

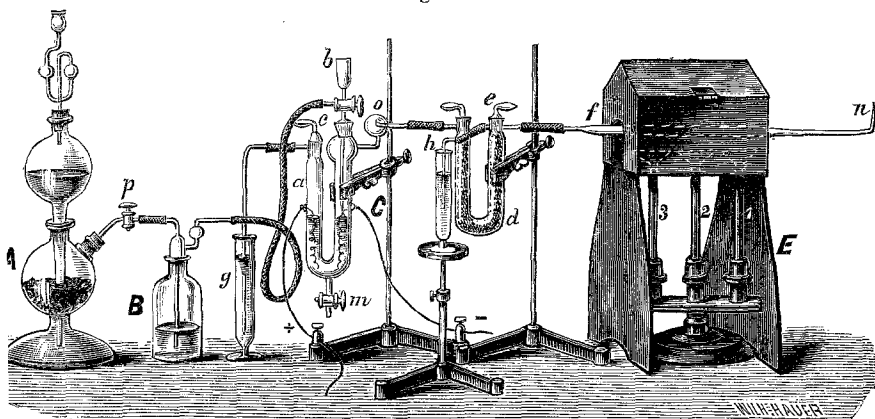
## 3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

**W. Lenz.**

**Der Nachweis des Arsens** durch elektrolytische Entwicklung von Arsenwasserstoff ist, wie früher schon Dragendorff\*) bemerkt hat, möglicherweise die empfindlichste unter allen bekannten Methoden des Arsennachweises. In neuerer Zeit hat sich nun C. H. Wolff\*\*) mit Vervollkommenung der Methode beschäftigt und insbesondere einen geeigneten Apparat construirt.

Fig. 7.



Letzterer (Fig. 7\*\*\*) besteht aus dem Wasserstoffentwicklungsapparate A nebst Waschflasche B, dem Entwicklungs- oder Zersetzungsrohr a nebst Stativ C, dem Trockenrohr d, dem kleinen Verbrennungsofen E mit dreiflammiger Gaslampe und dem Glasrohre f. In die beiden Schenkelwandungen des Entwicklungsrohres a sind die in Form dünner

\*) Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, 1876, S. 347. Ich füge hinzu, dass D. ausdrücklich angibt, die Resultate der elektrolytischen Methode seien nur dann zu verwerthen, wenn man alle einzelnen Materialien, die vorher auf das Untersuchungsobject eingewirkt haben, in passender Weise zuvor mittelst derselben Methode auf ihre Reinheit von Arsen geprüft hat. W. L.

\*\*) Pharm. Centralhalle 27, 609.

\*\*\*) Die Zeichnung ist nach einem von der Handlung Warmbrunn, Quilitz & Cie. zusammengestellten Apparate gefertigt, dessen Gasentwickler nebst Waschflasche in der Form von den von Wolff benutzten entsprechenden Krüss'schen Apparaten etwas abweicht. W. L.

Platinspiralen gefertigten Elektroden eingeschmolzen; die Zuführung des Stromes findet von den beiden isolirten Doppelklemmen im Dreifusse statt, in welche andererseits die Poldrähte der Batterie befestigt sind. In dem etwas bauchig erweiterten Theile des einen Schenkels von a ist das Trichterrohr b mit Dreiweghahn eingeschliffen, ferner seitlich angeblasen das Kugelrohr o mit eingezogener Spitze zur Weiterführung des Gases. Der andere Schenkel von a ist durch den Hahn c mit doppelter Seitenbohrung verschlossen, welcher gestattet, das in diesem Schenkel entwickelte Gas entweder frei entweichen zu lassen, oder aber behufs Ausgleichung der Druckverhältnisse nach dem mit Wasser beschickten Glascylinder g zu leiten. Bei m kann nach beendigter Elektrolyse der Inhalt des Rohres a abgelassen werden. Das zur Hälfte mit Aetzkali, zur anderen Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Trockenrohr d kann in der bekannten Weise durch die eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen werden; der Hahn e ermöglicht es, durch Drehung um  $180^{\circ}$  das Gas, anstatt nach f, durch das seitliche Rohr in das mit Silbernitratlösung beschickte Reagensglas h zu leiten. Der aus starkem Eisenblech gefertigte Ofen E ist im Inneren mit Asbestpappe ausgekleidet, der obere Theil desselben ist zum Aufklappen hinten mit Charnier versehen. Das aus sehr schwer schmelzbarem, arsenfreiem Glase bestehende Rohr f ruht im Inneren des Ofens auf drei ausgespannten Platindrähten und ist an den Stellen, an welchen es den Platindrähten aufliegt, zur Verhütung des Einschmelzens derselben zweimal mit schmalen Streifen unächten Blatt- oder Rauschgoldes umwickelt. Der verengte, ausgezogene Theil des Glasrohres mit der nach oben gebogenen Spitze n ragt aus der Seitenwand des Ofens eben heraus.

Die Erhitzung des Rohres geschieht durch den dreiflammigen Gasbrenner mit gleichzeitiger Regulirung des Luft- und des Gaszutrittes; zur Ausbreitung der Flamme tragen die einzelnen Rohre oben flache Aufsätze. Das Glasrohr wird dadurch in einer Länge von 14 cm gleichmässig zur hellen Rothgluth erhitzt.

Der mit reinstem, granulirtem, platinirtem Zink und verdünnter, reiner Schwefelsäure beschickte Entwicklungsapparat A dient dazu, um durch einen raschen Strom von reinem Wasserstoff sämtliche Luft vor Beginn des eigentlichen Versuches aus dem Apparate zu entfernen, desgleichen zur Vermehrung des Gasstromes, wenn so reichlich Arsen vorhanden, dass das bei n angezündete Gas Flecken auf Porzellan erzeugt. Die Waschflasche B kann mit saurer Silbernitratlösung als Waschflüssigkeit gefüllt

werden, indessen ist dies bei Anwendung reiner Materialien kaum nöthig, da es sich immer nur um die kleine, den ganzen Apparat erfüllende Menge Wasserstoff handelt, die alsbald nach der Schliessung des Stromes durch das sich elektrolytisch entwickelnde Wasserstoffgas verdrängt wird.

Wenngleich C. Olschewski gezeigt hat, dass es bei genügender Kleinheit der Elektroden, also Dichte des Stromes, auch gelingt, Arsensäure elektrolytisch in  $\text{AsH}_3$  zu zerlegen und so in kleinsten Mengen nachzuweisen, so hält Verfasser es doch für richtiger, etwa vorhandenes Arsen in der zu prüfenden, genügend vorbereiteten Flüssigkeit vorher in arsenige Säure umzuwandeln.

Zur Anstellung des Versuches verfährt man folgendermaassen:

In das Zersetzungsrohr a wird zunächst bis circa zur oberen Höhe der Spirale reine, verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtstheil Schwefelsäure, 5 Gewichtstheile Wasser) gegeben, es genügen dazu 8 bis 10 cc, der Dreiweghahn b so gestellt, dass das in A nach Oeffnung von p sich entwickelnde Wasserstoffgas in das Zersetzungsrohr eintreten kann und alsbald alle Luft aus dem Apparat vertreibt. Sowie das Gas bei n angezündet ruhig brennt, schliesst man die Leitung zur Batterie, sowie den Hahn p des Wasserstoffentwicklungsapparates und entzündet zunächst Brenner 1 und 2 der Lampe. Hahn c ist so gestellt, dass das in diesem Schenkel sich entwickelnde Sauerstoffgas frei entweichen kann. In b giesst man jetzt einen aliquoten Theil der zu prüfenden Flüssigkeit und lässt diese tropfenweise durch behutsames Oeffnen des Dreiweghahnes nach a zu der in lebhafter Gasentwicklung befindlichen, verdünnten Schwefelsäure fliessen. Je nach der vorhandenen Arsenmenge beginnt alsbald, oder bei minimalen Mengen in längstens 10 Minuten, die Ablagerung des Arsens als Spiegel in dem verengten Theil des Reductionsrohres, während bei völliger Abwesenheit desselben selbst nach stundenlang fortgesetzter Elektrolyse selbstverständlich nicht der geringste Anflug eines Spiegels erfolgen kann.

Wurde alsbald ein grösserer Spiegel erhalten, so entzündet man, wie vor Beendigung jedes Versuches, noch Brenner 3, um auch das vor der glühenden Röhre abgeschiedene Arsen in den ausgezogenen Theil des Reductionsrohres zu treiben, löscht dann die Lampe aus, verstärkt den Gasstrom durch vorsichtiges Oeffnen von p, zündet das bei n austretende Gas an und versucht, Flecken auf Porzellanplatten zu erzielen. Sind diese zur Anstellung von Identitätsreactionen in genügender Anzahl erzeugt, so wird p geschlossen, desgleichen Hahn e des Trockenrohres

und der Strom unterbrochen. Sofort hört jegliche Gasentwicklung auf und kann jetzt das Reductionsrohr f gegen ein neues zur Darstellung eines zweiten Spiegels ausgewechselt werden, worauf in derselben Weise, wie vordem, die Entwicklung wieder eingeleitet wird u. s. f. Sind eine genügende Anzahl von Spiegeln erhalten, so kann man den Rest des Gases zur Anstellung weiterer Identitätsreactionen in die in h befindliche, mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung leiten. Hahn e des Trockenrohres wird hierfür so gedreht, dass dessen Bohrung mit h communicirt, sowie Hahn c mit g, wo hinein zur Ausgleichung des Druckes so viel Wasser gegeben wird, dass keine Niveaudifferenz der verdünnten Schwefelsäure in den beiden Schenkeln von a statthat. Während der Elektrolyse der in a befindlichen Flüssigkeit findet eine bedeutende Erwärmung derselben statt, die man, um nicht zu sehr mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas zu erhalten, zweckmässig dadurch vermeidet, dass man den unteren Theil des Rohres, soweit dasselbe mit Flüssigkeit gefüllt ist, in ein Becherglas mit kaltem Wasser taucht.

Nach Beendigung des Versuches entleert man das Rohr a bei m, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, spült mit Wasser durch das Trichterrohr b nach und kann sofort zu einer zweiten Untersuchung schreiten. Selbstverständlich muss auch hier, wie beim Marsh'schen Apparat, der Inhalt des Trockenrohres von Zeit zu Zeit erneuert werden, eventuell dasselbe bei fortgesetzten, lang andauernden Versuchen gegen ein anderes, frisch beschicktes ausgewechselt werden.

Als passende Stromquelle von genügender Intensität und Stärke dient eine Batterie von 6 Bunsenelementen oder ein dieser äquivalenter Strom irgend einer anderen constanten Elektrizitätsquelle.

**Eine Selbstvergiftung mit Atropin**, sowie den gelungenen Nachweis des nur in sehr geringer Menge genossenen Giftes, beschreibt W. Marmé\*). Ich verfehle nicht, auf diese interessante Mittheilung aufmerksam zu machen.

**Als giftigen Bestandtheil des *Illicium religiosum* Sieb.** (falscher Sternanis) hat J. F. Eijkmann\*\*) bekanntlich das zuerst von ihm isolirte Sikimin bezeichnet. Neuere Untersuchungen desselben Forschers\*\*\*)

---

\*) Pharm. Ztg. **32**, 64 u. 69.

\*\*) Diese Zeitschrift **21**, 152.

\*\*\*) Rec. trav. chim. **5**, 299; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, Ref. 67.