

58. Robert Otto: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Ich habe in der letzten (der fünften) von mir im Jahre 1875 bearbeiteten Auflage der „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen“ von Julius Otto auf S. 104 und 105 in einer längeren Anmerkung mich über einen Gegenstand, die Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, ausgelassen, der, wie ich glaube, für die forensische Chemie von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Da jene Auslassungen die gebührende allgemeine Beachtung nicht gefunden zu haben scheinen, vermuthlich, weil sie nicht an dem passenden Orte publicirt wurden, so halte ich es für angezeigt, den in meinem Laboratorium mittlerweile weiter verfolgten Gegenstand, nochmals in diesen weit verbreiteten „Berichten“ zur Sprache zu bringen, indem ich hoffe, dadurch ein allgemeines Interesse für denselben und so eine Discussion über denselben anzuregen¹⁾.

Man pflegte früher das Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, vermuthlich, weil man die Entstehung von Arsenwasserstoff in einer Flüssigkeit, in welcher sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Keins der älteren sich mit der Ausmittelung der Gifte beschäftigenden Werke weist, so weit mir bekannt, auf die Möglichkeit einer Beimengung von Arsenwasserstoff hin, wenn zu der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs arsenhaltige Materialien angewandt werden und macht auf die aus einer solchen Verunreinigung sich unter Umständen ergebenden Consequenzen aufmerksam. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten veranlasste schon im Jahre 1869 J. Otto durch seinen Assistenten, Hrn. Dr. W. Kubel, der Quelle desselben nachspüren zu lassen, und so fand dieser, dass in dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgase Arsenwasserstoff enthalten ist. Als Hr. Kubel gewöhnliches Schwefeleisen aus den Hütten von Oker am Harze durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzte, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, in erwärmte, reine, arsenfreie, Sal-

¹⁾ Etwaige gütige Mittheilungen über einschlägige Erfahrungen werde ich stets dankbar entgegennehmen und eventuell für die nächste Auflage der „Ausmittelung“ verwerthen.

petersäure hineintreten liess, erhielt er eine Flüssigkeit, die, nach Entfernung der Salpetersäure, im Marsh'schen Apparate stets schwache Arsenspiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches aus demselben Schwefeleisen unter Anwendung von arsenhaltiger Säure dargestellt wurde. Später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung: „Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases“ (vergl. seine vom Juni 1871 datirten Mittheilungen darüber, sowie über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 159 resp. S. 124 u. 127), dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, hob hervor, dass dem aus unreinen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffgase Arsenwasserstoff beigemischt sei und wies auf die Bedeutung dieser Thatsache für die gerichtliche Chemie hin. Myers ist der Ansicht, dass die Bildung von Arsenwasserstoffgas auf den Arsengehalt der Säuren und nicht auf den des Schwefeleisens zurückzuführen sei. Er nimmt an, dass der Schwefelwasserstoff zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentesulfid erzeuge, und dass dieses sodann durch den in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem Eisen sich gleichzeitig entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff (und Schwefelwasserstoff) reducirt wurde. Wasserstoff in *statu nascendi* entwickelt nämlich, wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentesulfid Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und noch hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Arsentesulfid durch nascirenden Wasserstoff selbst dann nicht reducirt wird, wenn es in fein gepulvertem Zustande der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird. Aber ich glaube, gestützt auf die Resultate der oben erwähnten Kubel'schen und zahlreicher eigener Versuche, bei welchen aus rohem Schwefeleisen ¹⁾ und reinen Säuren stets ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Schwefeleisen bei der Bildung des Arsenwasserstoffs eine Rolle spielt. Ich vermag natürlich nicht zu sagen, weshalb Myers bei Einwirkung von reinen Säuren auf Schwefeleisen ein von Arsenwasserstoff freies Schwefelwasserstoffgas erhielt? — möglich, dass er zufällig ein arsenfreies Schwefeleisen zu seinen Versuchen benutzte, möglich aber auch, dass bei einem geringen Gehalte des Schwefelwasserstoffs an der Arsenverbindung die von ihm zum Nachweis derselben benutzte Methode der nöthigen Schärfe entbehrt ²⁾.

¹⁾ Aus verschiedenen Quellen.

²⁾ Ich werde an einem anderen Orte meine Versuche ausführlich beschreiben. Hier beschränke ich mich darauf, zu bemerken, dass bei denselben das sich entwickelnde Gas zunächst durch Kalilauge von dem Schwefelwasserstoff befreit und dann in mässig erwärmter, reiner Salpetersäure eingeleitet wurde. Den bei der Ver-

Möge nun aber auch die Sache liegen, wie sie wolle, d. h. das Schwefelwasserstoffgas arsenhaltig werden in Folge des Gehaltes der Säuren oder des Schwefeleisens an Arsen, oder mögen beide Factoren dabei mitwirken — in jedem Falle ist ein so verunreinigtes Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit dem Gase zu behandelnden (in üblicher Weise durch sogen. Zerstörung der Objecte mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen) Flüssigkeit Körper vor, die auf Arsenwasserstoff oxydirend wirken (z. B. leicht reducibare Metalloxyde oder Chloride, wie Kupferchlorid, Antimonchlorid), so resultirt begreiflich auch bei Abwesenheit von Arsenverbindungen in der Flüssigkeit ein arsenhaltiger Niederschlag, mindestens ist die Möglichkeit der Entstehung eines solchen nicht ausgeschlossen. Ebenso, wenn man vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht jede Spur von freiem Chlor durch Erwärmen aus der Flüssigkeit entfernte. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei forensischen Untersuchungen aus reinen (arsenfreien) Materialien darzustellen. Dragendorff betont denn auch in der letzten (zweiten) Auflage seines ausgezeichneten Werkes: „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln u. s. w.“¹⁾ auf S. 15 in einer besonderen Anmerkung unter Hinweisung auf die oben erwähnten Beobachtungen von Myers, dass die zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff dienenden Säuren durchaus nicht arsenhaltig sein dürften, weil solche Säuren eine Verunreinigung des Gases mit Arsenwasserstoff bewirkten, und dass auch das Schwefeleisen aus arsenfreiem Material hergestellt sein müsse. Er stellt (nach einer brieflichen Mittheilung an mich) das Schwefeleisen aus gewaschenen (mit Sodalösung?) Schwefelblumen und möglichst reinem Schmiedeeisen dar und benutzt zur Zersetzung die ersten Antheile, welche bei der Rectification der Schwefelsäure gewonnen werden. Diese enthalten allerdings Oxyde des Stickstoffs, sind aber frei von Arsen²⁾.

dampfung derselben bleibenden Rückstand prüfte ich in dem Marsh'schen Apparate auf Arsen. Myers leitete das zu prüfende Gas direct durch eine Uförmige Röhre, die er in einem Quecksilberbade bis zum Siedepunkte des Metalls erhitzte, und schloss dann aus der Bildung eines orangegelben Anflugs in den Röhren auf einen Gehalt des Gases an Arsenwasserstoff. Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzen sich nämlich bei hoher Temperatur unter Bildung von Schwefelarsen. Mir scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei geringem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff die auf die Gegenwart von Schwefelarsen hindeutende Farbe durch die des in überwiegender Menge (aus dem für sich zersetzenden Schwefelwasserstoff) sich ausscheidenden Schwefels völlig verdeckt werden kann.

¹⁾ Petersburg, 1876.

²⁾ In dem von Fehling für das „neue Handwörterbuch der Chemie“ bearbeiteten Artikel über Ermittlung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen findet sich keine Angabe über die Darstellung des dabei erforderlichen Schwefelwasserstoffs. In der letzten (14.) Auflage der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von Fresenius (Braunschweig 1874) ist in dem Capitel

Ich empfehle, das Gas aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle darzustellen vermag, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Wenn man die Säure tropfenweise — z. B. mittelst eines sogen. Scheidetrichters — zu dem mit wenig Wasser übergossenen Schwefelcalcium fließen lässt und dieses in groben Stücken anwendet, so resultirt ein ruhiger und gleichmässiger Strom von reinem und auch von Wasserstoff freiem Schwefelwasserstoff¹⁾. Die Abwesenheit von Wasserstoff in dem sich entwickelnden Gase, schon an sich für die Verwendung desselben nicht ohne Bedeutung, gewährt den weiteren Vortheil, dass dem Schwefelwasserstoff selbst bei einem Gehalte der Säuren an Arsenverbindungen sich kein Arsenwasserstoff beimengen kann. Mohr empfiehlt in seiner „Chemischen Toxicologie für gerichtliche Untersuchungen“ (Braunschweig 1874) auf S. 21 das Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelbarium mittelst Salzsäure zu entwickeln²⁾. —

„über Aufindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen u. s. w.“ in gerichtlich-chemischen Fällen (S. 376 u. fgde.) nur gesagt, dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man in Folge sorgfältigster Auswahl und Prüfung überzeugt sein könne, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen seien; wogegen Fresenius zu einem Vorschlage von Méhu, das Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Pyrit und Schwefel darzustellen, (Ztschrft. d. allgem. österr. Apothekervereins Bd. 14, S. 413) im 16. Bande seiner Ztschrft. für analyt. Chem. auf S. 229 bemerkt: „Ich verfehle nicht darauf aufmerksam zu machen, dass dem Schwefelwasserstoffgase, welches aus nach Méhu's Vorschlag bereitetem Schwefeleisen gewonnen wird, Arsen- und Antimonwasserstoff beigemischt sein kann, wenn der verwandte Pyrit Arsen oder Antimon enthält. Es verdient dieses Beachtung namentlich hinsichtlich gerichtlicher Untersuchungen. Auch in Duflos' „Handbuch der angewandten gerichtlich-chemischen Analyse der chemischen Gifte“ (Breslau und Leipzig 1873) vermisse ich mindestens einen bestimmten Hinweis auf die mit der Anwendung eines aus unreinen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgases bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verbundenen Gefahren. Auf S. 273, wo u. A. die Darstellung des Gases besprochen wird, empfiehlt Duflos nur dasselbe zu waschen und sagt, dass das unter Anwendung von künstlichem Schwefeleisen und arsenfreier verdünnter Schwefelsäure gewonnene Gas mehrentheils freies Wasserstoffgas beigemischt enthielte, während Schwefelantimon und arsenfreie Salzsäure, wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas lieferten. Auch Sonnenschein schreibt in seinem allerdings schon im Jahre 1869 erschienenen „Handbuche der gerichtlichen Chemie“ nicht vor, das Gas aus reinen Materialien darzustellen.

¹⁾ Hr. Apotheker Dr. Grote, der hier vorzugsweise mit forensischen Untersuchungen betraut wird, bedient sich in Folge der ihm bekannten, im Laboratorium von J. Otto gemachten Beobachtungen schon seit vielen Jahren und vor dem Bekanntwerden der Beobachtungen von Myers zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei solchen Untersuchungen des Schwefelcalciums.

²⁾ Er hebt auf S. 19 u. fgde. im Abschnitte: „Behandlung mit Schwefelwasserstoff“ nur hervor, dass das aus Schwefeleisen entwickelte Gas in Folge des regelmässigen Gehaltes von jenem an ungeschwefeltem Eisen freies Wasserstoffgas enthielte, auf die Bedeutung der Beobachtungen von Myers für die gerichtliche Chemie macht er nicht aufmerksam. Mohr sagt ferner an dieser Stelle: „Nicht selten liest man in toxicologischen Lehrbüchern die Anleitung, dass man 12 oder 24 Stunden lang einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Flüssigkeit hindurch leiten soll. Dies ist eine ganz nutzlose Verschwendung von Zeit, Mühe und Reagens, denn in allen diesen

Ob, wie Myers am Schlusse seiner Mittheilung über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas vermuthet, das im normalen Thierkörper aufgefundene Arsen auf den Gehalt des bei der Abscheidung benutzten Schwefelwasserstoffgases an Arsenwasserstoffgas zurückzuführen sei oder nicht, wage ich nicht zu entscheiden; bei objectiver Abwägung des „pro und contra“ gegeneinander wird man sich jedoch nicht verhehlen können, dass die Möglichkeit dieser Abstammung des gefundenen Arsens nicht ausgeschlossen ist.

59. K. Preis und B. Raymann. Ueber Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten.

(Eingegangen am 7. Februar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung von Jod auf verschiedene Terpentinsorten wurde schon früher zu wiederholten Malen (Kekulé, Oppenheim und S. Pfaff) untersucht und die Bildung bedeutender Mengen von Cymol constatirt. Als wir gelegentlich eine in dieser Richtung nicht untersuchte Terpentinsorte ¹⁾ mit Jod behandelten, traten Erscheinungen auf, welche ein eingehenderes Studium dieser Reaction wünschenswerth erscheinen liessen. Im Verlaufe der einschlägigen Arbeiten versuchten wir auch die Einwirkung von Jod auf Terpentinsöl bei höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren und gelangten zu folgenden Resultaten.

Fällen handelt es sich nur um sehr kleine Mengen zu fällender Substanz, die ebenso sicher durch die äquivalente Menge Gas, als durch die hundertfache ausgefällt werden können.“ — Bei aller Anerkennung der Verdienste Mohr's und der Reife seines Urtheile bekundet diese Ansicht, vorausgesetzt, dass unter „Flüssigkeit“ die bei der Zerstörung der Objecte mittelst Salzsäure und chloresurem Kalium resultirende Lösung verstanden wird, denn doch eine geringe Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse. Wer sich praktisch mit gerichtlichen Untersuchungen beschäftigt hat, dem kann es nicht entgangen sein, dass in der Regel eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff zur Ausfällung der Metalloxyde aus der Flüssigkeit weitaus unzulänglich ist, dass man oft erst durch stundenlanges Einleiten die Flüssigkeit mit dem Gase sättigen kann, ja, dass häufig die gesättigte Flüssigkeit nach einigem Stehen an einem mässig warmen Orte keinen freien Schwefelwasserstoff mehr enthält. Der Grund hierfür scheint mir in einem Gehalte der Flüssigkeit an bei der „Zerstörung“ sich bildenden Körpern zu liegen, die durch Schwefelwasserstoff chemisch verändert werden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass meistens bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, auch wenn dieselbe keine fällbaren Metallverbindungen enthält, ein Niederschlag entsteht, und dass dieser u. A. grosse Mengen freien Schwefels enthält. Neuerdings wurde bei Uebungsanalysen wiederholt in meinem Laboratorium beobachtet, dass die aus der Zerstörung von Fleisch oder Gemüse sich ergebende, saure Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak eine reichliche Menge von Chloroform fallen liess, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass sich Chloralhydrat bei der Zerstörung gebildet hatte.

¹⁾ Dasselbe wurde als „Wiener-Neustädter Terpentinsöl“ von der Prager Firma Rössler bezogen und zu den Untersuchungen speciell der bei 152—154° destillirende Hauptbestandtheil nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge behufs Entfernung etwa anwesender Harze etc. verwendet.