

Przyczynek do wykrycia arsenu
w dochodzeniach sądowych
za pomocą prądu elektrycznego.

przez

Dra Karola Olszewskiego.

pryw. docenta chemii w Uniwersytecie Jagiel.

Z pomiędzy wielu sposobów wykrycia arsenu w dochodzeniach sądowych zjednał sobie niezaprzeczenie pierwszeństwo, sposób podany pierwotnie przez MARSHA, a ulepszony następnie przez BERZELIUSZA, polegający na własności związków tlenowych arsenu, iż w styczności z cynkiem i kwasem siarkowym rozcieńczonym, wywięzują wód, zawierający arsenek trójwodu, który przy niedokładnym spaleniu, wydziela na płycie porcelanowej plamy czarne arsenu (MARSH), lub też przeprowadzony przez rurkę szklaną do czerwoności ogrzaną, tworzy wewnątrz téjże rurki zwierciadło metalicznego arsenu (BERZELIUSZ). Za pomocą téj metody można wykryć, przy zachowaniu należytych ostrożności, tak małą ilość arsenu, która już w żaden inny sposób wykryć się nie da. Pierwój, kiedy nie znano

sposobu dokładnego oddzielenia arsenu od antymonu, zarzucano téj metodzie, że nie daje pewnych wypadków, gdyż antymon tworzy podobne plamy i zwierciadła w przyrządzie MARSHA jak i arsen; gdy jednak MEYER podał sposób dokładnego oddzielenia arsenu od antymonu przez stopienie ich związków z mieszaniną węglanu i azotanu sodowego, więc zarzut powyższy tém samém upada. Pomimo jednak, że metoda MARSHA-BERZELIUSZA doznaje powszechnego zastósowania, okazuje ona niektóre niedogodności. Niedogodności te wytyka, chociaż w sposób trochę przesadzony FR. MOHR w swojej toksykologii chemicznej, na str. 66; wydanéj w roku 1874. Między innymi mówi on, że aby przysposobić roztwór, mający być badany w przyrządzie MARSHA, należy uskutecznić wiele mozolnych operacyj, a w końcu ma się to przekonanie, że część arsenu wydziela się na cynku i bywa straconą; przedmiot zaś badany zanieczyszcza się wielką ilością siarkanu cynkowego i staje się do dalszego badania nieprzydatnym. W dalszym zaś ciągu na str. 70, mówi: że pomija bliższy opis i rysunek przyrządu MARSHA, ponieważ tego przyrządu w celu wykrycia arsenu w dochodzeniach sądowych już więcej zalecać nie należy. O jednéj ważnéj wadzie przyrządu MARSHA nie wspomniał FR. MOHR, ale zdaje mi się dlatego, że sam zaleca inny sposób wykrycia arsenu, który téż wadę posiada. Jest nią niezbędne użycie do przyrządu MARSHA, znacznej ilości cynku i kwasu siarkowego, które to materyjały bardzo często arsen w sobie zawierają i bywają powodem tworzenia się zwierciadła arsenu nawet w tym przypadku, gdy przedmiot badany arsenu w sobie nie zawiera. Kwas siarkowy

można wprawdzie uwolnić dokładnie od arsenu, również podano liczne sposoby w celu oczyszczenia cynku, żaden jednak z tych sposobów nie daje pożądanego wypadku, ślady bowiem arsenu zawsze pozostają w cynku; nie pozostaje więc nic innego, jak tylko szukać cynku, niezawierającego arsenu i sprawdzać czystość każdej próbki za pomocą doświadczeń.

Powyższe niedogodności metody MARSHA zwróciły mą uwagę na sposób wykrycia arsenu za pomocą prądu elektrycznego, podany przez Ch. L. BLOXAMA ¹⁾ w r. 1860. BLOXAM używał w celu wykrycia arsenu przyrządu, składającego się z dzwonu szklanego, około 4 cali sześciennych pojemności, który u dołu zamknięty był przeponą z papieru pargaminowego. Górny otwór dzwonu zamknięty był korkiem, przez którego otwory przechodziła zgięta rurka szklanna, jakoteż drut platynowy, którego zewnętrzny koniec służył do łączenia z ujemnym biegunem baterii elektrycznej, na wewnętrznym zaś końcu zawieszona była blaszka platynowa. Dzwon ustawiony był w cylindrze zawierającym rozcieńczony kwas siarkowy, w którym zanurzała się blaszka platynowa połączona z biegunem dodatnim. Wlewając do dzwonu ciecz, zawierającą kwas arsenawy, wywięzuje się wód, zawierający arsenek trójwodu, który przeprowadzony podobnie, jak w przyrządzie MARSHA, przez rurkę szklaną do czerwoności ogrzaną, tworzy w téjże zwierciadło arsenu, obok słabej obrączki kwasu arsenawego. BLOXAM wykazał następnie, że kwas arsenawy, badany w powyższy sposób, nie tworzy zwierciadła

¹⁾ Jahresber. f. 1860. 645.

arsenu, i że chcąc takowe otrzymać należy zaprawić rozczyn badany kilkoma kroplami kwasu siarkawego lub kwasu siarkowodowego; w takim przypadku wywięzuje się arsenek wodu, a w rurce ogrzanej, przez którą przechodzi, wydziela się bezpośrednio za miejscem ogrzaniem zielonkawato żółta obrączka siarczku arsenu, a nieco dalej zwierciadło arsenu; przy użyciu nadmiaru kwasu siarkowodowego, wydziela się w rurce także siarka, którą po jaśniejszej barwie i nierozpuszczalności w węglanie amonowym poznać można. W późniejszej swój rozprawie ¹⁾ wykazał BŁOXAM, że tworzenie się lub nietworzenie arsenku wodu przy elektrolizie kwasu arsenowego zależy od nieobecności lub obecności kwasu solnego. Jednak nawet przy nieobecności kwasu solnego, nie tworzy kwas arsenowy tak prędko arsenku wodu jak kwas arsenawy.

Powtarzając wielokrotnie doświadczenia BŁOXAMA, przekonałem się, że sposób jego przy wykryciu kwasu arsenawego jest zupełnie odpowiedni, rozkładając bowiem rozczyzny prądem elektrycznym, zawierające tylko 0.00002 grama kwasu arsenawego, otrzymywałem jeszcze widoczne zwierciadła arsenu. Przy tych doświadczeniach używałem z korzyścią zamiast dzwonu szklanego pojemności 4 cali sześciennój, rurki szklanej, daleko mniejszej pojemności, posiadającej bowiem 2 cent. średnicy i 10 cent. długości. Używając rurki mniejszej pojemności i wypełniając ją cieczą badaną, aby o ile możności najmniej powietrza wewnątrz zostało, otrzymywałem zwierciadło arsenu w krótszym czasie i nie spostrzegałem tworzenia się białej obrącz-

¹⁾ Pharm. Journ. 2 Ser. III. 607.

czki kwasu arsenawego, której tworzenie się za wadę metody BLOXAMA policzyć należy. Przy elektrolizie cieczy, zawierającej stósunkowo nieco więcej kwasu arsenawego, zauważyłem obok tworzenia się mocnego zwierciadła arsenu, także wydzielanie się arsenku wodu stałego w cieczy badanej, w postaci proszku barwy kasztanowatjej; również i na blaszce platynowej wydzielala się mała ilość arsenu, który jednak przy dłuższem działaniu prądu zamienił się w arsenek trójwodu i w rurce ogrzanej tworzył zwierciadło. Fakt ten stwierdziłem następującem doświadczeniem: do przyrządu nalałem roztworu zawierającego 0.02 gm. kwasu arsenawego i przeprowadzałem przez $\frac{3}{4}$ godz. prąd elektryczny, wprowadzając wywięzujący się arsenek trójwodu do miareczkowanego roztworu azotanu srebrowego; następnie oznaczyłem nierozłożoną ilość azotanu srebrowego miareczkowanym roztworem soli kuchennej i obliczyłem z wiadomej ilości wydzielonego srebra, ilość kwasu arsenawego, która zamienioną została w arsenek trójwodu (według zrównania: $6 (\text{AgO}, \text{NO}_5) + \text{AsH}_3 = 6 \text{NO}_5 + 3 \text{HO} + 6 \text{Ag} + \text{AsO}_3$). Tym sposobem obliczona ilość kwasu arsenawego wynosiła 0.0185 gm., ilość zatem pozostałego w przyrządzie kwasu arsenawego równa się 0.0015 gm., która, jak już wspomniałem, wydziela się w cieczy badanej w postaci osadu barwy kasztanowatjej, jakoteż na blaszce platynowej. Przy dłuższem przeprowadzaniu prądu, ciecz rozgrzewała się mocno; ażeby się zatem przekonać, czy podwyższona ciepłota nie wpływa na ilość wydzielającego się arsenu w postaci arsenku trójwodu, powtarzałem to samo doświadczenie studząc naczynie za pomocą lodu, otrzymywałem je-

dnak zawsze te same i zgodne wypadki. Po ukończeniu elektrolizy, wylałem z rurki ciecz badaną, obmyłem rurkę wodą i nawiązałem nową przeponę z papieru pargaminowego, również i blaszkę platynową obmyłem dokładnie wodą; napełniając następnie rurkę czystą wodą zakwaszoną kwasem siarkowym i poddając takowy elektrolizie, otrzymałem widoczne zwiérciadło arsenu na dowód, że wydzielony na blaszce platynowej arsen, działaniem prądu zamienia się także w arsenek trójwodu. Doświadczenie to wskazuje, że przy elektrolitycznym poszukiwaniu kwasu arsenawego należy blaszkę platynową już używaną nie tylko obmyć, ale także wyżarzyć, w celu dokładnego wydalenia arsenu. Pomimo, że przy elektrolizie kwasu arsenawego niecała jego ilość zamienia się w arsenek trójwodu, metoda ta może być z korzyścią użyta, ponieważ wykazuje najmniejsze ślady kwasu arsenawego i daje pewność, że zwiérciadło otrzymane nie pochodzi z materiałów do wykrycia użytych, ciecz zaś badana podczas doświadczenia nie zanieczyszcza się żadnym obcym ciałem i jest przydatną do dalszego badania. Inaczej rzecz się przedstawia przy użyciu metody BLOXAMA w celu wykrycia kwasu arsenowego. Ponieważ zaś przy badaniach sądowych, arsen zwykle w postaci kwasu arsenowego bywa otrzymanym; przeto na ten związek, szczególną należy zwrócić uwagę. Rozkładając kwas arsenowy zaprawiony kwasem siarkowym w przyrządzie przez BLOXAMA podanym, otrzymywałem tylko przy rozczynach zawierających bardzo znaczną ilość kwasu arsenowego i po długim przeciągu czasu, słabe zwiérciadła arsenu, z których nie można było mieć żadnego pojęcia o ilości arsenu

zawartego w cieczy badanej; przy rozczyinach zaś, zawierających ślady kwasu arsenowego, nie otrzymałem żadnego zwierciadła. Przy elektrolizie kwasu arsenowego, do którego dodałem kwasu solnego, nie otrzymałem podobnie jak i BLOXAM żadnego zwierciadła, BLOXAM ogrzewał rozczynek badany, zawierający kwas solny w celu wykrycia kwasu arsenowego z siarczynem sodowym kwaśnym, aż do zniknięcia woni kwasu siarkawego i tym sposobem zamieniał kwas arsenowy w kwas arsenawy, z którego otrzymywał następnie zwierciadło arsenu, sposób ten jest jednak nie praktycznym, gdyż niemożna dokładnie utrafić chwili, w której kwas siarkawy zostanie z rozczyynu wydany, jeśli się bowiem rozczynek ogrzewa za krótko, natenczas pozostaje w nim kwas siarkawy, który przy elektrolizie zamienia się w kwas siarkowodowy, ten zaś tworzy w rurce ogrzanej żółte obrączki siarki, które mogą być powodem złudzeń; utworzony kwas siarkowodowy może także rozłożyć kwas arsenawy i zamienić go na nierozpuszczalny siarczek arsenu, który przy elektrolizie nie zamienia się w arsenek trójwodu. Jeśli zaś rozczynek badany w celu dokładnego wydalenia kwasu siarkawego, ogrzewa się za długo, natenczas kwas arsenawy w obec kwasu solnego może zamienić się w trójchlorek arsenu i ulotnić się całkowicie lub częściowo. Dodając do badanego płynu, w celu wykrycia kwasu arsenowego, kilka kropli kwasu siarkowodowego, nie otrzymałem również zadawalniających wypadków; przy znacznej ilości kwasu arsenowego, powstawało wprawdzie obok żółtawo zielonej obrączki siarczku arsenu, także zwierciadło arsenu metalicznego, przy małych zaś ilościach

kwasu arsenowego, otrzymywałem tylko żółte i zielonkawato-żółte obrączki, składające się z siarki i z siarczku arsenu. Barwa tych obrączek nie dawała pewności, czyli one składają się tylko z siarki, czyli też zawierają także siarczek arsenu; chcąc się o tém przekonać należy według BLOXAMA obrączki zwilżyć węglanem amonowym, przyczém rozpuszcza się siarczek arsenu, siarka zaś pozostaje nierozpuszczona. Sposób ten jednak nie zawsze prowadzi do celu, gdyż przy znacznej ilości siarki, a małej siarczku arsenu nie można mieć pewności, czyli cośkolwiek z żółtej obrączki się rozpuściło, lub też nie; w każdym zaś razie obrączka siarczku arsenu, która ma służyć za dowód wykrycia arsenu, zostaje straconą. Żółte obrączki, pochodzące od siarki, otrzymuje się przy tym sposobie badania nawet i wtedy, kiedy ciecz badana nie zawiera ani śladu kwasu arsenowego.

Powyższe wady metody BLOXAMA przy wykryciu kwasu arsenowego, udało mi się usunąć w następujący sposób: zrobiłem mianowicie spostrzeżenie, że rozczyny kwasu arsenowego, niezawierające kwasu solnego, które badane w przyrządzie BLOXAMA nie wywięzują arsenku trójwodu, lub wywięzują go tylko w bardzo małej ilości, wydzielają arsenek trójwodu, w bardzo znacznej ilości i w bardzo krótkim czasie, jeżeli jako biegunu ujemnego użyje się zamiast blaszki platynowej, cienkiego drucika platynowego; gęstość prądu na biegunie ujemnym jest w tym przypadku powodem łatwej zamiany kwasu arsenowego w arsenek trójwodu. Ponieważ jednak przytém powierzchnia zetknięcia się cieczy badanej z biegunem ujemnym jest

stósunkowo małą, należy w celu prędkiego wykrycia kwasu arsenowego używać małej ilości cieczy, a w razie potrzeby podparować ją do małej pozostałości. Również przyrząd BLOXAMA jest w tym przypadku nie odpowiedni, z powodu swój znacznej pojemności. Przyrząd, który mi służył do moich doświadczeń, sporządziłem z rurki szklanej, mającej 7 milim. wewnętrznej średnicy, a 130 mm. długości; w odległości 30 mm. od dolnego końca wydałem dwie małe bańki, w takiéjże zaś odległości od górnego końca przylutowałem z boku cieniłą rurkę szklaną, mającą 60 mm. długości. Dolny otwór rurki obwiązywałem przy każdym doświadczeniu świeżym papierem pargaminowym, w górny zaś otwór wkładałem drut platynowy zatopiony w cieniłą rurkę szklaną, tak, że jego koniec sięgał prawie do dolnego otworu przyrządu, podczas gdy rurka szklana, na którą nasuwałem kawałeczek rurki kauczukowej, zamykała szczelnie górny otwór przyrządu. Do przyrządu nalewałem cieczy badanej tyle, aby ta napełniała pierwszą bańkę i zanurzałem przyrząd w naczyniu wązkiem, wypełnioném kwasem siarkowym rozcieńczonym, łącząc zewnętrzny koniec drutu platynowego z biegunem ujemnym baterji, biegun zaś dodatni, z blaszką platynową zanurzoną w kwasie siarkowym naczynia zewnętrznego. Wywięzujący się wód na biegunie ujemnym wraz z arsenkiem trójwodu przechodził przez boczną rurkę wtopioną w górnym końcu przyrządu, a następnie obsuszony za pomocą chlorku wapniowego tworzył w rurce ogrzanej do czerwoności zwierciadło arsenu. Ponieważ ilość wywięzującego się przytém wodu jest stósunkowo małą, dla tego téż w celu

zmniejszenia objętości powietrza, zawartego w przyrządzie nie używałem do obsuszenia osobnej rurki, wypełnionej chlorkiem wapniowym, lecz nasypywałem do téj saméj rurki, w której wydzielało się zwierciadło arsenu, chlorku wapniowego, zamykając go z obydwóch stron zatyczkami z bawełny; drugi, próżny koniec rurki wyciągałem cienko i zakładałem na niego krótką rurczkę, utworzoną z blaszki platynowéj, a to w tém celu, aby rurka szklanna podczas ogrzania nie tak łatwo się wyginała i zatapiała. Badając tym sposobem rozczyzny kwasu arsenowego, różnego zgęszczenia, nie zawierające kwasu solnego, otrzymywałem w krótkim czasie mocne zwierciadła arsenu; 0.00002 grm. kwasu arsenowego, zamienione działaniem kwasu solnego i chloranu potasowego w kwas arsenowy, dawały po wydaleniu kwasu solnego, za pomocą kwasu siarkowego, widoczne zwierciadło arsenu. Jeżeli zaś rozczyzn kwasu arsenowego zawierał kwas solny w nadmiarze, natenczas i w tym przyrządzie tylko przy znacznych ilościach kwasu arsenowego, otrzymywałem słabe zwierciadło arsenu, przy małych zaś ilościach nie otrzymywałem żadnego zwierciadła. Okoliczność ta zadziwiła mię z początku i zdawała mi się być wyjątkową: zwłaszcza, że wód w chwili wydzielania się ze związku, wytwarzający się działaniem kwasu siarkowego na cynk, z łatwością zamienia kwas arsenowy w arsenek trójwodu, nawet w obec kwasu solnego; podczas gdy wód znajdujący się również w chwili wydzielania się ze związku, przy rozkładzie wody za pomocą prądu elektrycznego, nie posiada téj własności. Wiadomo jednak, że cynk w stanie zupełnie czystym nie rozpuszcza się w kwa-

się siarkowym, jakoteż solnym rozcieńczonym, w miarę zaś, im zawiera więcej domieszanych metali innych, rozpuszcza się tém łatwiej i prędzej; należy więc przypuścić, że cynk zupełnie chemicznie czysty nie jest w stanie w obec kwasu siarkowego i solnego, zamienić kwasu arsenawego w arsenek trójwodu, lecz, że ta zamiana zależy od obecności innych metali, które zwykle znajdują się w cynku używanym do wykrycia arsenu. Powyższa uwaga naprowadziła mnie na myśl, że w celu zamiany kwasu arsenowego w arsenek trójwodu w obec kwasu solnego prądem elektrycznym, potrzebne jest zetknięcie się platyny z innym jakimś metalem. W celu sprawdzenia tego przypuszczenia dodawałem do cieczy badanej, zawierającej kwas arsenowy z nadmiarem kwasu solnego, kroplę roztworu chlorku złotowego i poddawałem w powyżej opisanym przyrządzie elektrolizie. Doświadczenia te wydawały mi zawsze pomyślny skutek; z początku nie wywieżywał się arsenek trójwodu tak długo, dopóki cała ilość dodanego chlorku złotowego nie została działaniem prądu rozłożoną i zamienioną na złoto metaliczne, po kilku zaś minutach, gdy już żółtawa barwa roztworu znikła, wywieżywał się arsenek wodu w znacznej ilości, tworząc w ogrzanej rurce mocne zwierciadło arsenu. Badając tym sposobem roztwory zawierające 0.00002 grm. kwasu arsenawego, który działaniem kwasu solnego i chloranu potasowego zamieniłem w kwas arsenowy, zawierające zatem nadmiar kwasu solnego, otrzymywałem wyraźne zwierciadło arsenu.

Dodatek chlorku złotowego przy badaniu kwasu arsenowego, wpływa także i pod tym względem ko-

rzystnie, że wywięzowanie się arsenku trójwodu tak długo nie następuje, dopóki cała ilość chlorku złotowego nie zostanie rozłożoną; tymczasem zaś wywięzujący się wód wydala dokładnie powietrze atmosferyczne z przyrządu, które bywa nieraz przyczyną, że część arsenu wydziela się w rurce, w postaci mało widzialnej, białej obrączki bezwodnika kwasu arsenawego.