

Sollte übrigens bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung das Arsenik bereits absorhirt seyn, und in dem absorhirtten Zustande aus der Leber, dem Blute, nicht vollständig durch bloßes Auskochen dieser Substanzen mit einer, mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnten, Salzsäure abzuscheiden seyn, so würde sich unter allen Verkohlungsmethoden die von Flandin und Danger angegebene, mittelst Schwefelsäure, am besten zu der Kupferprobe eignen, da die Gegenwart von Salpetersäure, welche freilich auch im Marsh'schen Apparate störend wirkt, möglichst zu vermeiden ist.

8. Anhang.

Nachdem sich gegen die Marsh'sche Methode sehr gewichtige Einwürfe, ins Besondere die der Herren Flandin und Danger, erhoben hatten, fand es die Akademie der Wissenschaften in Paris für nöthig, über diese Methode eine genaue Prüfung anstellen zu lassen, um sich von deren Zulässigkeit in gerichtlichen Fällen zu überzeugen. Die Resultate dieser Untersuchung finden sich abgedruckt in den *Annal. d'Hygiène publique et de Médecin légal*. Tom. XXVI. p. 428. deutsch in dem 31. Ergänzungsheft von Henkes *Journal der Staatsarzneikunde* S. 82; wir heben das Wichtigste davon aus:

Einige Chemiker hatten gefunden, daß auch Eisen, Antimon, und andere Metalle ähnliche Flecken wie das Arsenik im Marsh'schen Apparate erzeugen können. Um Eisen und Antimonflecken von denen des Arseniks zu unterscheiden, läßt man das freigewordene Gas durch eine lange Röhre streichen, ohne es anzuzünden, erhitzt man die Röhre einige Centimeter von der Stelle entfernt, wo das Gas einströmt, bis zum Rothglühen, so werden Metalle wie Eisen und Antimon, als Rinden in dem erhitzten Theile der Röhre zurückbleiben, wäh-

rend sich das metallische Arsenik weiter entfernt mit seinen gewöhnlichen Charakteren niederschlägt.

Auch Schwefel, Phosphor, Brom, Jod brachten Flecken hervor, und endlich fand Orfila, daß auch arsenikfreie Thiere Flecken hervorbringen. Um sich aus dieser Verwirrung zu helfen, mußten alle Charaktere der wahren Arsenikflecken genau festgestellt und vergleichende Experimente mit ihnen und den übrigen angestellt werden. Um in den Arsenikflecken alle möglichen Garantien ihrer Reinheit zu finden, mußte man sie nothwendig frei von aller organischen oder unorganischen Materie darstellen, deshalb benützte Orfila, um diesen häufig störenden Uebelstand zu umgehen, die chemische Verkohlung mit Salpetersäure, so wie das Verfahren der Einäschung durch salpetersaures Kali. Orfila stellte für die ächten Arsenikflecken 5 Kennzeichen auf, welche, wenn sie richtig beobachtet worden sind, auf das Vorhandenseyn des Giftes sicher schließen lassen. Diese sind:

- 1) das braune glänzende spiegelnde Aussehen der Flecken,
- 2) ihre schnelle Flüchtigkeit in einem Strom von reinem Wasserstoffgas,
- 3) ihre augenblickliche Auflösung in kalter Salpetersäure,
- 4) der weiße Rückstand, den ihre salpetersaure Auflösung, in einer Porzellanschale verdampft, giebt;
- 5) endlich die Eigenschaft, daß dieser weiße Rückstand durch Berührung mit salpetersaurem Silberoxyd eine ziegelrothe Farbe annimmt, und im kochendem destillirten Wasser wieder aufgelöst und, mit einem Tropfen Salzsäure verdünnt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik giebt.

Dieses sind die entscheidenden Schlußbedingungen für jede medicinisch-gerichtliche Untersuchung über Arsenik, nach der

Marsh'schen Methode. Ein großer Nachtheil bei der Marsh'schen Methode blieb auch noch der, daß leicht ein größerer Theil von Arsenik bei der Entwicklung des Gases verloren gehen konnte. Um dieses zu vermeiden, ließ man das erhaltene, arsenikhaltige, Wasserstoffgas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd streichen, dabei bildet sich arsenige Säure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Das Silber fällt man mit Salzsäure und aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik, aus welchem dann das Arsenik nach den bekannten Methoden regulinisch dargestellt werden kann; allein dieses Verfahren ist sehr umständlich und auch nicht ganz ohne Arsenikverlust auszuführen. Orfila verbesserte deshalb den Apparat auf die Weise, daß er das sich bildende Arsenikwasserstoffgas durch eine lange Glasröhre streichen ließ, in welcher etwas Asbest enthalten war; die Röhre wird an einer Stelle hinter dem Asbest zum Glühen erhitzt, wobei das Gas zersetzt wird, indem sich der Arsenik in der Glasröhre metallisch niederschlägt, während Wasserstoffgas entweicht, durch Anzünden kann man das entweichende Gas untersuchen, ob es noch arsenikhaltig ist.

Nachdem man nun in der Meinung war, als ob die Methode keine Zweifel mehr übrig ließ, traten Flandin und Dancer mit sehr gewichtigen Gründen gegen sie auf. Sie behaupteten, daß sich bei der Verbrennung thierischer Stoffe gewöhnlich ein im Wasser lösliches, sublimirbares Produkt bilde, welches größtentheils aus schweflig- und phosphorigsaurem Ammoniak, mit organischer Materie gemischt, bestehe, ein Produkt, welches im Marsh'schen Apparate Flecken zu liefern vermöchte, die bis zu einem gewissen Grade die physischen Charaktere des Arseniks hätten und zum großen Theil dessen chemische Reactionen geben. Als solche führen sie an die

Färbung der Flamme, den Knoblauchgeruch derselben, das Spiegeln der Flecken, ihre Absetzung oder Verflüchtigung an der Spitze der Flamme, die Einwirkung kalter oder erhitzter Salpetersäure, die des Schwefelwasserstoffgases, des salpetersauren Silberoxyds und selbst die des Lackmüs, welche man zuletzt anführte. Alle diese Reactionen sind so leicht mit denen des Arseniks, wie man es aus den thierischen Stoffen erhält, zu verwechseln, daß nur ein Chemiker von ganz besonderer Geschicklichkeit (nach ihrem Vorgeben) in jedem Falle nach diesen Charakteren aus voller Ueberzeugung ein Urtheil abgeben könne. Diese höchst wichtigen Einwürfe, welche ganz geeignet waren, die so ausgezeichnete Methode zu vernichten, wurden deshalb einer genauen Prüfung unterworfen.

In der ersten Reihe von Versuchen, wo nicht vergiftete Eingeweide durch Salpetersäure oder Schwefelsäure, oder durch salpetersaures Kali, verkohlt oder verpufft wurden, und mit diesen Produkten hierauf im Marsh'schen Apparate experimentirt wurde, vermochten die genannten Herren niemals Flecken bei der Verbrennung des Gases hervorzubringen, sondern es setzte sich an der Porzellanplatte nur Wasser ab. In einer 2ten Versuchreihe experimentirte man vergleichungsweise nach den 3 Methoden der Verkohlung mit den Eingeweiden eines Hundes, welcher mit 15 Centigrammen weißen Arseniks, unter das Unterhautzellgewebe des Schenkels gebracht, vergiftet worden war. In den 3 Fällen erhielt man ächte Arsenikflecken, bei der Verkohlung mit Schwefelsäure waren sie viel zahlreicher, als durch Salpetersäure. Flandin und Danger zeigten hierauf eine salzige, weißgelbliche, empyreumatische Substanz, welche sich bei der Zersetzung thierischer Stoffe in offenem Feuer bildet, und aus schweflig- und phosphorig-saurem Ammoniak besteht; dieser

Stoff soll sich besonders bei einer unvollkommenen Verkohlung bilden und im Marsh'schen Apparate Flecken geben, welche ganz das Aussehen und die Charaktere der Arsenikflecken hätten. Bei alle dem konnten Flandin und Danger keinen Beweis für diese Angabe liefern. In einem einzigen Fall sah man solche Flecken entstehen, welche sich aber bei genauer Untersuchung als wirkliche Arsenikflecken erwiesen.

Die Verkohlungsart nach Flandin und Danger mit Schwefelsäure hat sich vortheilhaft erwiesen, sie besteht darin, daß man eine Parthie Eingeweide oder Fleisch in kleine Stücke zerschneidet, in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes reiner concentrirter Schwefelsäure übergießt; man erhitzt das Gemenge hierauf, wobei es flüssig wird; unter beständigem Umrühren entwickeln sich schwefelsaure Dämpfe, die Masse wird dicker, und geht zuletzt in eine trockne fast zerreibliche Kohle über, diese feuchtet man hierauf mit etwas Königswasser an, und trocknet sie nochmals. Die Kohle wird dann mit kochendem destillirten Wasser behandelt, um die ganze lösliche arsenikhaltige Mischung aufzulösen, dieses Decoct wird filtrirt, und in den Marsh'schen Apparat gebracht; es ist klar, fast farblos und schäumt nicht. Die Herrn Flandin und Danger sammeln dabei den Arsenik nicht metallisch auf, sondern verbrennen das Gas und sammeln die sich dabei bildende arsenige Säure; letztere vermischen sie mit etwas schwarzem Fluß, und reduciren sie in einer Glasröhre. Bei einem Versuch, welcher durch Verkohlung von Gelatine nebst schweflig- und phosphorigsaurem Ammoniak und Terpentin mit Salpetersäure angestellt wurde, konnten in dem Apparate keine Flecken erhalten werden; als man der Mischung jedoch einige Tropfen einer wäßrigen Lösung weißen Arseniks zusetzte, entstanden sogleich große gelbe Flecken, welche aber außer Arsenik noch eine organische Sub-

stanz mit eingemengt enthalten, sich aber dennoch leicht in Salpetersäure auflösen.

Um einen Begriff von der Leichtigkeit zu geben, mit welcher man Arsenik in Eingeweiden nach Absorption dieses Giftes nachweist, so wie auch von der Menge in welcher man es erhält, diene folgender Fall: Die Leber eines Hundes, welcher mit 15 Centigrammen in Wasser gelöster arseniger Säure vergiftet worden, wurde getrocknet und mit 3mal so viel concentrirter Salpetersäure verkohlt; die 25 Minuten mit destillirtem Wasser gekochte Kohle gab ein Decoct, das filtrirt in dem Marsh'schen Apparat gebracht wurde; das Gas gab eine Menge brauner, glänzender Arsenikflecken; nachdem man 40 dieser Flecken in 2 kleinen Schalen gesammelt hatte, fügte man statt der Gasleitungsröhre eine beträchtlich längere ein, in welche man Asbest eingebracht hatte; nachdem sie wenige Minuten durch eine Spirituslampe erhitzt worden, bildete sich ein Ring von metallischen Arsenik, während man zugleich an der Spitze der Röhre Flecken zu sammeln fortfuhr. Nachdem man so ungefähr eine Stunde lang Arsenik gesammelt hatte, wurde das Experiment, obwohl sich noch Arsenik entwickelte, aufgehoben.

Eine 3te Methode der Verkohlung der thierischen Substanzen, welche ebenfalls einen sehr guten Erfolg nach Dr.fila liefert, besteht darin, daß man die Leber oder Milz u. c. mit doppelt so viel Salpeter in einem Mörser zerreibt, die Masse trocknet und hierauf in einen glühenden Schmelztiegel einträgt, nachdem die Masse verbrannt ist, bringt man Wasser hinzu, zersetzt sie in einer Porzellanschale mit reiner concentrirten Schwefelsäure, erhitzt die Lösung zum Kochen, um alle Salpetersäure zu verjagen, hierauf setzt man wieder Wasser hinzu und bringt die Lösung in den Marsh'schen Apparat. (So sehr Dr.fila dieses Verfahren rühmt,

so sieht man doch, daß es das Umständlichste ist, ohne bessere Resultate zu liefern)

Auch auf den Arsenikgehalt des Zinks nahm Orfila Rücksicht, ohne jedoch eine Spur in demselben finden zu können; (das deutsche Zink enthält sehr häufig Arsenik, ja mir ist im Handel fast noch keines vorgekommen, welches nicht Spuren von Arsenik enthalten habe, jedoch geschieht es, daß von einem und demselben Zinkfuchen ein Stück arsenikfrei, während ein anderes arsenikhaltig ist, es scheint demnach arsenikhaltiges Zink hier und da vertheilt, eingesprengt, zu seyn.)

Als Schlußthatsachen dieses Berichtes werden angeführt:

- 1) daß man, in Folge unvollkommener Verkohlung oder Einäschung thierischer Stoffe, bisweilen bei der Anwendung des Marsh'schen Apparates Flecken erhält, die, ohne arsenikhaltig zu seyn, doch deren Aussehen haben können;
- 2) daß man aber diese Flecken unmöglich mit den Arsenikflecken verwechseln kann, wenn man sie den chemischen Reactionen unterwirft;
- 3) daß unter allen Verkohlungsarten für toxicologische Untersuchung jene durch Schwefelsäure und die Einäschung durch salpetersaures Kali, den Vorzug verdienen.

Verbesserungen.

Seite	3. Zeile	10 von	Oben	statt	Rothgiltierz	lies	Rothgültigerz.
"	6.	"	8	"	"	wie	Zinn lies mit Zinn.
"	6.	"	1	"	Unten	"	wenn aus lies wenn ein aus
"	7.	"	10	"	Oben	"	Phosphor-Zinn lies Phosphor, Zinn.
"	9.	"	7	"	"	"	er lies es.
"	9.	"	15	"	"	"	ihn lies es.
"	11.	"	13	"	"	"	zu lies so
"	19.	"	6	"	Unten	"	gelbes lies gelben.
"	24.	"	2	"	Oben	"	Anfluche lies Anfluge.
"	26.	"	5	"	Unten	"	daran lies davon.
"	33.	"	13	"	"	"	Kolen lies Kohlen.