

Dritte Abtheilung.

Toxicologische Chemie.

Beschreibung eines neuen Verfahrens, um kleine Quantitäten Arsenik von den Substanzen abzuscheiden, womit er gemischt ist; von *James Marsh.* ¹⁾

Obgleich die Methoden, wodurch man die Gegenwart kleiner Quantitäten von Arsenik in Nahrungsmitteln, im Inhalt des Magens, und in seiner Vermischung mit verschiedenen anderen thierischen und vegetabilischen Substanzen entdecken kann, in der neuesten Zeit sehr verbessert worden sind, so fehlte doch noch immer ein Verfahren, um ihn schnell und bequem in reinem Zustande auszuscheiden und dann für sich allein mit den geeigneten Reagentien untersuchen zu können. Durch dieses Verfahren sollte überdiess der Arsenik nicht nur in seinem gewöhnlichen Zustande als weisser Arsenik oder arsenige Säure leicht entdeckt und metallisch dargestellt werden können, sondern auch wenn er als vollkommene Arseniksäure oder als eine Verbindung einer dieser beiden Säuren mit Alkalien vorhanden ist. Ich vermuthete, dass sich dieser Zweck erreichen liesse, wenn man mit dem Arsenik Wasserstoffgas im Augenblicke seiner Entbindung in Be-

¹⁾ Edinburgh new. Philosoph. Journ. Octob. 1836; daraus in Dingler's polytech. Journal. Bd. 63, S. 448.

rührung bringt: dieses Gas müsste nämlich den Arsenik zuerst desoxydiren und sich dann mit demselben zu dem bekannten Arsenikwasserstoffgas verbinden. Wenn der Arsenik einmal in gasförmigen Zustand versetzt ist, trennt er sich (so zu sagen) freiwillig von der Flüssigkeit, worin er vorher aufgelöst war, und kann in einem gewöhnlichen Gasapparat zur weiteren Untersuchung gesammelt werden; dadurch würde natürlich das mühsame, schwierige und umständliche Verfahren, welches man gegenwärtig befolgt um den Arsenik in organischen Substanzen zu entdecken, sehr vereinfacht werden.

Ich hatte das Vergnügen, durch Versuche meine Vermuthungen bestätigt zu finden und war auf diesem Wege im Stande, nicht nur sehr kleine Quantitäten Arsenik von Gries, Suppe, Porter, Kaffee und anderen flüssigen Nahrungsmitteln abzuscheiden, sondern, indem ich den Process lange genug fortsetzte, konnte ich auch allen (?) Arsenik aus diesen Substanzen als Arsenikwasserstoffgas entfernen, welches rein oder höchstens mit überschüssigem Wasserstoffgas gemischt war.

Zündet man dieses Gas an, während es aus einer Röhre mit feiner Oeffnung in die Luft ausströmt, so wird der Wasserstoff, als der brennbarste Bestandtheil desselben, zuerst verbrennen, also Wasserdampf erzeugen, während sich der Arsenik entweder in metallischem Zustande, oder als arsenige Säure absetzt, je nachdem das Gas theilweise oder ganz mit der Luft in Berührung kommt. Hält man z. B. ein kaltes Stück Fensterglas gegen die Flamme, so wird sich sogleich eine dünne Haut von metallischem Arsenik auf dessen Oberfläche absetzen; lässt man aber die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre streichen, so wird sich letztere in Zeit von einer halben Minute innen mit einem weissen

pulverigen Sublimat von arseniger Säure überziehen. Richtet man die Flamme hingegen schief in die Röhre, so dass sie das Glas streift, so setzt sie den Arsenik zum Theil in metallischem Zustande ab. Hält man in letzterem Falle die Röhre, während sie noch warm ist, an die Nase, so bemerkt man den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch des Arseniks. Das Arsenikwasserstoffgas hat ebenfalls ganz denselben Geruch; man muss aber nur mit grosser Vorsicht riechen, weil jeder Kubikzoll desselben ungefähr einen Viertelsgran Arsenik enthält.

Der zu diesen Versuchen erforderliche Apparat (Fig. 1) ist höchst einfach; er besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche etwa $\frac{3}{4}$ Zoll inneren Durchmesser hat und in Form eines Hebels *a*, *a* gebogen ist; der kürzere Schenkel ist ungefähr fünf und der längere beiläufig acht Zoll lang. Ein Sperrhahn *b*, welcher sich in eine Röhre mit feiner Oeffnung endigt, ist durch einen Kork gestecht und mit demselben in der Oeffnung des kürzeren Schenkels der Röhre luftdicht befestigt (nöthigenfalls kann man ihn noch mit Terpenthinkitt lutiren). Um den Apparat in senkrechter Stellung zu befestigen, dient ein Holzblock *c*, welcher den unteren Theil der Stütze *d* aufnimmt, und in demselben Block befindet sich auch eine Vertiefung für den Bug der Röhre *a*, *a*. Zwei Kautschukstreifen *e*, *e* halten die Röhre fest an ihrer Stelle.

Die auf Arsenik zu untersuchende Substanz muss, wenn sie nicht in flüssigem Zustande ist, wie z. B. Brod, Pasteten etc., mit zwei oder drei Unzen reinen Wassers lange genug gekocht werden. Das so erhaltene Gemisch muss dann auf einen Filter gebracht werden, um die festeren Theile abzusondern; dicke Suppen oder den Inhalt

des Magens kann man mit Wasser verdünnen und ebenfalls filtriren; dünne Suppen, Wein, Branntwein, Bier, Kaffee, Thee und ähnliche Flüssigkeiten hingegen kann man ohne vorläufige Behandlung anwenden.

Wenn der Apparat gebraucht werden soll, senkt man ein etwa einen Zoll langes Stück von einem Glasstabe in den kürzeren Schenkel und bringt hierauf ein Stück reines Zinkblech hinein, welches etwa anderthalb Zoll lang, einen halben Zoll breit und doppelt gebogen ist, so dass es in der Röhre so lange herabsinkt, bis es durch das zuerst eingelegte Glasstück aufgehoben wird. Hierauf befestigt man den Sperrhahn, welcher mit einer Röhre mit feiner Oeffnung versehen ist, an seiner Stelle, und dreht den Griff so, dass der Hahn offen bleibt. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit vorläufig mit anderthalb bis drei Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 7 Wasser) vermischt worden ist, giesst man davon in den langen Schenkel so lange, bis sie in dem kurzen beiläufig einen Viertelszoll unter dem Kork steht. Es erheben sich dann bald Gasblasen von dem Zink, welche aus reinem Wasserstoffgas bestehen, wenn kein Arsenik vorhanden ist; enthält die Flüssigkeit aber Arsenik in irgend einer Form aufgelöst, so wird das Gas auch Arsenikwasserstoff enthalten. Die ersten Portionen desselben lässt man entweichen, damit sie die wenige im Apparate zurückgebliebene atmosphärische Luft mit sich führen; hierauf schliesst man den Hahn, und das Gas sammelt sich nun in dem kürzeren Schenkel an, indem es die Flüssigkeit im längeren so lange hinauftreibt, bis sie in dem kürzeren unter dem Zinkstück steht, worauf alle weitere Gaserzeugung aufhört. So erhält man also eine Portion Gas, welche sich unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule von sieben bis acht Zoll Höhe befindet:

wenn folglich der Hahn geöffnet wird, strömt das Gas mit einiger Gewalt durch die Oeffnung der Röhre auf dem Hahn, und wenn man es beim Austreten anzündet (was durch einen Assistenten schnell geschehen muss) und dann ein Stück Kron- oder Fensterglas *f* horizontal darüber hält, so dass die Verbrennung etwas verzögert wird, so setzt sich der Arsenik in metallischem Zustande auf dem Glas ab; der Sauerstoff der Luft dient nämlich während des Processes bloss zum Oxydiren des Wasserstoffs. Wenn kein Arsenik vorhanden ist, sieht die Flamme ganz anders aus; das Glas wird zwar im ersten Augenblick durch das neu gebildete Wasser, welches sich darauf absetzt, getrübt, in wenigen Secunden steigt aber die Hitze so, dass es vollkommen klar wird, und oft sogar in Stücke zerbricht.

Will man den Arsenik als arsenige Säure oder weissen Arsenik erhalten, so hält man eine Röhre von einem Viertelzoll oder einem halben Zoll Durchmesser (je nach der Grösse der Flamme) und acht bis zehn Zoll Länge senkrecht über den brennenden Gasstrom, so dass das Gas vollkommen verbrennen und der mit ihm verbundene Arsenik hinreichend oxydirt werden kann; die Röhre wird sich dann innen mit einer Quantität arseniger Säure überziehen, welche mit dem Arsenikgehalt der Flüssigkeit in Verhältniss steht.

Wenn man die Glasröhre unter einem Winkel von beiläufig fünfundvierzig Grad über die Flamme hält, so kann man sich auf dreierlei Art zugleich von der Gegenwart des Arseniks überzeugen; es setzt sich nämlich in dem Theil der Röhre, welche von der Flamme getroffen wird, metallischer Arsenik ab, und in kurzer Entfernung von ihm weisser Arsenik oder arsenige Säure; an jedem

Ende der Röhre, womit der Versuch gemacht wurde, kann man überdiess den Knoblauchgeruch bemerken.

So wie das während der Operation erzeugte Gas verzehrt wird, fällt die saure Mischung in den Schenkel der Röhre zurück, und kommt also wieder mit dem Zink in Berührung, worauf man bald einen neuen Gasvorrath erhält; wird dieses Gas nach einer der oben angegebenen Methoden geprüft, so zeigt es sich ebenfalls arsenikhaltig, und dieser Prozess kann so oft, als es nöthig ist, wiederholt werden, bis endlich das Gas nur noch aus reinem Wasserstoff besteht.

Wenn man in diesem Apparate gewisse gemischte oder zusammengesetzte Flüssigkeiten, besonders Wein, Bier, Kaffee, Thee, Suppe, den Mageninhalt, überhaupt irgend eine schleimige oder eiweisshaltige Mischung behandelt, so sammelt sich eine grosse Menge Schaum oben in der Röhre, wodurch das Ausströmen des Gases verhindert werden kann. Damit dieses entweder gar nicht oder doch nur in geringem Grade Statt finden kann, streiche ich den kurzen Schenkel des Apparates innen mit Oel oder Talg aus, ehe ich die zu untersuchende Substanz hineibringe, oder ich giesse auch einige Tropfen Alkohol oder Baumöl auf deren Oberfläche, ehe ich den Sperrhahn mit seinem Zugehör einsetze. Die Röhre mag übrigens anfangs noch so viel Schaum enthalten, so wird nach einer bis zwei Stunden ihr Inneres klar geworden seyn, indem die Blasen bersten, und zwar ohne dass dadurch die Resultate im Geringsten afficirt werden.

Wenn nur eine sehr geringe Menge Arsenik vorhanden ist, ist es überhaupt sehr vorthailhaft, den Wasserstoff nicht zu schnell sich entwickeln zu lassen, damit er Zeit hat, den Arsenik aufzunehmen.

Ein dünner Glastrichter lässt sich gut benutzen, wenn man einen Ess- oder Theelöffel voll Substanz zur Untersuchung bekommen kann. In diesem Falle füllt man die Röhre zum Theil mit gewöhnlichem Wasser und lässt Raum genug für die zu untersuchende Substanz; ein Stück Zink wird mit einem Fadern oder Draht an dem Kork angehängt, so dass es sich in der Achse der Röhre befindet; und die zu untersuchende und vorläufig mit verdünnter Schwefelsäure vermischte Flüssigkeit wird sodann durch den Trichter vorsichtig in die Röhre gegossen, so dass sie den Zink umgiebt und so wenig als möglich mit dem unter ihm befindlichen Wasser vermischt wird; endlich befestigt man den Sperrhahn mit seinem Zugehör in der Mündung der Röhre. Das Gas entbindet sich dann wie vorher, und man operirt auch ganz auf dieselbe Art damit.

Ich muss hier das Verfahren beschreiben, welches ich nach jeder Operation befolge, um mich zu überzeugen, dass kein Arsenik innen an der Röhre oder an dem Kork und seinem Zugehör zurückgeblieben ist, ehe ich meinen Apparat zu einem andern Versuche wieder anwende. Es ist folgendes: nachdem ich den Apparat mit reinem Wasser ausgewaschen habe, bringe ich ein Stück Zink hinein und fülle ihn bis auf einen halben Zoll von der Mündung des kurzen Schenkels mit Wasser; dann giesse ich zwei Drachmen verdünnte Schwefelsäure hinein und befestige den Sperrhahn und Kork an ihrer Stelle; es wird in diesem Falle wie zuvor Wasserstoffgas frei und füllt die Röhre. Zündet man nun das Gas, welches nach geöffnetem Hahn ausströmt, an, und hält wie zuvor ein Stück Fensterglas darüber, so wird sich Arsenik auf dem Glas absetzen, wenn solcher zurückgeblieben ist; in diesem Falle muss diese Operation so oft wiederholt

werden, bis das Glas nach der Einwirkung des Gases vollkommen rein bleibt.

Wenn ich von der verdächtigen Mischung zwei bis vier Pinten (zu circa $1\frac{1}{2}$ Pf. Wasser) anzuwenden Gelegenheit habe, bediene ich mich des in Fig. 2 abgebildeten Instrumentes, welches in der Hauptsache mit den bekannten Zündmaschinen übereinstimmt, wobei ein Wasserstoffgasstrom durch Platinschwamm entzündet wird. Das äussere Gefäss *a*, welches ich anwende, fasst voll vier Pinten; der Sperrhahn lässt das Gas senkrecht durch eine Oeffnung austreten, welche zwei- bis dreimal weiter als an den käuflichen Zündmaschinen ist; an dem Kork des Sperrhahns *b* ist ein Faden oder Draht befestigt, um ein Stück Zink *c* in der Glasglocke aufhängen zu können.

Mit einem Instrument dieser Art habe ich aus einer Mischung, welche einen Gran Arsenik in achtundzwanzig tausend Gran Wasser (oder vier Imperialpinten) aufgelöst enthielt, über hundert deutliche Krusten von metallischem Arsenik erhalten.

Aehnliche Resultate wurden mit vollständigem Erfolg mit drei Pinten sehr dicker Suppe, eben so viel Portwein, Porter, Thee, Kaffee etc. erhalten. Es ist jedoch zu bemerken, dass ich den Prozess hiebei nur langsam vorschreiten liess, und dass die Mischung erst nach mehreren Tagen aufhörte, Anzeichen der Gegenwart von Arsenik zu geben; auch wurde von Zeit zu Zeit eine viel grössere Menge Zink und Schwefelsäure angewandt als bei dem kleinen Röhrenapparate, weil die Menge der Substanz bei dieser Operationsweise ebenfalls viel beträchtlicher war.

Mit dem kleinen Apparate erhielt ich deutliche metallische Krusten, wenn ich auch nur einen Tropfen von Fowler's Arsenikauflösung anwandte, obgleich ein solcher nur den 120sten Theil eines Grans enthält.

Im künstlichen Operment und Realgar, in Scheele's Gran, und im Schwefelantimon lässt sich die Gegenwart des Arseniks durch mein Verfahren leicht nachweisen, wenn man auch nur einen halben Gran von irgend einer dieser Verbindungen anwendet.

Die Apparate, welche ich oben beschrieben habe, ziehe ich allen anderen vor; im Falle der Noth kann man sich jedoch noch viel einfacher bedienen, z. B. einer Arzneiphiole, welche zwei Unzen Wasser fasst, mit einem thönernen Pfeifeurohr etc.

Endlich muss ich noch bemerken, dass nicht selten im Handel Zink vorkommt, welcher an und für sich schon Arsenik enthält und daher bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Arsenikwasserstoffgas liefert. Desswegen muss man sich vor Allem von der Reinheit des bei diesen Proben anzuwendenden Zinks versichern; diess ist aber sehr leicht, denn man braucht nur ein Stückchen davon mit etwas verdünnter Schwefelsäure in den Apparat zu bringen und das entbundene Gas über dem Hahn anzuzünden; wenn es auf der Glasplatte keine metallische Haut und in der offenen Glasröhre keinen Sublimat von weissem Arsenik absetzt, ist der Zink als hinreichend rein und brauchbar zu betrachten¹⁾.

¹⁾ Sehr häufig enthält aber auch die im Handel vorkommende (englische) Schwefelsäure Arsenik und man darf daher zu diesen Versuchen nur rectificirte Säure anwenden oder man muss zuvor das Wasserstoffgas, welches sie nach der Verdünnung mit reinem Zink entbindet, auf einen Arsenikgehalt probiren. In der neuesten Zeit hat man bekanntlich im Phosphor, der Phosphorsäure und vielen anderen Säuren und Salzen, die mittelst (englischer) Schwefelsäure bereitet und zu Arzneien benutzt werden, Arsenik gefunden, was allerdings von Einfluss auf die Gesundheit seyn muss

Die neue Methode, die arsenige Säure dadurch zu entdecken, dass man sie in Arsenikwasserstoffgas verwandelt und den bei dessen Verbrennung sich absetzenden Arsenik auffängt, ist nicht nur die eleganteste, sondern auch die empfindlichste aller bisher bekannt gewordenen. Hr. Herapath, welcher sich viel mit der Untersuchung vergifteter Substanzen beschäftigt hat, schlägt im Magazine of popular Science, Dec. 1836 vor, anstatt der Glasplatte zum Abkühlen der Flamme und Auflösen der Kruste ein Glimmerblatt anzuwenden, mit drei Tropfen Wasser an verschiedenen Stellen auf einer seiner Oberflächen; wenn man die Flamme unter einen dieser Tropfen spielen lässt, so erhält die Verdampfung des Wassers diesen Theil kalt und die Kruste wird dicker, während man zugleich der Gefahr des Zerspringens überhoben ist; kehrt man dann die Platte um und hält die Tropfen einen nach dem anderen in geringer Höhe über die Flamme, so werden sie zu Auflösungen von arseniger Säure, welche man mit den geeigneten Reagentien prüfen kann; bei quantitativen Versuchen kann man die Producte der Flamme in einer grossen Kugel verdichten, die arsenige Säure dann auflösen und durch Schwefelwasserstoff fällen.

Man sollte glauben, dass wenn die Kenntniss dieser empfindlichen und untrüglichen Probe auf Arsenik allgemein bekannt wäre, gar kein Versuch einer heimlichen Vergiftung mehr gemacht würde.
