfer. Aus der durch Zerstörung der erwähnten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirenden Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Auch Blei wird aus viel organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten nicht völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt und kann aus solchen auf ähnliche Weise wie das Kupfer erhalten werden. Die Schmelze enthält das Metall als Carbonat und wird, wie unten gelehrt werden wird, weiter verarbeitet.

²⁾ Ich möchte hier darauf aufmerksam gemacht haben, dass nach Fresenius aus sehr saurer Lösung das Blei nicht quantitativ durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, der Rest dann in dem Schwefelammoniumniederschlag zu suchen ist.

säure, bis alle Salzsäure verjagt ist, wobei eintretende dunkle Färbung durch chlorsaures Kalium oder Salpetersäure möglichst zu beseitigen ist. Der Verdampfrückstand, mit Wasser verdünnt, hinterlässt eventuell schwefelsaures Blei, das, wie oben gelehrt, näher zu untersuchen ist. Quecksilber und Kupfer werden in der Lösung durch die oben angeführten Reactionen erkannt. Kupfer giebt sich begreiflich auch durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen. Die Behandlung von A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheint mir immer zweckmässiger, als die Behandlung mit Salpetersäure (unter Zufügung von Salzsäure, wenn durch die Salpetersäure die schwarze Farbe nicht verschwindet), sie führt rascher zum Ziele. Dass man, nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure, schliesslich etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Salpetersäure zu vertreiben, versteht sich von selbst.

Wie man operirt, wenn A mit dem Filter bis zur vollständigen Verbrennung des Papiers im Tiegel erhitzt wurde (der Fall, wo nicht auf Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist, wurde S. 218 erörtert), liegt auf der Hand. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salpetersäure behandelt, die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, abfiltrirt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure verdampft. Kupfer giebt sich durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen; Blei dadurch, dass beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schwefelsaures Blei ungelöst bleibt. Selbstverständlich ist dann das Vorhandensein von Kupfer oder Blei auf oben angegebene Weise zu constatiren. Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass der Rückstand im Tiegel auch schon schwefelsaures Blei enthält, dass man also mit der Salpetersäure nicht zu sparsam sein darf; man muss danach trachten, alles schwefelsaure Blei hier in Lösung zu bringen.

Untersuchung der Flüssigkeit F. — Es ist dies die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag N erhalten wurde, bestehend aus den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Schwefelmetallen (S. 174). In dieser Flüssigkeit muss sich das Zink finden, wenn in den zu untersuchenden Substanzen Zinkverbindungen vorhanden waren, ebenso das Chrom, im Fall chromsaures Kalium, auch chromsaures Blei vorhanden waren. Nach meinem Dafürhalten ist es am besten, die Flüssigkeit zu theilen, wenn auf beide Metalle Rücksicht genommen werden muss, was sicher nur äusserst selten der Fall sein wird ¹⁾.

¹⁾ Chromsaures Zink dient als gelbe Malerfarbe. Ein Gemenge dieses Salzes mit Berlinerblau und Schwerspath wird als Zinkgrün in den Handel gebracht und ist zur Herstellung von Verzierungen an Conditorenwaaren benutzt worden. Es sind hier vor einiger Zeit durch den Genuss derartiger Canditen Erkrankungen bei Menschen hervorgerufen worden. Der Farbe liess sich schon durch Behandlung mit Wasser Chromsäure entziehen.

Nachweisung des Zinks. — Man macht die Flüssigkeit (F), resp. die Hälfte derselben, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, wobei sie sich dunkler färbt, und fügt Schwefelammonium hinzu. Es entsteht stets ein Niederschlag, da es in der Flüssigkeit nie an Eisenverbindungen und phosphorsauren Salzen der Metalle der alkalischen Erden fehlt, wenn dieselbe, wie ja angenommen, aus Speisen, Contentis etc. resultirte. Chromhydroxyd wird der Niederschlag wohl selten enthalten, da die vorhandenen organischen Stoffe die Fällung desselben meistens hindern werden.

Nachdem sich der Niederschlag gehörig in Flocken abgeschieden hat, setzt man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in Ruhe. Der Niederschlag wird dabei heller, indem das Schwefeleisen, welches gleichzeitig mit dem Schwefelzink durch das Schwefelammonium gefällt wurde, gelöst wird, indess nicht immer vollständig. Auch Phosphorsäuresalze der alkalischen Erden, eventuell Chromhydroxyd, gehen in Lösung.

Man sammelt nun den Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet und röstet ihn (eventuell mit dem Filter) in einem kleinen Porzellantiegel.

Der Rückstand im Tiegel wird in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Zink, in welcher das Zink durch Reagentien nachgewiesen werden kann.

Giebt man zu einer Probe der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht meistens kein Niederschlag, aber fügt man dann eine Lösung von essigsauerm Natrium hinzu, so scheidet sich weisses Schwefelzink als flockiger Niederschlag ab. Nur wenn jede Spur von freier Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt worden war, kann unmittelbar in der Lösung durch Schwefelwasserstoff der weisse Niederschlag sich bilden.

Natronlauge scheidet aus einer Probe der Lösung, bei vorsichtigem Zugeben, weisses Zinkhydroxyd ab, das sich im Ueberschuss der Lauge leicht löst. In dieser Lösung bringt Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Kohlensaures Natrium fällt aus der Lösung beim Erhitzen weisses kohlensaures Zink. Man kann diese Fällung mit der gesammten Lösung ausführen, das kohlensaure Zink glühen und das rückständige Zinkoxyd wägen. Mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und geglüht, wird es grün.

Sollte die durch Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink (s. o.) nicht farblos, sondern gelb, also eisenhaltig sein, so neutralisirt man dieselbe

mit kohlensaurem Natrium, so weit es angeht, ohne dass eine bleibende Fällung entsteht, setzt essigsäures Natrium hinzu und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich dann Eisenhydroxyd aus, und das Filtrat von diesem ist reine Zinksalzlösung, aus welcher Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar weisses Schwefelzink fällt u. s. w.

Nachweisung des Chroms. — Die Flüssigkeit (F), oder die andere Hälfte derselben, wird zur Trockne verdampft; der Rückstand in der Schale mit gepulvertem Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Sollte der Rückstand zu fest an der Schale haften, so macht man ihn mit Wasser feucht und verreibt ihn mit dem Salzpulver, dann trocknet man aus.

Das Gemisch aus Rückstand und Salzpulver wird nun, in kleinen Antheilen, in einen Porzellantiegel eingetragen, in welchem sich ein wenig schmelzender Salpeter befindet. Ein einfacher Bunsen'scher Brenner giebt dazu Hitze genug. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) werden die organischen Stoffe zerstört, und aus dem Chromoxyde des vorhandenen Chromsalzes entsteht Chromsäuresalz (chromsaures Kalium). Die Masse im Tiegel darf nicht die dunkle Färbung unvollständig verbrannter organischer Stoffe zeigen; wäre dies der Fall, so müsste noch Salpeter zugegeben werden.

Nachdem die Masse im Tiegel einige Zeit geglüht hat, lässt man erkalten, digerirt den Inhalt des Tiegels, im Tiegel, oder den Tiegel mit dem Inhalte in einem Becherglase, mit warmem oder heissem Wasser und filtrirt die entstandene Lösung ab.

Ist Chromsäuresalz in der Lösung vorhanden, wenn auch in nur geringer Menge, so giebt sich dies durch citrongelbe Farbe derselben kund, und da ich nicht wüsste, wovon sonst die gelbe Färbung herühren könnte, so ist diese schon ein Beweis des Vorhandenseins von Chrom. Auch die Schmelze im Tiegel zeigte dann die charakteristische gelbe Farbe.

Einen Theil der Lösung neutralisirt man mit Essigsäure; essigsäures Blei fällt hierauf aus derselben gelbes chromsaures Blei. Zugleich mit niederfallendes schwefelsaures Blei beeinträchtigt nicht störend die Farbe des Niederschlages.

Zu einem anderen Theile der Lösung tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Meistens schon dabei erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd durch die in der Lösung frei werdende salpetrige Säure, oder sie erfolgt auf Zusatz von Weingeist beim Erwärmen; die Lösung verliert die gelbe Farbe, wird grün oder grünlich.

Soll das Chrom quantitativ bestimmt werden, so wird der in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit (s. o.) erhaltene Niederschlag von chromsaurem und schwefelsaurem Blei mit Wasser ausgewaschen und in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Weingeist erwärmt,

bis vollständige Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eingetreten ist. Hierauf erwärmt man die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit, ohne das schwefelsaure Blei zu entfernen, in einem Porzellanschälchen im Wasserbade unter Zusatz von so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, sämmtliches Blei und Chrom an Schwefelsäure zu binden, so lange, bis die Salzsäure und der Weingeist verjagt sind, verdünnt sodann die Flüssigkeit mit Wasser, entfernt das Bleisulfat durch Filtration und fällt aus der Lösung des schwefelsauren Chroms durch Zusatz von überschüssigem Ammon in der Wärme Chromhydroxyd. Dieses hinterlässt beim Glühen Chromoxyd.

Wenn man die, bei der Nachweisung des Zinks, vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Entfernung der Ammoniums Salze und Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und die bleibende schwarze Masse mit Salpeter in angegebener Weise schmilzt, so resultirt beim Vorhandensein von Chrom ebenfalls eine Schmelze, die Chromsäuresalz enthält.

Sollen organische Massen nur auf Chrom untersucht werden, so verkohlt man dieselben, begreiflich, ohne weiteres und verpufft die Kohle mit Salpeter¹⁾.

¹⁾ Vor einigen Jahren ereignete sich hier in Braunschweig das Folgende. Eine in Braunschweig sehr beliebte Wurst ist die Mettwurst, eine Wurst, die nicht gekocht, sondern nur sehr kurze Zeit (einige Stunden) in den Rauch gehängt wird. Sie enthält also rohes, etwas geräuchertes Fleisch. Um diesem eine schön rothe Farbe zu geben, wird ihm beim Zerhacken ein wenig Salpeter mit dem Kochsalze zugesetzt. Für diesen Zweck liess nun ein Fleischer Salpeter vom Kaufmanne holen, und er erhielt ein Salz, das er nicht als Salpeter erkennt, deshalb zurückschickte; der Kaufmann liess indess sagen, das Salz sei roher (rother?) Salpeter und dieser sei besser als der gereinigte. Der Fleischer fabricirt also 40 Pfund Mettwurst mit dem Salze. Anstatt der schön rothen Farbe zeigte das fertige Fabrikat eine fahle, gelbliche Farbe, so dass es unverkäuflich war. Dies veranlasste den Fleischer, den Rest des Salpeters nach einem Apotheker zu bringen und sich Auskunft über denselben zu erbitten. Der vermeintliche Salpeter war rothes chromsaures Kalium! Dass die Wurst, verkohlt, und die Kohle verpufft, eine chromsäurehaltige Schmelze lieferte, versteht sich von selbst, entschied indess nicht, ob sie Chromsäure oder durch Desoxydation entstandenes Chromoxyd enthielt. Mit vielem Wasser behandelt gab die Wurst ein klares Filtrat, in welchem Chromsäure nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnte, aber das Filtrat eingedampft, der Rückstand verkohlt und verpufft, lieferte eine chromsäurehaltige Schmelze. Es war nicht anzunehmen, dass Wasser Chromsäure ausziehen würde, denn bringt man zerhacktes Fleisch in eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium, so wird diese entfärbt, geht also das Salz mit dem Fleische eine Verbindung ein (Kubel). Ein Hund verzehrte nach und nach bedeutende Mengen der Wurst ohne Nachtheil für sein Befinden. Man muss berücksichtigen, dass auf 20 kg Fleischsubstanz etwa 30 g rothes chromsaures Kalium genommen waren, dass also auf 500 g Wurst noch nicht 4 cgr des Salzes kamen, dass ferner ein Theil des Salzes von der Fleischsubstanz gebunden, wahrscheinlich auch desoxydirt war, und dass das Salz von Fett und Fleisch eingehüllt war. Der Versuch konnte erst 14 Tage nach Bereitung der Wurst angestellt werden, denn so lange dauerte es, ehe ein Hund für denselben aufgetrieben wurde. Die conservirende Wirkung des Chromsäuresalzes zeigte sich dabei, die Wurst war nicht verdorben, während sie sonst schon in wenigen Tagen sauer wird.

Untersuchung des Rückstandes R. — Es ist dies der Rückstand von der Behandlung der untersuchten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (S. 167). Eine Untersuchung desselben ist anzurathen, wenn oben, S. 173, 178 u. 219, das Vorhandensein von Blei nachgewiesen worden ist; er kann dann schwefelsaures Blei enthalten. Wenn auf Silber Rücksicht zu nehmen ist, hat man dies ebenfalls in diesem Rückstande zu suchen; es kommt darin als Chlorsilber vor.

Man trocknet den Rückstand vollständig aus, zerreibt ihn, eventuell mit dem Filter, mengt ihn mit gepulvertem Salpeter und entwässertem kohlensaurem Natrium und trägt das Gemenge, nach und nach, in einen glühenden Porzellantiegel ein. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) wird die organische Substanz zerstört, wenn es nicht an Salpeter fehlt, der erforderlichen Falls noch zugesetzt werden kann (siehe oben: Nachweisung des Chroms).

Die geschmolzene Masse im Tiegel wird mit Wasser aufgeweicht, im Tiegel selbst, die trübe Flüssigkeit in eine Kochflasche abgegossen, die Operation so oft wiederholt, bis der Tiegel leer geworden.

In die trübe Flüssigkeit in der Kochflasche leitet man Kohlensäuregas, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in kohlensaures Salz umzuwandeln, kocht dann auf und lässt sie, unter häufigem Aufrühren des Bodensatzes, einige Zeit stehen. Alles in dem Rückstande R vorhandene Blei muss sich in diesem Bodensatze als kohlensaures Blei finden.

Man wäscht nun den Bodensatz durch Decantiren aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure und Chlor reagirt, und behandelt ihn mit Salpetersäure, die Säure bis zur sauren Reaction zutröpfelnd. Die entstandene Lösung wird auf Blei geprüft, wie S. 221 angegeben.

Enthält der Rückstand R Chlorsilber, so wird aus diesem bei dem Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und kohlensaurem Natrium (s. o.) das Silber reducirt. Man hat dann, nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser, nach Silberkügelchen an der Wand des Tiegels zu suchen, aber meistens ist das Metall fein zertheilt in der Schmelze vorhanden, diese grau färbend. Der Bodensatz im Becherglase, begreiflich ebenfalls grau, veranlasst dann beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme das Auftreten rother Dämpfe. In der entstandenen Lösung, die wenn nöthig durch Verdampfen von überschüssiger Säure

Vor einiger Zeit hat Linstow über eine tödtliche Vergiftung durch Chromgelb berichtet. Dieses Salz war zur Anfertigung der Leiber von künstlichen Bienen, welche zur Verzierung eines Kuchens von der bekannten Bienenkorbform dienten, von einem Conditior benutzt worden. Kinder assen von den Bienen und starben nach deren Genuss. Die Leiber enthielten auf 0,27 g Traganthgummi 0,004 g Bleichromat. Von Vergiftungen durch Baumwolle, die mit chromsaurem Blei gefärbt war, hat Th. Weyl Mittheilung gemacht.

befreit werden muss, ist das Silber durch die bekannten Erkennungsmittel (Salzsäure, chromsaures Kalium u. s. w.) mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Bei einer Vergiftung durch Baryumsalze findet sich begreiflich in dem Rückstande R schwefelsaures Baryum in einer Menge, welche dem Gehalte der untersuchten Substanzen an Schwefel und Schwefelsäure entspricht. Der Salpetersäureauszug des Bodensatzes in der Kochflasche (s. o.) ist dann auf Baryum zu prüfen; er wird z. B., selbst höchst verdünnt, durch Schwefelsäure gefällt, wird aber nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Was Salpetersäure ungelöst lässt, enthält aber meistens auch noch schwefelsaures Baryum. Es kann mit kohlen-saurem Natrium geschmolzen oder mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden, um das schwefelsaure Baryum in kohlen-saures Salz umzuwandeln. In gleicher Weise wird das schwefelsaure Baryum behandelt, welches aus dem Filtrate von R gefällt ist (S. 178).

Wie ich es bei der Untersuchung auf Alkaloide gethan habe, will ich auch hier schliesslich zusammenstellen, wo sich die verschiedenen Metalle bei dem beschriebenen Gange der Untersuchung auf metallische Gifte finden:

- R, Rückstand von der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Blei, Silber, auch Baryum).
- N, Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der von R abfiltrirten Flüssigkeit (alle Metalle, Silber ausgenommen).
- A, Rückstand von der Behandlung des Niederschlages N mit Schwefelammonium (Quecksilber, Kupfer, Blei).
- B, Rückstand vom Verdampfen der Lösung, welche durch Schwefelammonium aus N erhalten (Arsen, Antimon, Zinn).
- α, Rückstand von der Behandlung von B nach Meyer (Antimon, Zinn).
- β, Lösung aus B, nach Meyer erhalten (Arsen).
- F, Filtrat vom Niederschlage N (Zink, Chrom).

Dass das Blei aus dem Filtrate von R, vor dessen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zweckmässig durch Schwefelsäure beseitigt wird, so weit es angeht, mag nochmals gesagt werden; ebenso, dass man aus diesem Filtrate Baryum durch Schwefelsäure fällt (S. 178).

Abscheidung des Arsens als Arsenchlorür. — Auf den Umstand, dass sich Arsen als Arsenchlorür (Terchlorid: AsCl_3) verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure, oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta u. s. w.) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure in zur vollständigen Zersetzung des

Salzes nicht ausreichender Menge hinzu (auf 6 Kochsalz etwa 5 concentrirte reine Schwefelsäure), sorgt für gehörige Vermischung und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war.

Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhaltes.

Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken anzuwenden und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre zuzusetzen, welche in der Mitte wie eine Sicherheitsröhre gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse sehr dünn sein sollte, vor dem Eingiessen der Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen.

H. Rose schlägt vor, das Verfahren in folgender Weise auszuführen, wobei zugleich Rücksicht auf das Vorhandensein von Arsen säure genommen ist, welche unter den fraglichen Umständen Chlorarsen nicht oder nur in verhältnissmässig geringer Menge (gegen das Ende der Destillation) liefert. Man unterwirft die Substanzen in einer tubulirten Retorte mit Stücken geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und mit Schwefelsäure der Destillation, indem man $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Kochsalz rechnet, und setzt die Destillation so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillates durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt oder gelb gefärbt wird. Alles Arsen, was als arsenige Säure vorhanden war, ist dann als Chlorarsen verflüchtigt. Man bringt hierauf in die Retorte, nachdem sich deren Inhalt abgekühlt hat, eine neue Menge von Kochsalz und Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse, sowie etwas schweflige Säure (concentrirte Lösung der Säure), und digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme. Durch die schweflige Säure wird die Arsen säure, welche bei der Destillation grösstentheils unverändert in der Retorte bleibt und geblieben ist (S. 163), zu arseniger Säure desoxydirt. Nachdem man nun durch Zugeben von concentrirter Eisenchloridlösung, bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure, den Ueberschuss dieser Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, beginnt man die Destillation von Neuem und erhält dadurch den Theil des Arsens, welcher als Arsensäure in der vergifteten Substanz enthalten war, im Destillate als Chlorarsen.

Es leuchtet ein, dass man nach dem Verfahren das Arsen aus einer vergifteten Masse am schnellsten in eine relativ reine Lösung (das Destillat) überführen kann; dem ungeachtet ist sein Werth nicht von Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Man sieht dem Destillate nicht an, ob es Chlorarsen enthält oder nicht; das Vorhandensein von Arsen in demselben muss also erst nach-

gewiesen werden. Man hat vorgeschlagen, das Destillat unmittelbar für das Verfahren Berzelius-Marsh zu verwenden, es also unmittelbar in das Gasentbindungsgefäss des Fig. 7, S. 186 abgebildeten Apparates zu bringen. Für diese Verwendung muss das Destillat völlig frei sein von schwefliger Säure, es entsteht sonst im Wasserstoffapparate Schwefelwasserstoff, welcher das Arsen als Schwefelarsen fällt. Deshalb darf bei der Destillation Schwefelsäure nicht im Ueberschusse vorhanden sein und muss die, nach Rose's Verfahren absichtlich zugesetzte schweflige Säure durch Eisenchlorid beseitigt werden.

Wenn nun aber auch das Destillat schweflige Säure nicht enthält, so ist es doch wenig geeignet für das Verfahren Berzelius-Marsh. Ich habe mich schon früher (S. 197) im Allgemeinen gegen das Einbringen von Salzsäure in das Gasentwickelungsgefäss ausgesprochen und muss es in unserem Falle noch speciell thun, wo neben einer ausserordentlich grossen Menge Salzsäure eine ausserordentlich kleine Menge von Arsen vorkommen kann. Jedenfalls ist das Destillat nur in sehr kleinen Portionen, nach und nach, einzugiessen ¹⁾.

Das Destillat ist aber auch nie eine reine Lösung von Chlorarsen, sondern enthält flüchtige organische Stoffe, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen. Diese Stoffe können das Resultat unsicher machen, sehr störend wirken.

Dass die Prüfung des Destillats mit Silberlösung empfohlen worden, würde ich nicht glauben, wenn ich es nicht gelesen hätte. Man erwäge, wie viel einer Lösung von salpetersaurem Silber zugesetzt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge salpetersaures Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht! In einer Flüssigkeit, die viel salpetersaures Ammon enthält, kann aber ein Niederschlag von arsenigsaurem Silber gar nicht entstehen.

Es wird daher stets am gerathensten, ja allein zulässig sein, das Arsen aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen zu fällen. Die Fällung erfolgt aber, erfahrungsmässig, nicht leicht, wegen der vorhin erwähnten organischen Stoffe; die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, und muss jedenfalls noch von den organischen Beimengungen befreit werden ²⁾. Besser ge-

¹⁾ Ich habe wiederholt nach Einbringen stark salzsaurer Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat in der Reductionsröhre metallische Spiegel entstehen sehen, die sich momentan, sobald nach Beendigung des Versuches in die Röhre Luft eintrat, in einen weissen, kaum sichtbaren Anflug verwandelten. Diese Spiegel können nur aus Zink bestanden haben, welches sich an der Luft sofort oxydirte. Aber wie sind dieselben entstanden? Aus Zinkwasserstoff?

²⁾ Von Fyfe ausgeführte Versuche erinnern an den oben S. 143, Anm. 1 besprochenen Versuch mit Kokkelskörnern. 30 g Suppe, denen 0,5 bis 0,05 g arseniger

lingt die Fällung, wenn man das Destillat mit chlorsaurem Kalium erhitzt, dann die entstandene Arsensäure durch schweflige Säure desoxydirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann nicht ohne weiteres für Schwefelarsen genommen werden, sondern es muss erst noch constatirt werden, dass er wirklich Schwefelarsen ist. Der Niederschlag kann nämlich Schwefelantimon oder Schwefelzinn sein, denn, wenn Massen, welche Antimon- oder Zinnverbindungen enthalten, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden, so kommen Antimonchlorid und Zinnchlorid ins Destillat. Der Niederschlag muss also weiter bearbeitet werden, wie es S. 182 u. f. beschrieben ist.

Berücksichtigt man nun noch, dass nach dem Verfahren das Arsen nicht gefunden wird, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, welches durch Fäulniss entstanden sein kann (S. 167), und dass, wenn kein Arsen gefunden wurde, doch noch die Behandlung der Masse mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nöthig ist, im Falle auf andere Metalle untersucht werden muss, so wird man dem Urtheile, das ich oben über den Werth des Verfahrens gefällt habe, beistimmen.

Beckurts hat empfohlen, behufs der Abscheidung des Arsens als Chlorarsen die Destillation der Objecte mit Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorür¹⁾ in einer Retorte vorzunehmen, deren schräg nach aufwärts gerichteter Hals unter stumpfem Winkel mit einem Kühler verbunden ist, bis etwa $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen sind. Bei diesem Verfahren soll es gleichgültig sein, in welcher Form das Arsen in den Massen vorliegt; von dem metallischen Arsen soll jedoch nur der bereits oxydirte Theil in das Destillat übergehen. Das Verfahren soll auch eine Trennung des Arsens von gleichzeitig etwa vorhandenem Antimon und Zinn gestatten, die höchstens in Spuren in die erste Hälfte des Destillates gelangen, die man zu ihrer Beseitigung einer wiederholten Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür unterwerfen kann²⁾.

Selmi hat das Verfahren dadurch verbessert, dass er die Ueberführung des Arsens in Chlorarsen erst nach der Zerstörung der organischen Substanzen, die er mittelst Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bewirkt, vornimmt.

Nachdem die Salpetersäure durch Eindunsten verjagt ist, letzte Reste derselben durch schweflige Säure beseitigt sind, wird die Masse mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt und das Destillat im Marsh'schen Apparate, eventuell nach Verdünnung mit Wasser, geprüft. Selmi behauptet, dass bei Anwendung einer Flüssigkeit, die so weit

Säure beigemischt war, gaben, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, ein Destillat, in welchem sich das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

¹⁾ Man erhält ein arsenfreies Präparat durch Auflösen von Eisen (Blumendraht) in reiner Salzsäure und Eindunsten der Lösung bis zur Trockne.

²⁾ Arch. d. Pharm., Bd. 222, S. 653 (1884).

verdünnt ist, dass sie im Reductionsapparate beim Zusammentreffen mit dem Zink keine Nebel von Dampfbläschen mehr bildet, und wenn man das Chlorcalciumrohr mit einer langen Schicht Aetzkali beschickt, kein Salzsäuregas in das Reductionsrohr hineingelange, also die Rückbildung von Chlorarsen in diesem ausgeschlossen sei¹⁾.

In die Kategorie der in Rede stehenden Verfahren gehört auch das von J. A. Kaiser empfohlene²⁾. Kaiser zerstört mittelst Schwefelsäure, destillirt nach Zusatz von Kochsalz, das er in Form von Kugeln anwendet, welche er mit einer Schicht von Graphit und Leinölfirnis überzogen hat (um eine möglichst langsame Salzsäureentwicklung zu Stande zu bringen), die eventuell Chlorarsen enthaltende Flüssigkeit in ein Gefäss, worin sich Zink unter Wasser befindet, ab, und prüft das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas nach dem Reinigen und Trocknen in bekannter Weise, wie bei dem Verfahren Berzelius - Marsh, auf Arsen. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, dass sie gestattet, dem Ernstversuche einen völlig parallelen Controlversuch vorangehen zu lassen, durch welchen, da er sich von ersterem nur durch das Fehlen der Objecte zu unterscheiden braucht, ganz exact die Frage der Reinheit der Reagentien entschieden werden kann.

¹⁾ Die betreffende Abhandlung ist veröffentlicht in den Abhandlungen der Accademia dei Lincei vom 1. Mai 1881; ein Referat über dieselbe hat die Beilage zu Nr. 68 der Pharmac. Zeitung d. J. gebracht.

²⁾ In Betreff der Details des Verfahrens, welches die Nachweisung des Arsens, gleichgültig in welcher Verbindungsform es vorhanden ist, und auch die spätere Abscheidung anderer giftiger Metalle, z. B. Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Kupfer und Zink gestatten soll, verweisen wir auf die Originalabhandlungen in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XIV, S. 255 und Bd. XXII, S. 478. Sehr ausführlich ist die Methode von dem Autor beschrieben in der Beilage zum Programm der St. Gallischen Kantonschule für das Schuljahr 1875/76 und in der Festschrift zu Ehren des 25jährigen Bestandes derselben Schule. In letzterer findet sich auch eine Abbildung des von Kaiser benutzten Apparates — sowie (beiläufig gesagt) eine Reihe anderer für den Chemiker werthvoller Mittheilungen von demselben Autor.