zurückgehalten wurde; auf ähnliche Weise möchte auch das Eisenchlorid durch Vermittelung des Alkohols oder des Wassers das Gas kräftiger zurückhalten können, als das trockne Chlorid, und die zurückhaltende Kraft kann immer als eine Anzeige der Stärke der absorbirenden gelten. (The philos. Mag. and Annals of Philos. IV. Herr Graham hat die neuen Verbindungen *Alcoate* genannt, um den Ausdruck *Vinate* zu vermeiden, der an die Sulfovinat und weinsäuren Salze überhaupt erinnern könnte. Da der Ausdruck *Alcoat* mir nicht gut gewählt scheint, und Alkoholat eine andere Bedeutung erhalten hat, besonders in der Pharmacie, so habe ich zur Bezeichnung der von Herrn Graham entdeckten Verbindungen in festen Verhältnissen zwischen Alkohol, Salzen u. s. w. den Namen *Alkohodat* passender gehalten. Br.).

Zur Erforschung des Arsenikgiftes in höchst geringer Gegenwart;

vom

Apotheker Dr. Zier in Zerbst,
Ehrenmitglied des Vereins.

Eine in der Art merkwürdige Vergiftungsgeschichte, daß für die beabsichtigte Tödtung anfangs weißer Arsenik, dann, nachdem dieser ohne weitere Erfolge ausgebrochen, gelber Arsenik angewendet worden war, und endlich danach dieser Gabe der Tod nicht erfolgte, der Mörder den Tod durch Verblutung herbeiführte, gab dem mit der chemischen Untersuchung des übersandten Magens u. s. w. des Todten Beauftragten, Veranlassung, einiges für diesen Gegenstand Neues zu beobachten.

Das Darthun des Arsenikgiftes in vergifteten Leichenamen erfordert sehr geringe Fähigkeiten eines gewöhnlichen Apothekers, sobald das Gift gleichsam mit Löffeln aus den Magen genommen werden kann, es verlangt aber einen geübten umsichtigen Chemiker, wenn Minima des Giftes und zumal des bereits veränderten gelösten Giftes mit solcher Klarheit dargethan werden sollen, daß ein richterliches Erkenntniß darauf ausgesprochen werden kann *).

Die so eben erwähnte Untersuchung wies Spuren gelöster Arseniger Säure und kaum wägbare Theilchen fein gepulverten gelben Schwefelarseniks nach, vermengt mit Speisebrey, Koth u. s. w. wie gewöhnlich. Der ganze Mageninhalt war geringe, das genommene Gift durch Erbrechen fast ohne Hinterlassung desselben hinweggeschafft. Der Untersuchende gab den Ausdruck in Gegenwart zweier Gifte, nämlich des gelben und des weißen Arseniks: „Letzteres Gift, die arsenige Säure, unwahrscheinlich entstanden durch Zersetzung des Operments, sondern wahrscheinlich durch Einbringung des weißen Arseniks in Substanz neben dem Opermente.“

Dieses Resultat der Analyse wurde späterhin durch die Untersuchung des Richters, durch die Aussagen des Mörders, wie einleitend erzählt, bestätigt.

Alle Gewichtsmengen des im Magen, den Gedärmen u. s. w. gefundenen gelösten und ungelösten Giftes, betrugen kaum 2 Gran.

Wenn man von so geringer Menge natürlich nur einen geringsten Antheil zu oft unzähligen Versuchen verwenden darf, so wird die Wirkung der Reagentien nicht selten undeutlich, und kann wohl zu Trugschlüssen verleiten.

*) Vergl. Repertorium für die Chemie von Dr. Franz des W. II. Art. Arsenik.

In dieser Beziehung ist sehr zu empfehlen, jeden Versuch, den man mit der des Arsenikgehalts verdächtigen Auflösung macht, gleichzeitig durch einen zweiten begleiten zu lassen, in welchem dasselbe Reagens auf eine möglichst gleich beschaffene Lösung des Arseniks, also auch möglichst mit gleich geringen Arsenikgehalt wirkt.

Der Untersucher hat oft noch keine Ueberzeugung erhalten, als er schon den ihm zu Gebot stehenden Gegenstand so weit verwendet sieht, daß er einen letzten Rest kaum anzugreifen wagt, um nicht das dem Richter u. s. w. durch eigenes Anschauen des Giftes Ueberzeugende zu verlieren.

Für diesen Fall sichert man sich einen Vorrath ohne Ende, wenn man alle durch Reagentien erhaltene verdächtige Niederschläge gut aussüßt, auf dem Filter (selbst den geringsten, den man kaum auf den getrockneten Filter bemerkt) und mit diesem denselben ohne Hülfe erhöhten Wärme trocknet und aufbewahrt. Nöthigenfalls behandle man solche Filter vereinigt mit schwacher alkalischer Lauge, und nachher mit schwacher Säure.

Man erhält hierdurch zwei arsenikhaltige Flüssigkeiten, aus denen von Neuem das Gift zu scheiden ist, oder welche, versteht sich mit steter Rücksicht oder nach Beseitigung derjenigen Metalloxyde, welche die Reagentien einführten, und die entweder das Kali oder die Säure mitlösten, sogleich weiter geprüft werden können.

Ein Arsenikgehalt auf diese Weise aus den Niederschlägen gewonnen, tritt von animalischen und vegetabilischen Stoffen reiner hervor, als er es in der Magenbrühe war, die Reagentien wirken daher entscheidender hier als dort.

Einen neuen Beweis, wie unschuldige Körper auf diejenigen Reagentien, welche wir zur Arsenikentdeckung benutzen, ähnlich wie Arsenik wirken, gab ein Gemenge von Mandeln und Rosinen, welches neben den Todten gefunden

nebst vielen andern dergleichen Gegenständen zur Prüfung auf Gift überschickt worden war. Ungeachtet jenes Gemenge äußerlich nicht verdächtig erschien, wurde es mit schwacher Säure behandelt und das Filtrat geprüft. Die vorzüglichsten Entdeckungsmittel für Arsenik wirkten auf diese Brühe wie auf eine arsenikhaltige, und doch enthielt sie nicht eine Spur des Giftes.

Eine vergleichende Arbeit über ein Gemenge reiner Mandeln und Rosinen ließ jenem verdächtigen sehr ähnliche Erscheinungen erkennen.

Also wurde ein neuer Beweis, daß man den Reagentien allein hier nicht trauen darf, selbst nicht, wenn mehrere derselben einen gleichen Schluß zulassen.

Viele der bisher vorzüglichsten Reagentien auf Arsenigsäure erfordern, bei nur geringster Gegenwart des Giftes, viele Genauigkeit und Umsicht, wenn sie deutliche Erfolge geben sollen.

Das Kalkwasser wirkt bekanntlich am besten, wenn die arsenigsäurehaltige Flüssigkeit möglichst vollkommen neutral in das siedende Wasser gegeben wird. Aber auch unter dieser Vorsicht bleibt bisweilen die Bildung des arsenigsauren Kalkes aus, wenn nur Minima des Giftes zugegen sind, und besonders wenn man mit Flüssigkeiten arbeitet, die neben dem Gifte thierische oder pflanzliche Stoffe enthalten.

Ich nehme an, daß diese letzteren basisch oder sauer wirken, wenn gleich Reagentien diese Eigenschaft nicht anzeigen. In dieser Absicht theile ich den Gegenstand, setze der einen Hälfte einen kleinen Tropfen Säure, der andern Alkali zu, und sogleich erscheint in dem einen der Theile Trübung, die dann in dem andern entsprechend herbeigeführt wird.

Eine höchst geringe Alkalität der zu prüfenden Flüssigkeit wirkt weniger nachtheilig als einige Acidität.

Das salpetersaure Silberoxyd verlangt ebenfalls einen vollkommen neutralen Zustand des zu Prüfenden, und muß selbst frey von allen freyen Säuren seyn, wenn es auf geringsten Arsenikgehalt den bekannten Erfolg geben soll. Deshalb wende ich hier die reine Lösung des reinen Höllesteins an. Der Erfolg ist am deutlichsten, wenn die vereinigten Körper erwärmt werden. Sie geben ohne Erwärmung, falls Minima des Arseniks zugegen sind, eine milchig fleischfarbene Nüanze, bei der Erwärmung aber einen dunkelziegelrothen Niederschlag.

Die Kupfersalze erzeugen in einer Flüssigkeit, die arsenigsaures Kali enthält, das bekannte Scheel'sche Grün. Ist ein Minimum der Säure da, so genügt es nicht, daß dieselbe an ein Alkali gebunden ist, wenn dieses nicht etwas vorwaltet. Bei vollkommenster Neutralität wirkt das neutrale Kupfersalz wenig mächtig, nur sehr undeutlich. Es erscheint zwar ein geringer Niederschlag allmählig, aber mit schmutziger gelbgrauer Farbe. Nur wenn die zu prüfende Flüssigkeit nicht zu wenig alkalisch ist, findet der pagerygrüne Niederschlag statt.

In dem Innbegriff der Pharmacie vom Herrn Prof. Buchner, steht S. 505 die Angabe: „Um sich zu überzeugen, ob der Niederschlag (nämlich der durch schwefelsaures Kupferammonium in arsenigtsaurer Lösung hervorgebracht wird) kein kohlensaures oder chromsaures ist, darf man nur einen Tropfen freyes Ammoniak zusehen, löse sich derselbe mit blauer Farbe leicht auf, so ist kein Arsenik vorhanden.“ Diese Angabe ist nur bedingungsweise richtig. Ist der arsenikhaltige Niederschlag bedeutend, so löst ein einziger Tropfen Ammoniak denselben allerdings nicht

vollkommen, und bei zu großer Verdünnung nicht leicht wieder auf, ist er aber gering und in nicht zu viel des flüssigen Mittels vertheilt, so reicht ein Tropfen freies Ammonium hin, den arsenikhaltigen Niederschlag und zwar leicht und mit blauer Farbe aufzulösen. Ich bin nicht der Ansicht, daß Herr Prof. Buchner eine Unlöslichkeit des Arsenik-Kupferhydrats annimmt, sondern bin der Meinung, daß eine schwerere Löslichkeit gemeint wird, allein so wie der Satz dort steht, ohne Bestimmung der Menge des Niederschlags zu einem Tropfen Ammonium, und ohne diesen einen Tropfen besonders hervorzuheben, kann bei wenig Erfahrenen Irrthum veranlaßt werden.

Freies Ammonium löst das Arsenik-Kupferhydrat auf. Deshalb ereignet es sich bisweilen, daß eine erkannt arsenige Säure haltende Flüssigkeit weder durch schwefelsaures Kupferoxyd, noch durch das schwefels. Ammon-Kupfer einen grünen Niederschlag erleidet, und um so weniger, wenn man, den Forderungen der Lehrbücher folgend, die freie Arsenigsäure an Alkali gebunden hatte. Dieser Fall tritt immer ein, wenn, wie nicht selten, die zu prüfende Flüssigkeit ein Ammoniaksalz oder freies Ammoniak enthält, welche der Beachtung des Arbeiters entgingen. Wo nur Spuren des Giftes zu entdecken sind, reicht der Ammoniakgehalt des Kupfersalzes schon allein hin, die Bildung eines Niederschlags zu verhindern. Sind bedeutende Antheile des Giftes verhältnißmäßig zugegen, so verhindert die geringe Gegenwart des Ammoniaks die Erscheinung allerdings nicht. In jenem, den Satzungen der Lehrbücher scheinbar nur widrigen, Falle unterlasse man entweder die Verbindung der Säure mit einem Alkali, oder setze dem Versuche ein paar Tropfen der verdünnten Schwefelsäure hinzu, um

den Niederschlag hervorzurufen. Zweckwidrig würde es seyn, die schon das Kupfersalz enthaltende Flüssigkeit zu erhitzen, indem dadurch der zu bildende Niederschlag zerlegt werden würde, wenigstens sein Charakteristisches verliert.

Jedenfalls, sobald man Spuren der arsenigen Säure entdecken will, thut man gut, das Ammoniak-Kupfersalz zu vermeiden als Reagens, und die zu prüfende Flüssigkeit auf Ammoniak zu prüfen vor dem Zusatz des Kupfersalzes, wo man denn nach Zusatz von etwas Kali durch Erwärmen das etwa nachtheilige Ammoniak leicht beseitigt.

Die Regel der Lehrbücher ist aber dahin abzuändern, daß es heiße: „die arsenige Säure ist an Kali oder Natrium zu binden u. s. w.“ statt im Allgemeinen an ein Alkali, wenn man Spuren derselben mittelst Kupfersalz entdecken will.

Für die Darstellung des Arsenikmetalles aus kleinsten Mengen arsenikhaltiger Körper hat man neuerlich einige vorzügliche Methoden angegeben. Aber auch für diese sind einige Regeln der Vorsicht gut. Nach den Umständen vereinige ich den arsenikführenden Körper mit Kali oder mit Borax und Kohlenpulver. Das Gemisch so trocken wie nur möglich, ohne das Gift zu verflüchtigen, bringe ich fast locker, und jedenfalls nicht etwa eingedrückt in eine etwa 5 Zoll lange, 2 Linien weite Glasröhre, die ich an einem Ende zugeschmolzen habe. Diese Röhre hat möglichst schwarzes Glas.

Auf das Arsenikgemisch bringe ich ohngefähr eine Linie hoch trockenes Kohlenpulver; mittelst eines kleinen Papierholzens reinige ich die innern Wände der Röhre bis zum Pulver hinab, damit der metallische Anflug recht deutlich hervortritt.

Die Oeffnung der Röhre schlicße ich locker durch eine

kleine Spitzhüte aus Papier gedrehet. Jetzt bilde ich durch einen Bogen geglätteten Papiers ein großes Feld auf dem Tisch. Die eine Ecke des Vierecks nimmt eine Weingeistlampe ein. Ueber die Flamme derselben erwärme ich den Inhalt der Röhre allmählig, diese immer so gerichtet, daß ihre Mündung nach dem entgegengesetzten Winkel des Papierquadrats zeigt. Diese Vorrichtung giebt den Vortheil, daß wenn je in Folge eines zu schnellen Entwickelns der Feuchtigkeits des Pulvers in der Röhre eine kleine Expulsion statt findet, die den Inhalt herauswirft, dieser von dem geglätteten Papiere ohne Verlust wieder gesammelt werden kann. Allmählig wird die Glasröhre zur Weingeistflamme heruntergelassen, und endlich in dieselbe. Hierbei beachte ich, daß der Inhalt in allen seinen Theilen immer gleichmäßig steigend erwärmt wird; denn ich habe beobachtet, daß ein Erhitzen von unten nach oben den Inhalt der Röhre zur Mündung derselben herauswirft, ein Erhitzen von oben nach unten aber eine Explosion verursacht, bei welcher das Pulver einen Ausweg durch den zugeschmolzenen Theil der Röhre sucht, diese also zerbricht. Auf jene Weise scheidet sich das Metall nicht begrenzt, sondern dicht am und im Kohlenpulver ab, um es als einen reinen Metallring zu gewinnen, rücte ich die Röhre tiefer in die Flamme. In dem Maße steigt das Arsenikmetall so hoch als ich es treiben will. Ich beendige die Arbeit, sobald das Metall vollkommen aus dem Pulver herausgetreten ist, sich ohngefähr in Mitte der Röhre befindet. Dann blase ich, unterhalb des Metalles und oberhalb des Kohlenpulvers, die Glasröhre zu und verfare eben so mit der Mündung der Glasröhre.

So wird der Metallring, gegen alles geschützt, der Verhärde übergeben.

Man hüte sich vor zu starken Glasröhren, sie springen leicht und geben keinen guten Erfolg.

Man drücke nie das Pulver ein, sonst erfolgt ohnfehlbar ein Zertrümmern der Röhre oder eine Explosion.

Uebrigens erfolgt die Deduction sehr leicht, und Istel Grau Arsenikmetall giebt einen ziemlich großen Metallring. Sind geringere Mengen darzustellen, so thut man gut, noch engere Glasröhren zu wählen.

Jrgendwo, ich weiß nicht wo, habe ich gelesen, man möge zur Entdeckung des Arsens in Flüssigkeiten einen Streifen Papier mit letztern tränken, trocknen lassen und anzünden, und aus den Geruch, der sich dabei entwickelt, auch die Anwesenheit des Giftes erkennen. Gegen solches Beweismittel ist sehr zu warnen. Der Geruch nach Arsenik darf überhaupt nur als Nebebeweis gelten. Fast alle Papiere verbreiten beim langsamen Verbrennen einen dem dampfenden Arsenik ähnlichen Geruch. Tabackraucher erkennen beim Anzünden des Tabacks mittelst Papier oft wohl deutlich einen Rauchtalggeschmack und Geruch. Diese Erscheinung gab vor Jahren Veranlassung, daß der Verf. von der Behörde aufgefordert wurde, mehrere der Art verdächtige Papiere zu untersuchen. Sie verbreiteten ausgezeichnet den Arsenikgeruch, enthielten jedoch keine Spur des Giftes.

Wer sich jener Methode bedienen will, wähle wenigstens vorsichtig eine brauchbare Sorte Papier aus, und unterlasse nicht, vergleichende Verbrennung anzustellen mit nicht getränktem Papiere.

Eine Arsenikvergiftung mittelst Oxyment kommt selten vor, und deshalb wahrscheinlich behandeln die Lehrbücher die Ausmittelung dieses Giftes nicht mit der Sorgfalt, die sie der Arsenigenzsäure gegeben haben. Einige Erfahrungen werden daher manchen willkommen seyn.

Als Lösungsmittel wende ich vorzugsweise kassisch, kohlensaures Kali an. Das Alkali wirkt zu sehr lösend auf den Nebeneinhalt des Magens und dessen Wände, die Säuren aber, selbst die salpetersäure haltende Salzsäure in ziemlich concentrirtem Zustande, wirken wenig auf den Schwefelarsenik, und doch mehr zersetzend als nur lösend, wodurch die Arbeit in Bestimmung der Quantität des Giftes weitausfrüger wird *).

Findet sich das gelbe Arsenikgift sichtbar in einiger Menge, und zwar nicht zu fein gepulvert gegenwärtig, so suche ich vor der Behandlung mit Kali den größten Theil des Giftes durch Abschlännen zu gewinnen, und behandle nun den abgeschlännten Brei mit Kali und nöthigenfalls die Wände der Eingeweide.

Die filtrirte kalische Schwefelarseniklösung wird etwas bei mäßiger Wärme verdichtet. Einem kleinen Theile der Flüssigkeit setze ich einen Antheil starken Weingeist zu. Findet hierdurch ein Gerinnen statt (Auscheidung von Schleim u. s. w.), so bringe ich die ganze Masse zuvörderst zum Gerinnen, filtrire wieder und verdünne den Weingeist.

Jetzt sättige ich behutsam das Kali mittelst irgend einer Säure. Der ganze Gehalt des Schwefelarseniks scheidet sich aus, und dient nun wie jener durch Abschlännen gewonnene Theil zu weiteren Untersuchungen. Es kann der

*) Ich glaube beobachtet zu haben, daß während der Einwirkung der Säuren auf das Sperment eine theilweise Reduction desselben statt findet, der Art, daß ein Arsenikschwefel niedrigerer Schwefelung mit rother Farbe, also Arsalgar gebildet wird, der schwerer löslich ist, und aus welchem endlich ein Arsenikschwefel noch niedrigerer Schwefelung sich bildet mit schwarzer Farbe. Ich habe aber noch keine Gelegenheit gehabt, mich davon sicher zu überzeugen. Z.

Fall eintreten, daß etwas Arsenik in der Flüssigkeit zurückbleibt, indem das Metall nicht genug Schwefelwasserstoff fand, um sich gänzlich auszuscheiden. Diesen Hinterhalt erkennt und scheidet man leicht mittelst Schwefelwasserstoffgas. Für Schwefelarsenik in Kalien sind die Säuren sehr gute Entdeckungsmittel. Sie zeigen noch sehr geringe Spuren durch das Gelbwerden der Flüssigkeit an.

Einen beliebigen Antheil des auf einem oder dem andern Wege gewonnenen Schwefelarseniks zerlege ich mittelst Salpeter im Platinslößel, und prüfe nun ferner, wie bekannt, auf Arseniksäure.

Bei jener Zerlegung im Kleinen thut man gut, sich der Flamme des Röhrchens zu bedienen, dieselbe auf den äußersten Rand des Sößels hinleitend. Richtet man sie mitten in das Arsenikgemisch, so findet zu stürmische Zersetzung statt, es geht der größte Theil des Arseniks dabei verloren.

Decourdemanche im Journ. de Pharm. XIII. 27. (S. dieses Archiv XIX. 224. XXI. 82) sagt: „das Opermement verliere durch Behandlung mit Wasser viele Procente Arsenigsäure“, und ferner ebenda, „es zersetzt das Wasser und bilde Schwefelwasserstoff und Arsenigsäure.“

In Voraussetzung richtiger Beobachtung wäre also diese lösliche Eigenschaft des Opermements wahrscheinlich mittelbare Ursache der Wirkung dieses Körpers als Gift, und ferner dürfte man sich nicht länger verwundern, wenn man neben dem Opermemente in den damit vergifteten Leichnamen auch nichts oder minder Arsenigsäure fände, wie dies in der erwähnten Untersuchung der Fall war.

Ich habe jene Angaben geprüft, fand mich nach der Prüfung aber veranlaßt, die gefundene Arsenigsäure nicht als in Folge zersetzten Opermements hervorgetreten anzusehen.

Im Voraus hat die Angabe Decourdemanche's manches wider sich.

Beachten wir die mächtige Verbindungsthätigkeit des Schwefels zum Arsenik, welche unendlich große Verdünnung der Stoff durch Wasser nicht zu unterdrücken vermag, so dürfen wir nicht voraussetzen, daß das gleiche Agens, das Wasser, vermögend seyn wird, die stattgefundene Vereinigung der Elemente wieder zu zerlegen, oder, was dasselbe, durch dieselben zerlegt zu werden. Es hieße so viel, als zwei Elemente, die das gewaltigste Bestreben haben sich zu vereinigen, erhalten das entgegengesetzte Bestreben in dem Augenblick, in welchen sie sich vereinigt haben; oder zwei Elemente, die, sobald ihre einzelnen Lösungen sich berühren, einen so unlöslichen Körper bilden, daß nicht die mindeste Spur von denselben in dem Lösungsmittel bleibt, verliere im Moment des Vereins diesen Charakter, und sich bestrebt, sich in demselben Mittel, welches sie auswich, zu lösen.

Es erscheint hiernach, und nehmen wir das Opperment als eine chemische, eine gesättigte ruhende Verbindung, wo ein Element genau durch das andere im Schach erhalten wird, an, die obige Beobachtung sehr unwahrscheinlich.

Doch dasjenige, was wir unter dem Trivial-Namen Opperment kennen, ist zwar immer ein Schwefelarsenik, aber nicht immer ein in gleichen Verhältnissen Zusammengesetztes. Wir unterscheiden in dieser Hinsicht ein natürliches Opperment, dem das durch Sublimation Gewonnene ähnlich ist, und dessen sich die Indigfärber bedienen, von demjenigen, dessen sich die Malerey bedient, welches durch Schmelzung dargestellt ist, und welches bald mehr bald minder Schwefel enthält, und endlich von demjenigen, welches auf bekanntem chemischen Wege durch Niederschlagung gewonnen wird.

Das Operment mit blättrigem Gefüge, das natürlich oder durch Sublimation dargestellte, ist nicht immer als ein gesättigter Körper anzusehen, es enthält neben der chemischen gesättigten Verbindung, neben Operment, nicht selten freie Arsenigsäure, und gewöhnlich, was hierin jedoch unwesentlich zu seyn scheint, kleine eingesprengte Partzien rothen Arsens, Realgar.

Das durch Niederschlagung erhaltene Operment kommt demjenigen natürlichen gleich, welches keine unverbundene Arsenigsäure enthält, sobald es durch Schwefelwasserstoffgas in einer wässrigen Lösung des weissen Arsens erzeugt wurde, es weicht aber mehr oder minder davon ab, wenn es durch Vereinigung einer Kaliarseniklösung mit einer Schwefelkalilösung vermittelst Säurezusatz dargestellt ist, indem es auf diesem Wege bald mehr bald minder Schwefelniederschlag ohne Arsenik aufnimmt, je nach dem Verhältniß und den Gehalt des Schwefelkali und der zugesetzten Säure.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß diese verschiedenen Opermente nach ihrem verschiedenen Gehalt sich verschieden verhalten gegen Agentien und so auch gegen Wasser.

Das künstliche Operment der Mahler, glasig im Bruch, welches die schöne Farbe des Königsgelb hat (ein zusammengeschmolzenes), löst sich in fortdauernder Behandlung mit Wasser endlich ganz auf.

Das Operment durch Niederschlagung gewonnen aus den kalischen Lösungen wird ebenfalls aufgelöst, jedoch viel langsamer.

Das blättrige Operment, fein gepulvert mit schwacher Lösung des basisch kohlens. Kali etwas gewaschen, gab aber dem Wasser, nachdem es einigemal erneuert worden war, keinen fernern Gehalt an Arsenigsäure.

1 Decigr. blättrigen Operments so behandelst, und

während 4 Tage digerirt mit 8 Unzen Wasser, gab diesem durchaus keinen Arsenikgehalt. Die neutrale Verbindung des Schwefels mit Arsenik als solche ist das krystallisirte Operment zu betrachten, ist also in Wasser durchaus unlöslich, während dem ein anderes Operment, welches freien Schwefel oder freie Säure enthält, nicht so sehr schwer und gänzlich vom Wasser gelöst werden kann. Ich habe die krystallisirten Opermente in der Regel der Art gefunden, daß sie, auch ohne vorheriges Auswaschen, durchaus keinen Arsenik abgaben.

Diese Versuche wurden in gewöhnlicher Temperatur, in Digestionswärme und beim Sieden angestellt.

De cour demanche's Beobachtung ist also zum Theil nur richtig, und er erklärt die Thatsache, wie es scheint, auch nicht ganz richtig, indem er die lösende und zersetzende Ursach dem Wasser allein zuschreibt, da sie vielmehr bei der atmosphärischen Luft zu suchen seyn wird, mit deren Hülfe das Schwefelarsenik oxydirt wird und dann in Wasser sich löst, vielleicht dabei einen Antheil desselben zerlegend. Die große Neigung sowohl des Arseniks wie des Schwefels zur Oxydation ist bekannt, daß oxydirt beide Körper sich leicht lösen lassen, eben so. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, sofern das Operment einen Antheil freie Arsenigsäure enthält, dieselbe die Lösung begünstigend wirkt, daß eben so die begonnene Säuerung eine Lösung des Operments befördert.

Für die gerichtliche Untersuchung hat man, sobald Operment neben gelöster Arsenigsäure gefunden wird, bei Abwesenheit des Arsenikdentydros in Substanz, zuvörderst die Menge der Säure gegen die Schwefelung des Arseniks, dann aber die Struktur des letztern zu erforschen, um mit Wahrscheinlichkeit auf gleichzeitige Vergiftung durch beide Gifte schließen zu können.

Das Operment mit blättrig krystallinischem Gefüge

erleidet *) nur schwer eine und nur eine theilweise Lösung, eine größere, wenn es unverbundenes Arsenikdeutoxyd enthält.

Das Operment der Mahler und das durch Niederschlagung aus kalischen Lösungen löst sich leichter und endlich gänzlich auf, indem es zerlegt wird.

Decourdemanche sagt am angeführten Orte: „während der Lösung (Zersetzung) des Operments entwickelt sich Schwefelwasserstoff **).“ Durch den Geruchssinn habe ich dasselbe niemals wahrnehmen können, allein ein mit Weinsalzlösung getränktes Papier wurde oberhalb der Wasserflüche allmählig geschwärzt. Angenommen aber, es bilde sich wirklich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit, die Arsensäure gelöst hält, so müßte doch augenblicklich Operment gebildet werden, mindestens die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annehmen. Dies findet aber nicht statt, die Flüssigkeit ist immer ungetrübt und farblos. Eine Kleinigkeit Schwefelkalklösung und dann Säure hinzugefügt, zeigt sogleich den Arsenikgehalt an, so wie derselbe auch schon durch eine schwach saure Reaction des Filtrats angedeutet wird. Wenn man zudem mittelst Operment gewonnenen arsenikhaltigen Wasser schwefelsaures Kupferammonium giebt, so wird ein Arsenikkupferhydrat gebildet mit reiner papagengrüner Farbe. Dies würde nicht der Fall seyn, wenn Schwefelwasserstoff zugegen wären. Die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs bleibt daher noch sehr ungewiß. Ist sie erwiesen, so wird der gerichtliche Chemiker auch die luftarrigen Gebilde

*) Als solches wurde das in obiger Untersuchung gefundene unter dem Glase erkannt. Z.

**) Jener Chemiker nimmt also hier eine wirkungslose Gegenwart des Schwefelwasserstoffs neben Arsenikdeutoxyd an, was Thatsachen widerspricht. Z.

des Magens u. s. w. zu untersuchen haben, um dadurch auf die ursprüngliche Beschaffenheit des Giftes schließen zu können, wenn nur Atome gelösten Arsenikgiftes dargethan werden.

Nachdem gewöhnliche Prüfungsmittel in den Operamentwässern aber auch keine Spur Schwefelsäure anzeigten, zerlegte ich eine Parthie eines solchen Wassers mittelst salpetersaurem Kupfersalzes, nachdem jenes zuvor schwach alkalisch gemacht worden war, mittelst Ammoniak. Der papageygrüne Niederschlag war aufs Filter gesammelt, die Filtrate zeigten ferner keine Spur Arsenigsäure, denn ungeachtet eines geringen Ueberschusses des salpetersauren Kupfers gaben weder ein geringer Ueberschuß an Säure noch an Ammoniak einen grünen Niederschlag weiter an. Diese Filtrate wurden behutsam verdunstet, das rückständige Salz gelöst und vermittelst salpetersauren Baryts geprüft. Es zeigte durchaus keine Schwefelsäure an. Man ließ einen Theil des Salzrückstandes auf Augenblicke in Fluß kommen, um ein Unteroxyd der Schwefelsäure, welches dennoch zugegen seyn konnte, vermittelst des gegenwärtigen salpetersauren Salzes mehr zu oxydiren. Die Lösung des so behandelten Salzes zeigte dennoch keine Spur Schwefelsäure.

Wenn demnach während der Zersetzung des Arsenikschwefels durch Wasser auch keine Schwefelsäure gebildet wird, so bleibt fast nichts übrig, als zur Annahme zurückzukehren, die Decourdemanche gab, und in dieser Beziehung erwähne ich noch, daß ich zwar niemals während der Behandlung des Schwefelarseniks mit Wasser, Schwefelwasserstoff durch den Geruchssinn wahrgenommen habe, daß ich denselben Stoff aber deutlich bemerkte in solchen Gläsern, die mit den Filtraten, also ohne substantielles Operament, zum Theil gefüllt, nur leicht mittelst Papier bedeckt, einige Tage nach der Auflösung ruhig gestanden hatten.