

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

6. Gerichtlich = chemische Ausmittelung des Arsens. *)

Wenn es bei einem vorgekommenem Vergiftungsfalle 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.

zerschneidet man die Häute des Magens, legt sie in die Flüssigkeit und erhitzt sie unter Zusatz von einigen Quentchen äzendem Kali zum Kochen, um alle arsenige Säure, welche sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter beständigem Kochen mit in kleinen Portionen zugesetzter Salpetersäure gemischt, so lange, als sich noch etwas abscheidet und die Flüssigkeit stark sauer und klar ist und eine gelbe Farbe angenommen hat. Sie wird hierauf heiß filtrirt, und mit kohlensaurem Kali beinahe gesättigt, abermals zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen, und so lange mit klarem Kalkwasser gekocht, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Kalkwasser sättigt erst die überschüssige Säure, und schlägt sich hierauf als arsenigsaurer Kalk nieder. Es entsteht übrigens auch ein Niederschlag, wenn keine arsenige Säure in der Flüssigkeit enthalten war, bestehend aus phosphorsaurem Kalk und anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Substanzen, weshalb man aus dem bloßen Niederschlag noch nicht auf die Gegenwart von Arsenik schließen kann. Der erhaltene Niederschlag wird dann aufs Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet. Er wird nun mit der Hälfte feingeriebener geschmolzener Borarsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder in einer gläsernen Röhre wie schon oben S. 33 angeführt wurde, gefüllt und reducirt. Berzelius hat es vortheilhafter gefunden, diese Methode dahin abzuändern, daß er statt der Salpetersäure Salzsäure anwendet, und das Arsenik mit Schwefelwasserstoffgas niederschlägt, den gebildeten Schwefelarsenik abfiltrirt, und wenn er so wenig beträgt, daß er nicht vom Filtrum entfernt werden kann, denselben in etwas Salmiakgeist auflöst, die Lösung in einem Uhrglase verdampft, wobei das Schwefelarsenik zurückbleibt und vom Glase leicht

wegzunehmen ist. Dieses wird hierauf nach und nach in eine am Ende zugeblasene Glasröhre gebracht, in welcher sich schmelzender Salpeter befindet, der Schwefelarsenik oxydirt sich mit geringem Aufbrausen, das übrigbleibende Salz wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, hierauf mit Kalkwasser im Ueberschuß versetzt und zum Kochen erhitzt. Der erhaltene arsenigsaure Kalk wird gelinde geglüht, mit frisch geglühter Kohle vermischt, und in eine an dem Ende zugegeschmolzene und eine Strecke weit davon ausgezogene Glasröhre Fig. 3. gelegt, so daß das Gemenge in a zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerst gelinde zur Verjagung aller Feuchtigkeit erwärmt, und hierauf der Boden von a in der Löthrohrflamme bis zum anfängenden Schmelzen des Glases erhitzt, der Arsenik wird reducirt und sammelt sich in dem schmalen Stücke der Röhre b an, wo er über eine so geringe Fläche vertheilt ist, daß die geringsten Mengen erkannt werden können. Noch $\frac{1}{10}$ Gran Schwefelarseniks giebt auf diese Weise eine deutliche Reaction.

Um diese Probe abzukürzen, kann man das Schwefelarsenik mit kohlen Säurem Natron mengen, in dem weiteren Theil einer Probröhre erhitzen, wie sie S. 32 angegeben ist; es bildet sich dabei ein Schwefelsalz. Man läßt nun Wasserstoffgas in der Art durch die Röhre streichen, daß man es durch den weiteren Theil einleitet und durch den abgeschnittenen engeren Theil herausgehen läßt. Zugleich erhitzt man mittelst der Weingeistlampe die Stelle, wo das Gemenge liegt, bis zum starken Glühen; der Arsenik wird reducirt, und setzt sich in dem engeren Theil der Röhre metallisch ab. Liebig nimmt zur Reduction des Schwefelarseniks geglühten weinsteinsäuren Kalk. Das Schwefelarsenik bringt man in das Ende der dünnen Röhre von S. 32, auf dieses den kohlehaltigen Kalk; zuerst wird letzterer,

hierauf der Schwefelarsenik zum Glühen erhitzt, wobei sich das Arsenik metallisch in der Röhre absetzt.

Nur dann, wenn das Arsenik durch eine dieser Operationen metallisch dargestellt wird, kann ein gültiger Beweis für die gerichtliche Untersuchung geliefert werden, da die bloßen Reactionen der verschiedenen Reagentien Täuschungen unterworfen sind.

Von den übrigen älteren Methoden zur Ausmittelung des Arseniks führen wir keine weiter an, da sich alle auf die Reduction des Arseniks, nur durch andere Reductionsmittel, oder ein abgeändertes Verfahren bei der Reduction selbst gründen.

Eine bei weiten empfindlichere, mit weit weniger Umständen verknüpfte, Methode ist von dem englischen Chemiker Marsh aufgefunden worden. Sie gründet sich darauf, daß, wenn man in einer arsenikhaltigen, mit Salz- oder Schwefelsäure sauer gemachten Flüssigkeit, durch hineingebrachtes Zink, Wasserstoffgas entwickelt, das Arsenik reduzirt und mit dem sich entwickelnden Wasserstoff in Verbindung tritt, also Arsenikwasserstoffgas gebildet wird. Läßt man das Gas durch eine feine Spitze ausströmen und zündet es an, so brennt es mit einer bläulichen Flamme, (die Flamme des reinen Wasserstoffgases ist bei Tageslicht kaum zu erkennen, im Dunklen erscheint sie bläulich gefärbt) hält man vor die Spitze der brennenden Gasflamme ein Stückchen Porzellan, so überzieht sich dieses, im Falle Arsenik in der Flüssigkeit vorhanden war, sogleich mit einer braunen glänzenden Metallhaut, wobei sich zugleich der eigenthümliche Knoblauchgeruch des Arseniks entwickelt. Zur Untersuchung mittelst dieser Methode kann man sich entweder der gewöhnlichen Döbereinerschen Zündmaschinen Fig. 4. bedienen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit in das Reservoir der Säure a bringt und hierauf, nachdem man

die Glasglocke *b*, in welcher sich ein Stück reines Zink *z* an den Kupferdraht *o* aufgehängt befindet, darüber gestürzt hat, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ansäuert. Man läßt die atmosphärische Luft, welche in der Glocke *b* enthalten war, durch Oeffnung des Hahnes *e* austreten, hierauf schließt man den Hahn wieder und läßt sich die Glocke mit dem entwickelnden Wasserstoffgase füllen.

Noch besser ist es, um kein arsenikhaltiges Gas durch Verdrängung der atmosphärischen Luft in der Glocke zu verlieren, wenn man zuerst die verdünnte Säure in das Reservoir bringt und die in der Glocke enthaltene Luft mit Oeffnung des Hahnes durch das sich entwickelnde reine Wasserstoffgas verdrängt; sobald dieses geschehen ist, welches man leicht daran erkennen kann, daß das bei *e* ausströmende und angezündete Gas gleichmäßig fortbrennt, so füllt man nach Schließung des Hahnes *e* die zu prüfende Flüssigkeit durch den Trichter *d* in das Reservoir. Ich ziehe die Entwicklung des Gases in einem solchen Apparate der, in dem später zu beschreibenden, deshalb vor, weil man 1) das Gas mit sehr verdünnter Säure entwickeln kann, wodurch es weniger mit Wassertröpfchen vermischt wird, letztere sich auch, wenn man das Gas der Ruhe überläßt, größtentheils an der Wand der Gasglocke condensiren, so daß es nicht nöthig ist, das Gas über Asbest streichen zu lassen; 2) hat man die Ansammlung des Gases ganz in der Gewalt; 3) strömt das Gas durch den Druck der die Glocke umgebenden Flüssigkeit vollkommen gleichmäßig, wodurch man eine ganz gleiche Flamme erhält, was nach der anderen Methode nicht möglich ist, so daß es mir schon öfters vorgekommen ist, daß, wenn die Gasentwicklung auf die andere Weise bewerkstelligt wurde, die Flamme, nachdem sie nur noch sehr schwach brennt, keine Arsenikflecken mehr giebt, selbst

wenn das Gas noch arsenikhaltig ist, indem die atmosphärische Luft so stark auf das verbrennende Gas wirkt, daß der Arsenik sogleich in arsenige Säure übergeht, welche wegen ihrer Farblosigkeit und geringen Menge nicht mehr bemerkt wird.

Die andere Methode besteht darin, daß man in eine Flasche Fig. 5. a ein Stück Zink b bringt, hierauf die zu prüfende Flüssigkeit hineinfüllt und die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Kork c verschließt; in dem Kork ist eine Röhre d d, welche sich in die feine Spitze d endigt, so eingepaßt, daß ihre andere weitere Oeffnung d einige Zolle über der Flüssigkeit in der Flasche sich befindet; in der anderen Oeffnung des Korks ist ein Trichter e e eingepaßt, dessen verlängerte Röhre e etwas unter den Spiegel der Flüssigkeit ff taucht. Sobald man das Gas entwickeln will, gießt man die verdünnte Säure, welche am besten aus 6 Theilen Wasser und einen Theil reiner rauchender *) Schwefelsäure gemischt wird, durch den Trichter e hinzu. Nimmt man zu concentrirte Säure, so geht die Gasentwicklung zu rasch vor sich, und das Gas reißt deshalb sehr viele feine Wassertropfchen mit fort; bei Schwefelsäure findet außerdem noch der Ue-

*) Die rauchende Schwefelsäure, (Vitriölöl, sächsische Schwefelsäure) enthält fast niemals Arsenik, gewöhnlich ist sie aber Selenhaltig, ein Stoff, der viele Aehnlichkeit mit dem Arsenik hat, und ein ganz ähnliches Gas gibt; es scheint mir um so wichtiger auf diesen Stoff aufmerksam zu machen, als bis jetzt kein Chemiker, selbst Orfila nicht, auf denselben Rücksicht genommen hat. Vermischt man eine Selenhaltige Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser, so nimmt die Mischung nach kurzer Zeit eine röthliche Farbe an, und nach Verfluß von mehreren Tagen schlägt sich ein braunrothes Pulver nieder. Nach Fischer soll das Silber ein sehr empfindliches Reagens sein, taucht man dasselbe in eine selenhaltige Schwefelsäure so wird es sogleich schwarz. Es unterscheidet sich von den übrigen Stoffen durch einen eigenthümlichen Kettiggeruch, wodurch es um so mehr Anlaß zur Verwechslung mit Arsenik geben kann.

bestand statt, daß, wenn man sie im concentrirtem Zustand hinzugießt, sich immer etwas Schwefelwasserstoffgas bildet.) Das sich entwickelnde Gas verdrängt zuerst die in der Flasche enthaltene atmosphärische Luft, sobald dieses geschehen ist, zündet man das Gas an, und hält an die Flamme die Porzellanplatte. Wenn auch nur eine Spur Arsenik in der Flüssigkeit enthalten war, so entsteht sogleich eine braune glänzende Metallhaut. Man kann sich auf diese Weise bei den gewöhnlichen Zündmaschinen sehr schnell und sicher von der Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure überzeugen, daß man die Kapsel mit dem Platinschwamm abschraubt, das Gas mit der Lichtflamme entzündet und ein Porzellanstück vorhält, auf welchem sich die Arsenikhaut sogleich absetzt; waren die Gasentwicklungssubstanzen ganz arsenikfrei, so bilden sich nur einige Wassertröpfchen an der Porzellanplatte. Man sieht übrigens leicht ein, daß auf eben angegebene Weise immer etwas Arsenik verloren gehen kann. Nach Berzelius verfährt man daher auf die Weise, daß man an die Röhre d eine 2te Röhre g g, welche mit Stücken von geschmolzenen salzsaurem Kalk gefüllt ist, befestigt, diese wird mit einer 3ten Röhre Fig. 6. von geringerem Durchmesser verbunden; sobald das Gas entwickelt wird, erhitzt man die Stelle i mit einer Spirituslampe zum Glühen, dadurch wird das Arsenikwasserstoffgas zersetzt, das Arsenik setzt sich etwas über der Erhitzungsstelle i als eine metallisch glänzende Rinde ab, und reines Wasserstoffgas entweicht durch die Oeffnung bei h; man kann das Gas anzünden und eine Porzellanplatte vorhalten, um zu finden, ob es in der Röhre vollkommen zersetzt worden ist. Der Arsenik in der Röhre kann hierauf in etwas Salpetersäure gelöst und mit den oben angegebenen Reagentien geprüft werden.

Es sind gegen diese allerdings an Empfindlichkeit und

Bestimmtheit alle bisherigen übertreffende Methode viele Einwürfe gemacht worden, welche um so größere Beachtung verdienen, als die Sache selbst von der größten Wichtigkeit ist; insbesondere hat die Pariser Academie diese Einwürfe einer genauen Sichtung unterworfen, und wir geben daher den Bericht derselben über die Marsh'sche Methode im Auszug als Anhang dieses Werkchens.

Die Haupteinwürfe sind:

1) Orfila hat gefunden, daß nicht nur in den menschlichen Knochen überhaupt, sondern selbst in der Erde von Grabstätten Arsenik enthalten sey, welches er durch den eben beschriebenen Apparat ausgemittelt hat. Es sind nun schon Fälle vorgekommen, daß Leichen von mit Arsenik vergifteten Personen nach Verfluß von 10 und mehr Jahren wieder ausgegraben worden sind, und der Arsenik unbezweifelt nachgewiesen worden ist; war dieser ausgemittelte Arsenik nun in den Körper absichtlich gekommen, oder ist es der Normalgehalt, welcher sich ohnehin nach Orfila in jeden Körper findet? — Dagegen läßt sich einwenden, daß von Anderen kein Arsenikgehalt, weder in den Knochen von Menschen noch in der Erde von Grabstätten, aufgefunden werden konnte; aber sollte sich Orfila getäuscht haben? Dieses scheint eben so unwahrscheinlich. Nun ist es aber bekannt, daß Arsenik, zumal in Frankreich, häufig als Arzneimittel gebraucht wird, ja selbst von Quacksalbern als sieberwidriges Mittel vielfach angewendet, und hie und da als Arcanum gegen manche Krankheiten verkauft wird. Ferner ist zu berücksichtigen, daß der Arsenik eine große chemische Verwandtschaft zur Kalkerde habe, sich also ins Besondere mit den Knochen verbinden, und dadurch vorzüglich mit Letzteren in Verbindung bleiben werde; wer mittelst nun aus, ob das Arsenik durch absichtliche Vergiftung, oder durch

einen langjährigen Gebrauch von arsenikhaltigen Arzneien, in den Körper gekommen ist?! — Der Einwurf, welcher dadurch gegen die Methode von Marsh entstanden ist, war der, daß sie zu empfindlich sey, indem sie solche kleine Mengen von Arsenik angebe, welche den früheren Ausmittlungsmethoden geradezu entgangen sind.

2) Haben die Herrn Flandin und Dancer nachgewiesen, daß sich durch Verkohlung animalischer Stoffe ein im Wasser lösliches, sublimirbares, größtentheils aus, mit organischen Stoffen verbundenen, Ammoniumsulphit und phosphit bilde, welches im Marsh'schen Apparate Flecken darstelle, welche in Ansehung der physikalischen Kennzeichen und des chemischen Verhaltens gegen Reagentien mit dem Arsenik viele Aehnlichkeit haben. Dieses hat sich in der That bewährt, es konnten aber die Umstände, unter welchen dieser Fall eintritt, noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Dieser Einwurf ist dadurch beseitigt worden, daß man das erhaltene arsenikhaltige Wasserstoffgas in einen schicklichen Apparate verbrennt, die Producte der Verbrennung aufsammt, und hierauf mit den Reagentien prüft; war kein Arsenik in dem Gase enthalten, so wird in dem Produkt der Verbrennung durch Letztere auch keiner nachzuweisen seyn.

3) Bildet nicht der Arsenik allein eine solche gasartige Verbindung, sondern auch Eisen, Zinn, selbst Zink geben in manchen Fällen ähnliche Flecken, vor allen aber bildet das Antimon (Spießglanz) mit dem Wasserstoff ein Gas, welches mit dem Arsenwasserstoffgas so viele Aehnlichkeit hat, und bei der Verbrennung so täuschend ähnliche Flecken bildet, daß sie nicht von den Arsenikflecken unterschieden werden können. Dieser Umstand ist um so irreführender, als bei Arsenikvergiftungen, gewöhnlich Brechmittel von Brechweinstein (er besteht aus Antimonoxyd und Weinstein), ge

reicht werden, wodurch bei der Untersuchung leicht der größte Irrthum erzeugt werden könnte, indem man, den erhaltenen Flecken zufolge, Arsenik mit Bestimmtheit erhalten zu haben glaubt, während doch vielleicht keine Spur von Arsenik zugegen war. Das Antimon unterscheidet sich von dem Arsenik nur dadurch, daß es weniger flüchtig ist, daß es aus seiner Lösung in Säuren mit Schwefelwasserstoffgas nicht gelb, sondern ziegelroth niedergeschlagen wird (der Geruch kann nicht als bestimmtes Unterscheidungsmittel gelten, da auch das Antimon einen, wiewohl weit schwächeren Knoblauchgeruch, besitzt). Es bleibt dann in einem solchen Falle nur übrig, das arsenikhaltige Wasserstoffgas durch eine etwas längere Glasröhre streichen zu lassen, wobei sich, im Falle beide Metalle zugleich in dem Gase enthalten sind, das Antimon unmittelbar an der Erhitzungsstelle, das Arsenik hingegen etwas weiter oben, metallisch absetzt. Beide Beschläge können dann einzeln mit den angegebenen Reagentien untersucht werden. Letzter Fall läßt übrigens noch manches zu wünschen übrig.

Ein Uebelstand, welcher auch noch bei der Marsh'schen Methode statt findet, ist der, daß der dicke Brei, welcher durch das Kochen der Magenhäute, Gedärme etc. mit der verdünnten Kalilauge entstanden ist, in dem Apparat so stark schäumt, daß die Flüssigkeit zuweilen übersteigt und das Experiment verdirbt oder unsicher macht.

Ferner ist es auch unsicher, sich ganz auf die chemische Reinheit des Zinks verlassen zu müssen, denn arsenikhaltiges Zink kann selbst durch Destillation nicht vollkommen von dem Arsenik befreit werden, wer steht aber dafür, daß in einem Stück Zink jedes Atom arsenikfrei sey, und welche gefährliche Täuschung kann aus dieser Unsicherheit entstehen! Endlich ist es auch nothwendig, auf die Gefahr aufmerksam

zu machen, mit welcher diese Methode den Experimentirenden bedroht, da selbst die geringsten Mengen eingeathmeten Arsenikwasserstoffgases sehr nachtheilig auf die Gesundheit einwirken können; es ist daher, insbesondere solchen, welche in der Chemie wenig erfahren sind, anzurathen, nur mit großer Vorsicht, diese allerdings sehr interessanten Versuche anzustellen.

Die mancherlei Unsicherheiten, Täuschungen und Gefahren, welche man sich bei dem Experimentiren mit dem Marsh'schen Verfahren aussetzt, waren es, die mich veranlaßten, eine Methode aufzusuchen, welche mit den Vortheilen jenes nicht dessen Nachtheile verbinde, und es ist mir auch geglückt ein solches an Einfachheit, Bestimmtheit und Untrüglichkeit unübertreffliches aufzufinden, welches, wie ich hoffe, auch bei gerichtlichen Fällen eingeführt werden wird, und wenn es auch die Gasmethode nicht vollständig zu verdrängen im Stande ist, doch immer als Hauptprobe für jene gelten wird.

7. Die Kupferarsenikprobe.

Sie beruht im wesentlichen darauf, daß das metallische Kupfer die Eigenschaft besitzt, den Arsenik, selbst wenn er in der geringsten Menge in einer Flüssigkeit enthalten ist, bei Gegenwart von Salzsäure metallisch zu fällen, sobald die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt worden ist. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob in einer Flüssigkeit organische Substanzen enthalten sind oder nicht, sie mag dick oder dünn seyn; das Arsenik wird immer nach kurzer Zeit gefällt, dabei überzieht sich das Kupfer mit einer eisengrauen Arsenikshaut. Ich habe diese Methode bereits im Journ. f. prakt. Chemie Bd. 24. p. 244 im Jahrbuch für Pharmacie B. 4. p. 474 und im Repertorium für die Pharmacie B. 27. p. 313