

Ueber die Gegenwart von Zinn in schwefelsaurem Eisenoxydul, und über dessen Nachtheile beim Aufsuchen von Arsenik in Fällen der gerichtlichen Medicin;

vom
Apotheker *Sarzeau*
in Rennes.

Die Gegenwart einer kleinen Menge Zinn in dem schwefelsauren Eisenoxydul ist in chemischer Beziehung zwar von untergeordnetem Interesse, die Umstände aber, unter welchen dieses vorkam, schienen mir für die gerichtliche Chemie von einer gewissen Wichtigkeit; und um eine der Ursachen von Zweifel und Irrthümern in diesen Fällen aufzuheben, erlaube ich mir die folgenden Mittheilungen.

Am Ende des Monats Juni (1837) wurde mir die Untersuchung einer Arsenikvergiftung aufgetragen; der Kranke war mit Eisenoxydhydrat behandelt worden. Unter den mir zur Untersuchung übergebenen Materien befanden sich auch wenige Ausleerungen durch Erbrechen; sie bestanden aus Brod, geronnener Milch u. s. w. Diese wurden in einem Glasmörser zu einem feinen Brei gerieben, den man mit Wasser verdünnte und durch einen Strom von Chlorgas entfärbte, nach einigen Stunden filtrirte, und zur Entfernung des Chlorüberschusses aufkochte. Die Flüssigkeit war sauer, und gab mit schwefelsaurem Kupfer-Ammoniak einen Niederschlag, welcher ohnerachtet des Auswaschens eine merklich grüne Farbe behielt, und mit Schwefelwasserstoff einen schönen gelben Niederschlag gab, welcher in Ammoniak auflöslich, und aus dieser Auflösung durch Säuren wieder fällbar war. Da alle diese Reactionen die Gegenwart des Arseniks zu beweisen schienen, so liess man das Sulfür bei der Temp. des

kochenden Wassers trocknen, und unterwarf es folgenden Versuchen:

1) Ein Theil des Niederschlages wurde in einem Agatmörser mit frischgebranntem Kalk zerrieben, das Gemenge in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt; ohnerachtet aber die Temp. nach und nach bis zum Biegen und Weichwerden der Röhre erhöht worden war, zeigte sich kein Sublimat; die Wände der Röhre hatten ihre ganze Durchsichtigkeit behalten.

2) Man brachte einen andern Theil des Sulfürs in eine andere Röhre und erhitzte; es bildete sich ein gelber Sublimat, und in dem untern Ende der Röhre befand sich eine schwarze halbgeschmolzene Masse. Die Röhre wurde zerschnitten und der Sublimat abgelöst; dieser verbrannte beim Erhitzen mit einem starken Geruch von Schwefelsäure und war in Ammoniak unlöslich; er war Schwefel.

3) Die schwarze halbgeflossene Masse aus 2) wurde mit basisch-kohlens. Natron vermengt, und auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, bis zur vollständigen Absorbition des Alkali. Bei Untersuchung der Probe fand man nun darin weisse metallische Kügelchen, und als dieselbe im Agatmörser zerrieben und abgeschlemmt wurde, so blieben lebhaft silberglänzende Metallblättchen zurück, die man für Zinn erkannte.

Diese Resultate beweisen wiederum aufs Neue, wie unumgänglich nothwendig es ist, dass in gerichtlichen Fällen das Gift stets im Zustande der Reinheit isolirt werde, um alle seine Eigenschaften constituiren und völlige Ueberzeugung verschaffen zu können. In der That, wenn man in vorliegendem Falle mit der Reaction des schwefelsauren Kupferammoniaks, und den Eigenschaften des Sulfürs sich begnügt haben würde, so würde der Schluss dahin ausgefallen seyn: dass die ausgebrochenen Materien Arsenik ent-

hielten. Die Farbe des Schwefelzinns und des Schwefelarseniks und ihre Löslichkeit in Ammoniak sind allerdings nicht dieselben; sie sind sich aber sehr ähnlich, und wenn man nur mit sehr kleinen Mengen operiren kann, so ist es schwierig, diese Verschiedenheiten zu beobachten.

Es liess sich vermuthen, dass das vorgefundene Zinn von den Küchengeschirren herrühren könnte; aber eine bei dem Kranken angestellte Nachforschung ergab, dass dieses nicht der Fall seyn konnte. Es war aber ein Theil des Eisenoxydhydrates übrig geblieben, und man erhielt auch eine Probe des Sulfates, das zu dessen Bereitung gebraucht worden war, und welches etikirt war: *Sulfate de fer pur*, es war aus einer der besten chemischen Fabriken in Paris.

Das Hydrat wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, es entstand ein gelblichbrauner Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet vor dem Löthrohr metallisches Zinn erkennen liess.

120 Grammen des Salzes gaben 0,0285 trocknes Zinnbisulfür, also ohngefähr 0,0002 Zinn in dem schwefelsauren Eisenoxydsalze. Die Gegenwart des Zinns in diesem Produkte konnte zufällig seyn, da aber noch eine andere Probe, ebenfalls etikettirt: *Sulfate de fer pur*, aus einer andern Fabrik, einen Zinngehalt zu erkennen gab, so verschaffte man sich verschiedene Muster. Die Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff in den filtrirten Auflösungen hervorbrachte, waren in Farbe und Zusammensetzung sehr verschieden. Wenn das Salz viel Oxyd enthielt, so fand sich in dem Niederschlage viel Schwefel. Dieser Niederschlag wurde in einem Kölbchen erhitzt, zur Verflüchtigung des Schwefels, und das rückständige Sulfür auf der Kohle mit Natron vor dem Löthrohr behandelt, wodurch man unmittelbar Metallkügelchen erhielt. Dieses Metall hatte bisweilen einen lebhaften weissen Silberglanz, meist aber einen röthlichen Schein, und selbst eine

Kupferfarbe; aber auch im letztern Falle erhielt man durch Prüfung auf nassem Wege stets eine Bestätigung eines Zinngehaltes. Es ist also leicht einzusehen, dass man, auch im letzten Falle, Zinn im Hydrate finden wird, während das Kupfer bei der Darstellung des Hydrates aufgelöst bleiben muss.

Einfluss des Zinns auf die Bestimmung kleiner Quantitäten von Arsenik.

Wenn man 995 Theile Zinn in Salzsäure auflöst, der etwas Salpetersäure zugemischt ist, und 5 Theile Arsenik zusetzt und aufs neue kochen lässt, so bekommt man eine Flüssigkeit, aus welcher man auf gewöhnlichem Wege keinen metallischen Arsenik erhalten kann.

Eine Auflösung, die man mit 990 Zinn und 10 Arsenik gemacht hat, giebt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, aus welchem man metallisches Arsenik abscheiden kann.

Das Zinn kann also eine kleine Menge Arsenik maskiren.

Das Eisenoxydhydrat wird nun in sehr grossen Gaben angewandt; wir wollen annehmen, das dazu verbrauchte schwefelsaure Eisenoxydul sey hinreichend gewesen, zwei Decigrammen Zinn in den Magen einzuführen, so wird sich ein Milligramm Arsenik nicht mehr wiederfinden lassen, und zuweilen genügt diese Menge, wie gering sie auch ist, zur Festsetzung einer mehrfachen Ueberzeugung.

Nehmen wir jetzt an, dass ein Chemiker, dieses nicht kennend, einerseits eine erkennbare Spur Arsenik, andererseits eine bedeutende Menge Zinn finde, so wird er in grossem Zweifel gerathen können. Wird er behaupten, dass das Arsenik als Gift beigebracht worden sey, weiss er nicht, dass das Zinn stets Spuren davon enthält. Diese Voraussetzungen können vielleicht übertrieben erscheinen, weil das Zinn bis jetzt nur in kleinen Mengen gefunden wurde, aber diese Mengen sind veränderlich, und ist es dann nicht mög-

lich, dass ein schwefelsaures Eisenoxydul vorkommen könne, das so viel Zinn enthält, dass dergleichen Ungewissheiten entstehen können?

Alle diese Uebelstände sind von grossem Gewicht in der gerichtlichen Medicin. Um sie zu beseitigen ist es nöthig, dass man die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, das man zur Darstellung des Hydrats benutzen will, der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas aussetze. Noch aus einem andern nicht minder wichtigem Umstande ist ein solches Verfahren zu empfehlen: in gewissen Schwefelsäuren des Handels nimmt man die Gegenwart von Arsenik an. Wäre es nicht möglich, dass man das Eisenoxydhydrat mit einem Sulfat darstellte, das mit einer solchen Säure bereitet worden wäre? Der neue Codex schreibt das *Sulfate de fer purifié* vor, das Wort *purifié* schliesst alles ein, es ist wahr, aber wie viele Personen verstehen unter der Reinigung eines Salzes dieser Art nichts anders als eine Auflösung, Filtration, Krystallisation, und dieses Mittel ist hier nicht genügend. (*Journal de Pharmacie XXIII.* 609.)*)

Ueber einen Vergiftungsvorfall mit Arsenik;

von

Boissenot,

Apotheker in Chalons sur Saone.

Orfila bemerkt in seiner *Medecine legale III.* 174. Edit. 1836, dass man die Arsenichtsäure im Zustande von gelben

*) Der Vorschlag des Herrn Sarzeau, das schwefelsaure Eisenoxydul, das man zum Eisenoxydhydrate verwenden will, auf die angegebene Art zu reinigen, verdient gewiss Befolgung.
D. Red.