das Zusammendrücken der Masura zu festen Klümpchen leicht verhüten laßt. Das Geriebene schütte ich auf einen Bogen gegartetes Papier, und habe ich am Gewichte die benöthigte Menge davon, so lasse ich es in den Zuckerhasen ablaufen, und wiege dann den Liquor Ammonii caustic. und die übrigen Ingredienzien dazu, verbinde es sogleich mit nasser Blase und stelle es in den Keller; täglich schwenke ich das Glas, ohne solches zu öffnen, und innerhalb 3 — 4 Tagen hat sich die Seife ohne angewandte Wärme völlig aufgelöst, so daß das Ganze die Consistenz einer Gelatina hat.

Ueber die Methoden zur Entdeckung des Arseniks.

(Mitgetheilt aus den Annals of Philosophy. January 1824 von Dr. R. Brandes).

Es ist zu verschiedenen Zeiten über die Bestimmung der Gegenwart des Arseniks sowohl im Magen als wie in den Speisen derer, welche als Opfer seiner giftigen Wirkungen fielen, so viel geredet worden daß einige Weitläufigkeit nicht zu vermeiden wäre, um den Gegenstand noch genauer zu übersehen, als wie es in Dr. Paris's Werke über die medizinische Jurisprudenz geschehen ist. Ich will jetzt von keinem neuen Reagens für den Arsenik reden, sondern mein Vorschlag

schlag betrifft bloß die Gebrauchsmethoden einiger der schon bekannten Mittel und eine Vereinfachung ihrer Anwendung. Ich will auch nicht in eine Geschichte der verschiedenen vorgeschlagenen Mittel eingehen, sondern mich selbst auf die Behandlungsweise der Anwendung der folgenden Reagentien beschränken, nämlich: die Reduction der arsenichten Säure zu Metall, der Gebrauch des Schwefelwasserstoffs, des schwefelsauren Kupfers und des salpetersauren Silbers, und ich hoffe den erforderlichen kleinen Apparat deutlich genug zu beschreiben, um alle Zweifel und Schwierigkeiten zu entfernen.

Dr. Paris bemerkt in seinem Werke (V. II. p. 252) sehr richtig, „daß die Entdeckung der Gegenwart des Arsens in einer vermischten Masse von Nahrungssubstanzen lange eine wichtige und schwierige Aufgabe gewesen sey, weil gefärbte Flüssigkeiten die Anzeigen auf Arsenik undeutlich machen, verändern und selbst verhindern können.“ Dr. Paris wendet sich deshalb zu dem Vorschlag von Orfila, die Farbstoffe durch Hülfe von Chlorin zu zerstören und zu verändern. Da diese Methode aber so viele Schwierigkeiten und manche Quellen zu Irrthümern mit sich führt: so hat Dr. Paris vorgeschlagen, die Flüssigkeit so lange mit einer Auflösung von Silber-Ammoniak zu präcipitiren, bis alle Körper, welche dadurch angegriffen werden, gefällt sind, und dann den Niederschlag der Wirkung des schwarzen Flusses in einer Glasröhre

auszusetzen, um den Arsenik im metallischen Zustande zu sublimiren.

Beim Nachdenken über diesen Gegenstand schien es mir, daß die thierische Kohle (schwarzes Elfenbein) vortheilhaft würde angewandt werden können, um die färbenden Theile zu zerstören. Ich vermischte deshalb mit selbiger eine gefärbte arsenikalische Flüssigkeit, den Liquor arsenicalis Pharmac. Lond., und fand, daß die färbende Materie dadurch so vollständig zerstört wurde, schon in einigen Minuten, daß das salpetersaure Silber oder jedes andere Reagens sehr gut gebraucht werden konnte. Ich wiederholte diese Versuche mit Portwein, Fleischbrühe und einem starken Aufgusse von Zwiebeln, *) und es gelang mir, in allen diesen Fällen eine für das feinste Reagens hinreichend farblose Flüssigkeit hervorzubringen. Man könnte vermuthen, daß die Phosphorsäure, welche die thierische Kohle enthält, einigen Einfluß auf die Entstehung des gelben Niederschlages mit Silber haben könnte, ich fand jedoch, daß bloßer Wein oder reines Wasser, welche mit der Thierkohle digerirt worden waren, keine Wirkung mit dem salpetersauren Silber hervorbrachten,

bis

*) Ich erwähne besonders des Zwiebelaufgusses, weil viele Fälle auf die Zweideutigkeit geführt haben, welche seine gelbe Farbe verursachen können. Er wurde unmittelbar entfärbt. S. das Werk von Paris und Fonblanque. (Vol. III. 199). Ph.

Ueber die Reaction der Zwiebelabkochung in Vergleich mit der Arsenikauflösung siehe Wittings Versuche in dieser Zeitschrift B. II. S. 150.

bis auf einen schwachen Niederschlag von Chloride, und um dieses zu verhindern, muß das Eisenbein auf einem Filter mit destillirtem Wasser so lange gewaschen werden, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf das Silbernitrat wirkt. Wenn jedoch das gebrannte Eisenbein von guter Qualität ist: so ist diese Vorsicht nicht einmal nöthig.

Schwefelwasserstoff.

In der Voraussetzung, daß die auf arsenichte Säure verdächtige Substanz in destillirtem Wasser ohne Zusatz eines Alkali's gekocht, und wie oben beschrieben, von ihrer färbenden Materie gereinigt worden sey, so ist das erste Reagens, dessen Wirkung sie zu untersuchen ist, eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser. Diese ist jeder anderen gefärbten Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, wie die Lösungen der Hydrosulfate oder insbesondere dem Schwefelwasserstoff — Schwefelammonium vorzuziehen; denn letztere Flüssigkeit besitzt im verdünnten Zustande die Farbe, welche wir durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die arsenichte Säure hervorbringen wollen. Die Methode, die Auflösung des Schwefelwasserstoffgases zu bereiten, ist sehr einfach. In ein Kölbchen gebe man ohngefähr zwei Unzen Salzsäure, ohne sie mit Wasser zu verdünnen, und anderthalb Unzen gepulvertes Schwefelantimon, befestige in den Hals des Kolbens einen Kork und setze durch densel-

ben den kürzeren Schenkel einer zweimal rechtwinklig gekrümmten Röhre, bringe den längeren Schenkel in ein Glas, welches destillirtes Wasser enthält, und erhize das Rößchen mit einer Weingeistlampe. Es wird bald Schwefelwasserstoffgas entstehen, und obgleich viel davon entweichen wird, dennoch eine hinreichende Menge im Wasser gelöst bleiben. Wenn man sich kein destillirtes Wasser verschaffen kann: so kann man Regenwasser gebrauchen, und ist dieses den Augenblick nicht vorhanden, gewöhnliches Wasser nehmen, welches gesocht, abgekühlt und wieder hell geworden ist. Die Figur 3. wird diesen Apparat deutlich genug erklären.

Wenn man keine Glasröhre zur Hand hat, so kann man auch eine aus Eisenblech zusammenlöthen. Der kürzere Schenkel kann $2\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll lang seyn, der mittlere Theil und der längere Schenkel können jeder 6 Zoll lang und der Durchmesser ohngefähr $\frac{1}{2}$ Zoll seyn. Diese Röhre wird durch den Kork geleitet und entspricht ihrem Zweck sehr wohl. ohngeachtet das Zinn von dem Gase, während seines Durchganges, und von der Auflösung, in welche die Röhre taucht, angegriffen wird.

Zu dieser farblosen und hellen Auflösung setzt man in einem Weinglase oder einer Phiole etwas der verdächtigen Flüssigkeit; wenn diese arsenichte Säure enthält: so wird eine gelb gefärbte Flüssigkeit entstehen und nach Verlauf einiger Stunden ein gelber Nieders

Niederschlag sich ablagern. Man hat diesem Reagens vorgeworfen, daß das Antimon eine ähnliche Färbung hervorbringe; während auch in der Farbe einige Ähnlichkeit vorhanden ist, so zeigt sich doch in der Wirkung dieser Unterschied: das Antimon giebt einen unmittelbaren Niederschlag, von einer mehr orange Farbe.

Schwefelsaures Kupfer.

Die arsenichte Säure hat keine Wirkung auf das schwefelsaure Kupfer, mit Beihülfe eines Alkali's aber giebt sie damit sogleich einen grünen Niederschlag von arsenichtsauren Kupfer. Man hat diesem Reagens vorgeworfen, daß es ein trügendes Ansehn bewirken könne, wenn die verdächtige Lösung eine gelbe Farbe besitze; für diesen Fall habe ich aber schon (durch die Entfärbung der Flüssigkeit) vorgebeugt. Wenn das schwefelsaure Kupfer Eisenoxid enthält; so kann auch durch den bloßen Zusatz von Kali zu der Auflösung ein grünlicher Niederschlag entstehen. Dieses Reagens kann auf zwei Wegen gebraucht werden. Erstens: Man setze einige Tropfen einer alkalischen Auflösung, wie von Kali, oder dem basischen kohlensauren Salze desselben zu der verdächtigen Lösung, und bringe sie nach der Vermischung in die Lösung des schwefelsauren Kupfers. Ist arsenichte Säure vorhanden: so wird ein grüner Niederschlag entstehen, und nun giebt es eine Methode, um jeden Zweifel zu entfernen, welche,

so

so viel ich mich erinnere, noch nicht bemerkt worden ist. Zweitens: Um gewiß zu seyn, daß das schwefelsaure Kupfer kein Eisenoxid enthält, setze man der Auflösung desselben zuerst etwas Kali zu; war das Salz rein, so entsteht ein schön blauer Niederschlag; nun setze man die verdächtige Flüssigkeit hinzu, und wenn arsenichte Säure vorhanden ist: wird die blaue Farbe des Niederschlages in eine grüne verwandelt werden.

Salpetersaures Silber.

Um die durch Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Kupfer erhaltenen Resultate zu befestigen, ist das salpetersaure Silber ein Reagens, welches mit Nutzen angewandt werden kann. Die erste Methode ist einfach die: Man setze der verdächtigen Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silber zu, welche man, um alle überschüssige Säure zu vermeiden, aus dem krystallisirten oder geschmolzenen Salze bereiten muß. Nach der Vermischung beider Flüssigkeiten tröpfele man eine Auflösung von Ammoniak, oder Kali, Liqueur ammoniae oder Liqueur potassae, nach der Pharm. Lond., hinzu. Ist arsenige Säure vorhanden: so wird ein hellgelber Niederschlag von arsenichtsäurem Silber entstehen, welcher sich bei einem Ueberschuß von Salpetersäure oder von Ammoniak wieder auflöst; so daß wenn man glauben sollte, zuviel Ammoniak hinzugesetzt zu haben, Salpetersäure den Niederschlag wieder herstellen kann. Kali hat nicht diese Unbequemlichkeit

lichkeit des Ammoniak, das arsenichtsaure Silber aufzulösen: aber der Gebrauch des Silbers führt noch eine andere Unbequemlichkeit mit sich. Die thierischen Flüssigkeiten enthalten sammtlich salzsaure Salze, und deshalb wird auch die Flüssigkeit von den Contentis des Magens wahrscheinlich mit dem salpetersauren Silber einen weißen Niederschlag von Silberchlorid geben. Wenn jedoch die Gegenwart von Arsenik durch die vorstehenden Reagentien bestimmt worden ist: so müssen das Silberchlorid und das arsenichtsaure Silber zugleich niederfallen, und der getrocknete Niederschlag muß dann dem jetzt zu beschreibenden Metallisationsprozeß unterworfen werden.

Die Reaction des salpetersauren Silbers ist Zweideutigkeiten unterworfen, und hierüber finde ich am zweckmäßigsten das anzuführen, was Dr. Paris in dem oben berührten Werke Vol. II. p. 241 anführt.

„Die alkalischen Phosphate bringen mit dem Silber Niederschläge hervor, welche in Farbe und Ansehn dem arsenichtsauren Silber gleichen. Dieses ist ein Hauptpunkt in der Vertheidigung *Donnalps* für den Mörder des Herrn *Downing*, und dieses muß als ein gegründeter Einwurf angesehen werden, wenn der Versuch so angestellt ist; aber es giebt andere Reagentien, welche diese Körper unmittelbar unterscheiden, wie wir beim Silber: Ammoniak, als Reagens für Arsenik zu zeigen Gelegenheit haben werden. Auch hat der Entdecker eine Methode der Anwendung gezeigt,

durch

durch welche jeder Irrthum oder jeder Zweifel, welcher von der Gegenwart eines Phosphorsalzes herrühren könnte, beseitigt wird. Diese Methode besteht darin, den Versuch auf Schreibpapier auszuführen, statt in Gläsern. Man tröpfe etwas der verdächtigen Flüssigkeit auf weißes Schreibpapier und mache damit einen breiten Strich; längs desselben ziehe man ein Stück Hollrnsstein einigemal nach einander langsam herunter, wodurch ein dem Indtanischen Gelb an Farbe ähnlicher Strich sich zeigen wird; und dieser entsteht gleichfalls bei der Gegenwart von Arseniksäure und einem alkalischen Phosphate, aber der von ersterer ist grob, käsig, und flockig, als wie durch ein Eragon bewirkt; der von letzterem hingegen ist homogen und gleichförmig gleich dem Strich mit einer Wasserfarbe; aber eine noch wichtigere und mehr unterscheidende Eigenthümlichkeit zeigt sich bald; denn in weniger als zwei Minuten geht das phosphorsaure Gelb in ein sattes Grün über, welches immer dunkler wird und zuletzt ganz schwarz erscheint; während auf der anderen Seite das arseniksaure Gelb bleibend ist, wenigstens für einige Zeit, nach welcher es braun wird. Bei diesen Versuchen muß man das Sonnenlicht vermeiden, weil darin die Farbenänderung zu schnell von Statten geht. Auch ist es zur Vorsicht anzurathen, bei der Prüfung ähnliche Versuche mit einer arsenikhaltigen Flüssigkeit und einer andern, welche ein phosphorsaures Salz enthält, als Vergleichungspunkte anzustellen.

Die

Die Zweideutigkeit, welche aus dem Gebrauch des salpetersauren Silbers entstehen kann, ist auch besonders durch Smithson genügend zu vermeiden gelehrt worden. Seine Methode besteht darin: die arsenichte Säure in Arseniksäure oder vielmehr in arseniksaures Kali zu verwandeln; und Hr. S. bemerkt, daß ein Tropfen einer Auflösung von Arsenikoxid in Wasser, welche bei $54,5^{\circ}$ F. nicht über $\frac{1}{80}$ Arsenikoxid enthält, auf salpetersaures Kali auf ein Platinblech gebracht und geschmolzen, eine hinlängliche Menge von arseniksaurem Silber giebt. Wenn man aber keine festen Theilchen von Arsenikoxid erhalten kann, so kann man die Gegenwart desselben doch darthun, wenn man die dasselbe enthaltenden Materien mit Wasser erhitzt. Statt eines Platinspatels kann man auch eine Glasröhre oder den Boden eines schicklichen Glases gebrauchen. Man bringt darein ein wenig der verdächtigen Lösung, welche durch andere Reagentien die Gegenwart des Arseniks angedeutet hat; giebt dann einen kleinen Kristall von Salpeter hinein, raucht mittelst einer Spirituslampe die Lösung zur Trockne ab, und erhitzt sie darauf stärker auf dieselbe Art. Auf den Rückstand giebt man jetzt etwas destillirtes Wasser, löst ihn auf und setzt der Auflösung etwas salpetersaures Silber hinzu; enthielt der Rückstand vor dem Erhitzen arsenichte Säure, so enthielt er nachher arseniksaures Kali und er wird mit salpetersaurem Silber jetzt ohne Alkalizusatz einen ziegelrothen Niederschlag geben.

geben. Nach wiederholten Versuchen kann ich die durch diese Versuche erhaltenen Resultate als beweisend ansehen. Das Experiment ist kürzer und die daraus abzuleitenden Schlüsse sind nicht minder richtig, wenn man die arsenichte Säure und den Salpeter im gepulverten Zustande gebraucht; da aber ersterer nach Vergiftungen nicht immer in solchem Zustande zu haben ist; so erwähne ich hier der Auflösung, als sehr genügende Resultate gebend.

Reduction.

Ich will nun noch die Methode anführen, um durch Reduction der arsenichten Säure zu Metall die vorstehenden Versuche zu bestätigen. Wenn die zu erhaltende Menge arsenichter Säure sehr gering ist: so löse man das Ganze in destillirtem Wasser auf und sammle auch die, durch die Wirkung der verschiedenen Reagentien erhaltenen Niederschläge, um sie auch der Metallisation zu unterwerfen. Wenn aber die Menge der arsenichten Säure so groß ist, daß man wenigstens einen Gran für die Reduction aufsparen kann, so braucht man jene Präcipitate nicht zu berücksichtigen, und kann dadurch mehrere Zweideutigkeiten ersparen.

In Dr. Paris's oben berührtem Werke (Vol. II. p. 233) ist dieser Prozeß so beschrieben: „Man mische
einen

*) S. Ziegler's treffliche Abhandlung über diesen Gegenstand in dieser Zeitschrift B. 1. S. 176. 1822.
Dr.

einen Theil der verdächtigen Substanz in Pulver, mit ihrem dreifachen Gewichte schwarzen Fluß, *) bringe die Mischung in eine dünne Glasröhre von ohngefähr 8 Zoll Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser, welche an ihrem unteren Ende zugeschmolzen ist. Sollte an den Seitenwänden der Röhre etwas von dem Pulver hängen geblieben seyn; so muß dieses mit einer Feder sorgfältig abgewischt werden, damit die innere Fläche der Röhre vollkommen rein und trocken ist. Das verschlossene Ende der Röhre kann zur größeren Vorsicht mit einer dünnen Lage einer Mischung von Pfeisenthon und Sand beschlagen werden: doch ist dieses nicht absolut nothwendig. Das offene Ende der Röhre wird mit einem Papierkegel lose bedeckt. Das beschlagene Ende der Röhre muß nun der Wirkung der Hitze unterworfen werden, indem man es über in einer Kohlpfanne rothglühende Kohlen bringt, und so zehn Minuten, oder eine Viertelstunde lang erhitzt. War die verdächtige Natur der geprüften Substanz gegründet: so wird sich metallischer Arsenik sublimirt zeigen, welcher den oberen Theil der Röhre mit einer glänzenden Metallrinde überdecken wird. Dieser Theil der Glasröhre kann durch eine Felle von dem übrigen Theile abgetrennt werden, wodurch man den metallischen

sehen

*) Diese Substanz soll die Kohle in einem außerordentlich fein zertheilten Zustande und kohlensaures Kali enthalten. Sie wird bereitet, wenn man in einem Schmelzriegel 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter glühet. Ph.

schen Sublimat sammeln und weiter prüfen kann. Wird ein Theil desselben auf ein erhitztes Eisen geworfen: so wird dieser die Arseniknatur verrathen, wenn er dicke, stark nach Knoblauch riechende Dämpfe ausstößt. Ein anderer Theil muß zu künftigen Versuchen bewahrt werden.

Diese Methode wird als die entscheidendste betrachtet, und ist es in der That auch, doch hierüber wollen wir nachher sprechen, und jetzt nur bemerken, daß sie sehr fern davon ist, ein sehr empfindliches Reagens zu seyn; denn Dr. Vostock gesteht, daß wenn weniger als $\frac{1}{4}$ Gran genommen werden konnten, er nicht sagen konnte, daß der metallische Ueberzug deutlich genug gewesen sey; und Dr. Black scheint angenommen zu haben, daß ein Gran die geringste Menge sey, welche durch diesen Prozeß noch deutlich genug erkannt werden könne.“

Diese Methode ist ohne Frage vortrefflich, ich habe aber gefunden, daß die Reduction ganz vortrefflich durch eine Spirituslampe bewirkt werden kann. In der That, es kann sich treffen, daß eine Glasröhre, wie sie in dem vorstehenden Verfahren beschrieben worden ist, nicht zur Hand ist, und auch eine Spirituslampe kann fehlen. Ich habe daher folgenden Plan befolgt. Ein Stück verzinnnes Blech, ohne gefahr einen Zoll lang, wird zu einem Cylinder von ohngefähr $\frac{3}{8}$ Zoll im Durchmesser aufgewickelt, und wenn die Kanten gut zusammengeschlämmert sind: so
braucht

broucht man kein Loth. Man durchbohre nun einen Kork, welcher auf ein Glas wohl paßt, ziehe einen baumwollenen Docht durch die kurze Blechröhre, und stecke diese nun so durch den Kork auf das Glas, wodurch man eine Lampe bekommt, welche eine gute Flamme giebt. Statt der Glasröhre, welche jedoch weit vorzuziehen ist, habe ich auch wohl mit den vom Dr. Paris angegebenen Präcautionen ein gewöhnliches 10 Drachmen Glas genommen, welches im Verhältniß zu seinem Durchmesser ziemlich lang ist.

Das verdächtige Pulver und der schwarze Fluß müssen aber nicht auf den Boden des Glases reichen, da dieser sonst wegen seiner Dicke beim Erwärmen bald reißen würde. Man muß daher das Glas nur an den Seiten erhitzen, der Arsenik wird bald sublimiren, und nachdem das Glas mit einer Felle zerschnitten worden ist, wird er bei der Hitze der Spirituslampe den wohlbekannten Knoblauchgeruch ausstoßen. In der That, wenn die Menge der arsenichten Säure hinreichend ist, so kann der Geruch des sich verflüchtigenden Metalls mit als Bestätigung des Beweises dienen; es ist aber zu bemerken, daß sie dann zuvor mit Kohle vermischt werden muß, oder mit anderen dieselbe reducirenden Substanzen, denn obgleich die arsenichte Säure sich in der Hitze verflüchtigt und weiße Dämpfe ausstößt; so giebt sie doch keinen Geruch aus.

Ich schließe hiermit diese Abhandlung und glaube, daß ich durch die Anwendung der thierischen Kohle in

dem

dem in Rede stehendem Verfahren, einige Erleichterungen gebracht habe, die Reductionsanzeigen des schwefelsauren Kupfers glaube ich erhöht und die Reduction durch Anwendung gewöhnlicher Instrumente, die jedem zu Gebote stehen, weniger schwierig gemacht zu haben.

Ueber die Entdeckung kleiner Mengen von Arsenik.

Von Dr. A. L. S. Traill.

(Aus einem Schreiben an R. Phillips).

Mitgetheilt aus den *Annals of Philosophy*. Febr. 1824. p. 151.
von Dr. R. Brandes.

„Ihre sehr interessante Abhandlung über die Reagentien für Arsenik in der letzten Nummer der *Annals* und die Untersuchung der Contenta eines Magens, in welchen ich diese giftige Substanz entdeckte, lenkte meine Gedanken auf einen Gegenstand, welcher schon oft meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatte, nämlich die Substanzen im Nahrungskanal solcher Personen, welche unter verdächtigen Umständen gestorben sind.

Ihre Bemerkungen über die Anwendung der gewöhnlichen flüssigen Reagentien sind sehr richtig und lassen nach meiner Ansicht über diesen Gegenstand nichts mehr zu wünschen übrig, aber ich bin lange schon auf die irrhümliche Meinung einiger Autoren von Auf aufmerksam gewesen, in Bezug auf die angenommene

Unnütz-