

Ueber die Auffindung und die quantitative Bestimmung des Arsens in organischen Gemengen;

von

Schacht,

Apotheker in Berlin.

Die Eigenschaft des Arsens mit Chlor eine constante, flüchtige Verbindung einzugehen, hat in letzter Zeit Veranlassung zu einer neuen Methode gegeben zur Auffindung und sogar zur quantitativen Bestimmung des Arsens in gerichtlich-chemischen Fällen. Die flüssige organische Substanz, der Speisebrei oder der wässrige Auszug der Eingeweide soll mit Kochsalz gesättigt und unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt werden. Es entsteht Chlorarsen, welches in dem Distillat als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt werden kann, und das Arsen soll auf diese Weise so vollständig ausgetrieben werden, dass in dem Destillationsrückstande keine Spur davon aufzufinden ist. Nach diesen Angaben musste es zweifelhaft erscheinen, ob man die bisher befolgte Methode durch Ausziehen der organischen Substanz mittelst eines Gemisches von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali ferner anwenden dürfe, ohne befürchten zu müssen, dass sämtliche oder wenigstens ein Theil der arsenigen Säure als Chlorarsen verflüchtigt werde. Ich habe dieserhalb einige Versuche angestellt, deren Mittheilung mir gestattet sein mag.

4) In einen Kolben brachte ich einen zerschnittenen Kälbermagen, einige Gran arsenige Säure und die nöthigen Mengen von Salzsäure, chlorsaurem Kali und destillirtem Wasser. Der Kolben wurde mittelst eines Korkes verschlossen, durch welchen ein Glasrohr gesteckt war, das zuerst einige Zoll hoch gerade aufstieg und dann in einem Winkel von 45° gebogen war. Der $1\frac{1}{4}$ Fuss lange Schenkel wurde in eine mit Eis umgebene Vorlage geleitet, in welcher 4 Unze destillirtes Wasser enthalten war, und der Kolben im Sandbade erhitzt, so dass der Inhalt eine

halbe Stunde lang im Kochen blieb. Nach dem Erkalten wurde das vorgeschlagene Wasser untersucht: es enthielt keine Spur von Arsen. Die Abkochung wurde colirt, der Rückstand noch einmal auf gleiche Weise behandelt. Die gemischten und filtrirten sauren Auszüge wogen 22 Unzen. Sie wurden in eine tubulirte Retorte gebracht, durch deren Tubulus ein Thermometer gesteckt war, welches fast bis zum Boden der Retorte reichte. Die Destillation geschah aus dem Sandbade in Fractionen von einer Unze. Die ersten 15 Unzen enthielten kein Arsen; die Temperatur war bis auf $103\frac{1}{2}^{\circ}$ C gestiegen. Dann wurden 4 Unzen in Fractionen von $\frac{1}{2}$ Unze abdestillirt, wobei die Temperatur auf $111\frac{1}{2}^{\circ}$ C. stieg. Auch dieses Destillat enthielt kein Arsen. Erst in den folgenden 2 halben Unzen, welche bei einer Temperatur von 113 und $113\frac{1}{2}^{\circ}$ C. destillirten, war Arsen aufzufinden. Hieraus geht hervor, dass eine arsenhaltige salzsaure Flüssigkeit bis auf ein sehr geringes Volumen im Wasserbade concentrirt werden kann ohne jede Verflüchtigung von Arsen.

2) Zwei Loth kleingehacktes Fleisch wurden mit 2 Decigrammen arseniger Säure vermischt, und dieses Gemisch nach der weiter unten angegebenen Methode zweimal mit salzsaurem Wasser und chloresaurem Kali behandelt. In den filtrirten Abkochungen wurde das Arsen quantitativ bestimmt. Ich erhielt 252 Milligrm. Schwefelarsen, der arsenigen Säure entsprechend, welches sich bis auf eine Spur von Schwefel in einer gesättigten Auflösung von kohlenisaurem Ammoniak vollständig löste. Nach der Rechnung hätten 249 Milligrm. erhalten werden müssen; es war daher kein Arsen durch Verflüchtigung verloren gegangen.

Diese Versuche beweisen, dass man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Methode des Ausziehens der organischen Substanz durch verdünnte Salzsäure und chloresaures Kali, unter Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln, unbedenklich und ohne alle Furcht davor anwenden darf, dass ein Theil des Arsens als Chlorarsen verflüchtigt werden könnte. Ich verfare hierbei auf fol-

gende Weise, welche zugleich zur Auffindung sämmtlicher, in gerichtlich-chemischen Fällen zu berücksichtigenden Metallen geeignet ist.

Die zerkleinerte organische Substanz wird in einem Glaskolben mit destillirtem Wasser und reiner officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen, so dass ein sehr dünner Brei entsteht. Die Menge der Säure muss sich nach der Beschaffenheit der organischen Substanz richten. Dann setzt man den zehnten Theil von der angewendeten Chlorwasserstoffsäure an chlorsaurem Kali hinzu und verschliesst den Kolben mittelst eines Korkes, durch welchen eine Glasröhre gesteckt ist, die einige Zoll über den Kork hervorragt. Der Kolben wird im Sandbade ganz allmählig bis zum Kochen des Inhaltes erhitzt. Nach halbstündigem Kochen lässt man den Kolben erkalten, bringt den flüssigen Inhalt aufs Filtrum und behandelt die zurückgebliebene organische Substanz noch einmal auf gleiche Weise, jedoch unter Anwendung der halben Menge von Salzsäure und chlorsaurem Kali. Das nun auf dem Filtrum Zurückbleibende wird zuerst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, als letzteres sauer abfließt. Für den seltenen Fall, dass Silbersalze in der zu untersuchenden organischen Substanz vermuthet werden könnten, ist der Rückstand im Filtrum auf Chlorsilber zu prüfen; man mischt einen Theil desselben mit zerfallener Soda, trocknet und glüht im Porcellantiegel. Der Glührückstand wird mit Salpetersäure behandelt und das Filtrat durch Salzsäure geprüft.

Die filtrirten salzsauren Abkochungen nebst dem Waschwasser lässt man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade, dessen Temperatur 400° C. nicht übersteigt, bis zu 3—4 Unzen verdampfen. Man hat darauf zu achten, dass hierdurch alles freie Chlor verjagt ist; sollte dies nicht geschehen sein, so fährt man mit dem Eindampfen fort, bis dieser Zweck erreicht ist und verdünnt dann wiederum mit Wasser. Ist der Rückstand gelb oder gelbbraun gefärbt und daher noch viel unzerstörte orga-

nische Substanz vorhanden, so ist eine Behandlung desselben mit schwefliger Säure, behufs der Zurückführung des gebildeten Arsenchlorids auf Arsenchlorür, weder nothwendig noch gerathen, weil die organische Substanz an und für sich ein wirksames Reductionsmittel ist, und die schweflige Säure, durch ihre Umwandlung in Schwefelsäure, bei Anwesenheit von viel organischer Substanz die Flüssigkeit bräunt und trübt, so dass eine nochmalige Filtration nothwendig wird. Ist dagegen der Rückstand der Verdampfung farblos oder nur gelblich gefärbt, so setzt man flüssige schweflige Säure, oder wenn die Flüssigkeit sehr sauer ist, schwefligsaures Natron in solcher Menge hinzu, dass das Gemisch nach gelinder Erwärmung nach schwefliger Säure riecht. Dann erhitzt man im Wasserbade, bis die überschüssige schweflige Säure vollständig entfernt ist, lässt erkalten, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Porcellanschale sorgfältig nach und sättigt die saure Flüssigkeit durch einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases. Man reinigt das Einleitungsrohr durch Aetzammoniak und lässt das Becherglas, leicht bedeckt, in einer Temperatur von 60° C. so lange stehen, bis ein über die Oeffnung gehaltener Streifen von feuchtem Bleizuckerpapier nicht mehr gebräunt wird. Gewöhnlich setzt sich der Niederschlag sehr dicht ab, so dass man die darüber stehende Flüssigkeit klar abgiessen kann. Sie wird zu weiterer Untersuchung bei Seite gestellt, der Niederschlag dagegen in eine Porcellanschale gespült und reine Salzsäure zugesetzt. Man erhitzt bis zum Kochen, bringt die Schale auf das heisse Wasserbad und setzt in kleinen Portionen chlorsaures Kali hinzu. Die organische Substanz wird nun vollständig zerstört, die Schwefelmetalle lösen sich auf unter Zurücklassung des mechanisch beigemischten Schwefels. Letzterer hüllt zuweilen etwas unzersetzt Schwefelmetall ein; es ist daher rathsam, auf dem Wasserbade bis zur Trockniss zu verdampfen und den Rückstand noch einmal mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln. Dann wird filtrirt

und das Filtrat, nach vollständiger Austreibung des freien Chlors, mit schwefliger Säure oder mit schwefelsaurem Natron behandelt. Leitet man nun Schwefelwasserstoffgas in die erkaltete Flüssigkeit, so fällt das Schwefelmetall ohne jede Beimischung von organischer Substanz, oder es entsteht kein Niederschlag als Beweis der Abwesenheit von Metallen, deren Schwefelverbindungen aus sauern Auflösungen gefällt werden.

Ist nur Arsen vorhanden und soll dasselbe quantitativ bestimmt werden, so muss man den durch die erste Fällung erhaltenen, mit organischer Substanz und freiem Schwefel vermischten Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum sammeln, auswaschen, bei 100° C. trocknen und wägen. Von diesem Niederschlage wird alsdann ein gewogener Theil aufs neue durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und chloresigsaures Kali gelöst, die filtrirte Lösung mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natron behandelt und das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach geschehener Fällung, die am besten in einem Stehkolben vorgenommen wird, stellt man den Kolben verschlossen bei Seite, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und treibt dann das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch einen Strom von Kohlensäure aus. Bei dem quantitativen Versuche ad 2. wurden aus 200 Milligrammen arseniger Säure durch die erste Fällung 485 Milligrammen unreines Schwefelmetall erhalten, von denen 450 Milligrammen durch die weitere Behandlung 78 Milligrammen reines Schwefelarsen ergaben. Ein eben so genaues Resultat möchte auch durch Bestimmung des Arsens als arsensaure Ammoniak-Magnesia aus dem wieder aufgelösten Schwefelmetall zu erhalten sein.

Ich bin der Meinung, dass diese ältere Methode der neueren, welche die Abscheidung des Arsens durch Destillation als Chlorarsen bezweckt, aus praktischen Gründen vorzuziehen sei. Die Anwendung des Marsh'schen Apparates zur alleinigen Auffindung des Arsens in gerichtlich-chemischen Fällen, besonders wo es sich um geringe Mengen dieses Giftes handelt, halte ich für unerlässlich;

meine Versuche sollten nur nachweisen, dass die Methode der Behandlung mit Salzsäure und chloresauerm Kali auch jetzt noch mit Sicherheit angewendet werden kann.

Ueber eine Vergiftung durch Tabacks-Sauce;

von

J. Lehmann in Rendsburg.

Bekanntlich werden zur Bereitung des Kautabacks die Tabacksblätter acht Tage lang in einer Sauce, die hauptsächlich aus einer wässerigen Lösung von Pflaumenmus mit geringen Mengen von Salpeter, Salmiak, Alaun und Eisenvitriol besteht, macerirt, dann gesponnen und schliesslich sehr stark gepresst. Die hier abfließende Flüssigkeit ist tiefbraun, syrupsdick, und riecht penetrant nach Taback. Von dieser Flüssigkeit nun trank in Folge einer kindischen Wette ein in der Tabacksfabrik beschäftigter Junge von fünfzehn Jahren ein gutes Schnapsglas voll — und war im Verlauf einer Stunde todt.

Nachtheilige Gerüchte, welche in Folge dessen über die Schädlichkeit der von dieser Fabrik angewandten Sauce entstanden waren, veranlassten das Gericht, mir den Magen und das Herz zur Untersuchung zu übergeben. Der Magen war durchaus gesund und enthielt eine braune breiartige saure Flüssigkeit von eigenthümlichem, ekelerregendem Geruch. Ich versuchte das Nicotin nach der von Orfila und Stas angegebenen Methode zu isoliren. Der zerschnittene Magen wurde mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt, gepresst, zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten zur Abscheidung des Fettes filtrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wo dann die Flüssigkeit einen nicht unangenehmen tabacksähnlichen Geruch annahm, und zwei Drittheile abdestillirt. Das sehr stark alkalische Destillat (die ersten Portionen rochen stark nach Tabacks-Sauce, die letzten vorherrschend thierisch) wurde genau mit Schwefelsäure destillirt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der bräunliche Salzrückstand in wenig Wasser