

fischen Schwaben vorgeschlagene Vertilgungsmittel, der Vorrath, als solches nicht bewährt, und bleibt deshalb wohl kein anderes Mittel dagegen übrig, als der gepulverte Fliegenstein (weißer Arsenik sollte zu diesem Zwecke niemals abgegeben werden); das Publikum würde aber immerhin am Besten berathen seyn, wenn es von der Polizei dazu aufgestellte und verpflichtete Personen gäbe, denen der ausschließliche Erwerbszweig der Vertilgung des Ungeziefers zukäme, dadurch würde manchem Unglücksfalle vorgebeugt werden, da es Personen giebt, welche zu unvorsichtig und leichtsinnig mit diesem Gifte umgehen, und wenn auch der Verkauf desselben in den Apotheken unter der strengsten Kontrolle steht, dieser dennoch von Materialisten und Krämeru mit dem größten Leichtsinne betrieben und an Jedermann nicht einmal mit der Warnung der nöthigen Vorsicht abgegeben wird.

##### 5. Die vorzüglichsten Reagentien zur Erkennung des Arseniks und dessen Verbindungen mit anderen Stoffen.

Das Arsenik im metallischen Zustande ist theils durch seine leichte Flüchtigkeit, wenn es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird, wobei es sich als ein metallisch glänzender krySTALLINISCHER Anflug im oberen Theil der Röhre condensirt, theils durch seinen eigentthümlichen knoblauchartigen Geruch, welchen es verbreitet, wenn es auf glühende Kohlen gestreut wird, theils dadurch, daß es sich bei der Erhitzung an der Luft in einen weißen Dampf verwandelt, welcher sich an kalte Körper in Form eines weißen Pulvers anlegt, leicht von den andern Metallen zu unterscheiden.

Von der größten Wichtigkeit ist es, die Eigenschaften und das Verhalten der arsenigen Säure gegen Reagentien

genau zu kennen. Dieselbe ist leicht flüchtig, und zwar wenn man sie in einer Glasröhre verflüchtigt ohne Geruch, bringt man aber eine Probe davon auf eine glühende Kohle, so bildet sie einen weißen Dampf und entwickelt dabei den eigenthümlichen Knoblauchgeruch. Setzt man die arsenige Säure in verschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur aus, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase, welches beim Zutritt der Luft nicht stattfindet. Im Wasser ist sie schwer löslich, jedoch im kochenden leichter als im kalten. Beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet sich wasserfreie arsenige Säure in kleinen Octaedern aus. Die Lösung derselben röthet das Lackmuspapier nur sehr schwach. Von einigen Säuren wird sie leichter, von anderen schwerer als von Wasser gelöst, sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt aus diesen Lösungen wieder in Octaedern. Am leichtesten löst sie sich in Salzsäure, weit weniger nimmt die verdünnte Schwefelsäure davon auf. Salpetersäure löst nur eine sehr geringe Menge derselben, ohne sie, selbst beim Erhitzen, merklich in Arseniksäure umzuwandeln, welches erst durch Kochen mit Königswasser geschieht. Essigsäure vermag nicht einmal so viel als Wasser davon aufzulösen. In Laugen von Alkalien ist sie viel leichter als im Wasser löslich; beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali treibt sie die Kohlensäure nur langsam aus. Die wässerige Lösung der arsenigen Säure fällt die Lösungen von salzsaurem Kalk, Baryt und Strontian nicht. Sättigt man aber die freie Säure mit Ammoniak, so wird die Lösung des salzsauren Kalks so gleich als arsenigsaure Kalkerde, hingegen die Auflösungen des Baryts und Strontians erst nach und nach gefällt. Barytwasser im Ueberschusse zu einer Auflösung von arseniger Säure gebracht, wird nur unbedeutend getrübt, Kalkwasser bringt hingegen einen bedeutenden Präcipitat hervor, wel-

cher jedoch in überschüssiger Lösung der arsenigen Säure wieder löslich ist, ebenso löst er sich leicht in einer Lösung von Salmiak oder anderen Ammoniaksalzen auf, hingegen ist er schwer in einer Kochsalzlösung und am wenigsten in einer Salpeterlösung auflöslich. Die Lösungen von Bleisalz sind zu Fällungen der arsenigen Säure nicht so empfindlich, wie zur Fällung der Arseniksäure. Die salpetersaure Silberauflösung bringt in der Lösung der wässrigen arsenigen Säure keine Trübung, sondern nur eine gelbliche Opalescenz hervor, setzt man aber etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein gelber, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag. Eine Lösung vom schwefelsaurem Kupfer bringt in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure keine Trübung, sondern nur eine gelbliche Opalescenz hervor, setzt man aber etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein gelber, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer bringt in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure keine Trübung hervor, setzt man aber etwas Kalilauge oder Ammoniakliquor hinzu, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoryd (Scheele's Grün), welcher für die arsenige Säure sehr charakteristisch ist. In einem Ueberschusse von Kali- oder Ammoniakliquor ist er auflöslich.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas \*) bringt in der wässrigen Auflösung der ar-

\*) Man erhält dieses Gas, wenn man 2 Theile Eisenfeile mit einem Theil Schwefel in einem bedeckten Schmelztiegel zum Glühen erhitzt, so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht, die rückständige schwarzbraune Masse (Schwefeleisen) in kleine Stücke zerschlägt, und in einem mit einer gebogenen Glasröhre verschlossenen Kölbchen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergießt, worauf sich das Gas als eine farblose, sinkende, nach faulen Eiern riechende Luftart entwickelt.

senigen Säure eine gelbe Färbung, und nach längerer Zeit oder beim Erwärmen, einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik hervor. Säuert man die arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit mit etwas Salzsäure an, so entsteht der gelbe Niederschlag sogleich. Letzterer ist in Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Kalilauge und in Pottaschenlösung leicht auflöslich. Trennt man ihn durch Filtration von der Flüssigkeit, bringt ihn hierauf in eine unten zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt ihn, so schmilzt er zuerst und sublimirt dann ohne Veränderung.

Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt die wässrige Lösung der arsenigen Säure nicht, setzt man aber etwas Salzsäure hinzu, so entsteht der gelbe Niederschlag.

Hat man es mit im Wasser unlöslichen Verbindungen der arsenigen Säure zu thun, so löst man diese in Salzsäure, und fällt den Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas.

Am Leichtesten läßt sich die arsenige Säure durch das Löthrohr erkennen; man mengt zu diesem Zwecke die Probe mit etwas Soda, bringt sie in ein Grübchen der Probirkohle, und läßt die innere Löthrohrflamme darauf wirken, es entwickelt sich sogleich der eigenthümliche Knoblauchgeruch.

Um mit Bestimmtheit die Gegenwart des Arsens in der kleinsten Menge arseniger Säure darzuthun, zieht man eine Glasröhre Fig. 1. zu der Dicke einer Stricknadel aus, und schmilzt die ausgezogene fast zolllange Spitze am Ende zu; die Probe der zu untersuchenden arsenigen Säure, welche weniger als  $\frac{1}{60}$  Gran betragen kann, bringt man in die Spitze a und darüber legt man einen ganzen Splitter von der Löthrohrkohle, der in den mit b e bezeichneten Theil der Röhre geschoben wird; hierauf erhitzt man die Kohle vorsichtig zwischen b und e, wo der Kohlensplitter liegt, und erst wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze a, so daß die Dämpfe

der arsenigen Säure über die glühende Kohle streichen müssen, jene wird hierdurch reducirt und bildet in dem kälteren Theil der Röhre bei d einen Spiegel von schwarzen metallischen Arsenik. Man schneidet nun die Spitze bei e ab und erhitzt die Röhre bei d auf einem Augenblick, wobei man sich auch durch den entstehenden Knoblauchgeruch überzeugen kann, daß der metallische Beschlag Arsenik ist.

Bei gerichtlichen Untersuchungen schlägt man die arsenige Säure zuweilen mit Kalkwasser nieder, will man aus diesem Niederschlag den Arsenik metallisch darstellen, so trocknet man denselben, mengt ihn mit etwas frisch geglühtem Kohlenpulver und bringt das Gemenge in die kleine Kugel a, welche aus einer kleinen Glasröhre Fig. 2. von etwas starkem Glase geblasen ist. Man erhitzt nun die Kugel a im Anfange sehr gelinde über einer Spirituslampe, während man die Röhre so neigt, wie es die nachfolgende Figur zeigt und verstärkt die Hitze allmählich bis zum Glühen der Kugel a).

Das reducirte Arsenik setzt sich dann bei b ab. Einige nehmen zu dieser Reduction statt des Kohlenpulvers oxalsaure Kalkerde. Hat man es mit arseniksaurer Kalkerde zu thun, so verfährt man auf dieselbe Weise.

Die Gegenwart mehrerer nichtflüchtiger organischer Substanzen verändert das Verhalten der arsenigen Säure und deren Verbindungen gegen mehrere Reagentien, deshalb darf man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Vergiftungsfällen mit arseniger Säure wenig Werth auf die Erscheinungen legen, welche in den Auflösungen durch Reagentien hervorgebracht werden und das Daseyn der arsenigen Säure in denselben beweisen sollen, zumal da mehrere dieser Erscheinungen oft auch durch organische Substanzen allein bewirkt werden können. Enthält eine Auflösung von arseni-

ger Säure in Wasser manche nicht flüchtige organische Substanzen wie z. B. Zucker, so wird dadurch die Fällung der arsenigen Säure mit Kalkwasser zwar nicht ganz, aber doch zum Theil verhindert.

Der Niederschlag, welcher in Auflösungen von arsenigsauren Salzen mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht, verliert in Gegenwart solcher Substanzen seine gelbe Farbe und wird nach und nach schwarz; ist die Auflösung der arsenigsauren Verbindung aber gefärbt, so bringt das erwähnte Reagens sogleich einen schmutzigen Niederschlag hervor.

Die zeisiggrüne Fällung, welche durch schwefelsaures Kupferoxyd in einer, arsenigsauren Alkalien enthaltenden Flüssigkeit entsteht, verändert ihre Farbe bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen wenig, dasselbe ist auch der Fall bei dem Niederschlage, der in Auflösungen der arsenigen Säure, welche mit Salzsäure angesäuert sind, durch Schwefelwasserstoffgas entsteht. Ist aber die Lösung stark gefärbt, so ist die gelbe Farbe des Präcipitats schwer zu erkennen. Gewöhnlich nimmt man das Schwefelwasserstoffgas für das sicherste und empfindlichste Reagens auf Arsenik, in manchen Fällen jedoch erhält man durch dasselbe in sauren Auflösungen, welche keine Spur von arseniger Säure oder von Metalloryden überhaupt enthalten, einen starken gelben Niederschlag. Dies findet z. B. statt, wenn Fleisch, welches viel Fett enthält, mit einer Auflösung von Kali längere Zeit gekocht, hierauf die alkalische Flüssigkeit mit Salz- oder Salpetersäure übersättigt und dann filtrirt worden ist. Auch wenn ein solches Fleisch nur mit jenen Säuren längere Zeit gekocht worden ist, so wird in der mit Wasser verdünnten Auflösung, welche sich oft schwer klar filtriren läßt, durch Schwefelwasserstoffgas ein starker gelber

Niederschlag erzeugt. Derselbe entsteht auch, wenn man eine solche Auflösung mit einem Alkali übersättigt, zu dieser Schwefelwasserstoffammoniak setzt, und hierauf Salzsäure so lange hinzufügt, bis sie sauer geworden. Zuweilen enthält die im Handel vorkommende Salzsäure eine organische Substanz aufgelöst, welche (wie ich schon vor mehreren Jahren gezeigt habe) durch Schwefelwasserstoffgas in gelben voluminösen Flocken gefällt wird, und zur Täuschung veranlassen kann.

Die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ist noch mehr als Schwefelwasserstoffgas als sicheres Reagenz zu verwenden, weil mehrere schwach gefärbte Abkochungen organischer Substanzen, einen ähnlichen zeisiggrünen Niederschlag wie arsenige Säure mit dem Reagenz geben können. So gibt z. B. eine Abkochung von ungebrannten Kaffee mit dem Reagenz einen grünlichen Präcipitat, der sich jedoch in Kali nicht mit blauer, wie der arsenikhaltige, sondern mit grüner Farbe auflöst. Ähnliche Niederschläge entstehen auch in einer Zwiebelabkochung. Die Lösung des salpetersauren Silbers gibt in einer Zwiebelabkochung, welcher einige Tropfen Salmiakgeist zugesetzt worden sind, einen gelben, dem arsenigsauren Silberoxyd ähnlichen, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak auflösblichen Niederschlag.

Es ergibt sich aus diesen Wirkungen der Reagentien hinlänglich wie unsicher dieselben sind, wie häufig sie zu Trugschlüssen veranlassen können, sobald die arsenige Säure, was ja bei gerichtlichen Untersuchungen immer der Fall ist, mit organischen Substanzen in Verbindung ist, so sicher und bestimmt diese auch sind, sobald die arsenige Säure von der organischen Substanz vollkommen befreit ist, und sich bloß in einer Lösung von Wasser, einer Säure oder einem Kali befindet. Es ist daher der Hauptzweck der gerichtlichen Un-

tersuchung die Isolirung der arsenigen Säure oder die Darstellung des Arsens als Metall.

### 6. Gerichtlich = chemische Ausmittelung des Arsens. \*)

Wenn es bei einem vorgekommenem Vergiftungsfall durch die dabei stattfindenden Umstände wahrscheinlich geworden, daß die Vergiftung durch Arsenik geschehen ist, so ist bei der vorzunehmenden Untersuchung vorzüglich mit darauf Rücksicht zu nehmen, etwas von dem Gift in Substanz zu finden. Man untersuche also hauptsächlich, wenn der Vergiftete dem Tode nicht unterlegen ist, die ausgebrochene Masse, indem man diese in Wasser zertheilt, wobei sich die arsenige Säure wegen ihrer größeren spezifischen Schwere zu Boden setzt, man braucht dann nur ein Körnchen, sey es auch noch so klein, in den S. 32 beschriebenen Apparate unter den dort angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu bringen, so wird man sogleich, im Falle das sich absetzende weiße Pulver wirklich Arsenik war, die bestimmte Reaction erhalten.

Ist hingegen der Vergiftete dem Tode unterlegen, so ist der Inhalt des Magens ebenso zu behandeln, um etwas von dem Gift in Substanz zu erhalten, denn dadurch wird der sicherste Beweis gegeben. Besonders untersucht man auch die innere Magenwand, indem sich an den am meisten entzündeten Stellen oft kleine Körner arseniger Säure festgesetzt haben. Läßt sich auf diese Weise nichts entdecken, so

\*) In Vergiftungsfällen, wo das Eisenoryd als Antidot angewendet worden und der Thatbestand der Vergiftung chemisch festgestellt werden soll, wird es am besten seyn, die Entleerungen durch Schlämmen von dem Eisenoryd zu trennen, letzteres in Salzsäure aufzulösen und im Marsh'schen Apparate zu untersuchen, oder mit Kupfer zu fällen.