Dimethylglyoximlösung zugeben. Bei Anwesenheit von Nickel entsteht sofort eine rote Färbung, die beim längeren Stehen immer intensiver wird. *C. Grimme.*

A. Bandrexel: Alkoholometrie. (Wochenschr. Brauer. 1910, 27, 471—473, 486—489.)

Forense Chemie.

Giuseppe Venturoli und Edmondo Ciacci: Über die Anwendung des Formaldehyds zur Konservierung von Leichenteilen bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen. (Boll. Chim. Farm. 1910, 49, 129—136.) — Zu den Versuchen wurden zahlreiche Gifte mit fein gehacktem Fleisch gemischt, die Mischung mit 10%igem und handelsstarkem Formalin versetzt und versucht, ob sich die Gifte jetzt noch nachweisen ließen. Aus den ausführlichen Versuchen ergibt sich kurz folgendes: 1. Flüchtige Gifte: Blausäure und Cyankalium lassen sich nicht mehr nachweisen, dagegen wird der Nachweis von Phosphor nicht behindert. Chloroform ließ sich sehr gut nachweisen. — 2. Alkaloide. Morphin geht scheinbar mit Formaldehyd eine Verbindung ein, die in Chloroform schwer löslich ist. Es empfiehlt sich daher zur Ausschüttelung statt dessen Amylalkohol zu nehmen: Auf den Nachweis von Codein ist Formalin ohne Einfluß, ebenso auf den Nachweis von Strychnin, Chinin, Digitoxin und Coffein. Der Nachweis von Atropin gelingt nur sehr schwer, da die sich bildenden leim- und gelatineartigen Verbindungen sehr schlecht filtrierbar sind und mit den Extraktionsmitteln sehr schwer trennbare Emulsionen liefern. *C. Grimme.*

P. Bohrisch und F. Kürschner: Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung organischer Arsenverbindungen (Salvarsan u. s. w.). (Pharm. Zentralh. 1911, 52, 1365—1371 u. 1397—1400.) — Auf Grund der Untersuchungen der Verff. läßt sich zur quantitativen Bestimmung von Arsen bzw. organischen Arsenverbindungen in wenig organische Substanz enthaltenden Objekten, wie Fleisch, Milch, Harn u. s. w., das Destillationsverfahren von Jannasch und Seidel vorteilhaft benutzen (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1910, 43, 1218—1223). Durch Titrieren des Destillates mit Jodlösung ist es möglich, eine quantitative Arsenbestimmung innerhalb 1—2 Stunden mit genügender Genauigkeit auszuführen. Ist viel organische Substanz vorhanden, so eignet sich die Destillationsmethode zur direkten Bestimmung nicht. In diesem Falle muß man zuvor die organische Substanz nach Fresenius und Babo mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure zerstören. In der restierenden Flüssigkeit läßt sich der Arsengehalt dann ebenfalls nach Jannasch und Seidel mittels Hydrazin bestimmen. Doch ist es nicht angängig, besonders wenn Harn vorliegt, die Bestimmung des Arsens im Destillat titrimetrisch auszuführen, sondern man ist gezwungen, sich einer gewichtsanalytischen Methode zu bedienen. Verff. verfahren in folgender Weise: 50—75 ccm der Untersuchungsflüssigkeit werden in einen 500 ccm-Kolben gebracht, mit 100 ccm rauchender Salzsäure, 4 g Hydrazinsulfat und 2 g Bromkalium versetzt und unter guter Kühlung abdestilliert. Als Destillationsvorlage dient eine sogenannte Kjeldahl-Vorlage, welche mit 75—100 ccm Wasser beschickt wird. Die Destillationsdauer beträgt kaum 1 Stunde. Es ist vorteilhaft, den Destillationskolben auf einem Asbestdrahtnetz zu erhitzen. Um ganz sicher zu gehen, daß sämtliches Arsen in das Destillat gelangt, destilliert man nicht nur bis zur Sirupdicke des Kolbeninhaltes ab, sondern fast bis zur Trockne. Im Destillat wird nach dem Vorschlage von Ney (Pharm. Ztg. 1911, 615) das Arsen durch Titration mittels $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung bestimmt. Das Destillat wird zu diesem Zwecke vorsichtig mit konc. Natronlauge neutralisiert, 2—3 g Natriumbicarbonat zugefügt und dann mit Jodlösung unter Zusatz

von Stärkelösung als Indikator titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,004948 Arsen-
trioxyd oder 0,003748 Arsen.
P. W. Neumann.

Mario Tonegutti: Kann bei der Fäulnis Arsenik in Form irgend einer gasförmigen oder flüchtigen Verbindung verschwinden? (Boll. Chim. Farm. 1909, 48, 259—264; Chem. Zentralbl. 1909, II, 374.) — Aus seinen umfassenden Untersuchungen folgert Verf., daß sich bei der Fäulnis von Proteinsubstanzen (Leichen), die Arsenik enthalten, keine arsenhaltigen Gase entwickeln, auch nicht durch Mitwirkung von Arsenschimmelpilzen. Es bilden sich äußerst kleine Mengen arsenhaltiger organischer, basischer Verbindungen (Ptomaine), die wahrscheinlich zwischen 50 und 60° flüchtig sind. Hiernach ist also das Verschwinden des Arsens aus Leichen in Form gasförmiger Verbindungen sehr unwahrscheinlich.

C. Grimme.

Giuseppe Venturoli und Angelo Finzi: Über die Schönbein'sche und van Deen'sche Reaktion und über den toxikologisch-chemischen Nachweis des Cyanwasserstoffs. (Boll. Chim. Farm. 1910, 49, 201—205.) — Cyansäure reagiert mit Guajactinktur unter Blaufärbung, indem Sauerstoff an die Guajaconsäure abgegeben wird; die entstehende Cyanwasserstoffsäure nimmt wieder Sauerstoff aus der Luft auf, worauf die Reaktion von neuem beginnt. Cyansäure wirkt also katalytisch wie Hämoglobin, Ferrosulfat und andere. Auf Grund dieser Erkenntnis erklären sich die Schönbein'sche Reaktion auf Blausäure und die van Deen'sche Reaktion auf Rhodanwasserstoffsäure im Sinne nachstehender Gleichungen:

Die Verff. machen darauf aufmerksam, daß Senföl in der toxikologischen Analyse leicht mit Blausäure verwechselt werden kann. Ein blausäurefreies, jedoch senföhlaltiges Destillat gab außer der Schönbein'schen Reaktion noch andere für Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure charakteristische Reaktionen, so mit Eisenchlorid, Silbernitrat, Mercurio- und Mercurinitrat. — Nach den Versuchen der Verff. enthält Blut an und für sich entweder Sulfoeyanat, oder im Hämoglobin befindet sich eine Cyansäuregruppe.

C. Grimme.

L. Rosenthaler: Über die titrimetrische Bestimmung der Blausäure besonders in und neben Benzaldehydcyanhydrin. (Arch. Pharm. 1910, 248, 529—533.) — Verf. hat Versuche darüber angestellt, ob sich die von Andrews herrührende acidimetrische Bestimmung der Blausäure auch zu deren Bestimmung in und neben Benzaldehydcyanhydrin verwenden und sich in einer kürzeren als der vorgeschriebenen Zeit durchführen läßt. Er kam dabei zu zufriedenstellenden Resultaten. Die Methode (Americ. Chem. Journ. 1903, 30, 190) beruht auf der Gleichung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{HCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{HCl}$. An Stelle von p-Nitrophenol hat Verf. als Indikator Jodeosin verwendet; die Umschläge waren damit deutlicher erkennbar. Die angewandte Sublimatlösung enthielt 27,1 g HgCl_2 und 11,7 g NaCl, in 500 g Wasser gelöst. Die Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit unter Verwendung von Jodeosin und Äther neutralisierte, die ebenfalls gegen Jodeosin neutralisierte Sublimatlösung zusetzte und mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titrierte. Bei der Bestimmung der Gesamt-Blausäure in Flüssigkeiten, die freie Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin enthalten, ist zu beachten, daß die gegen Jodeosin neutralisierte und mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge versetzte Flüssigkeit nach Zusatz der Sublimatlösung noch stark rot bleibt; anderenfalls ist noch Kalilauge zuzusetzen ist. Eine gewisse Schwierigkeit bot die Bestimmung der freien Blausäure neben Benzaldehydcyanhydrin wegen der Einwirkung des Alkalis auf das Nitril; denn selbst bei der Trennung der wässerigen von der ätherischen Schicht war

noch immer soviel davon gelöst, daß die Resultate zu hoch ausfielen. Diesen Übelstand konnte Verf. dadurch beseitigen, daß er statt mit Wasser mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat arbeitete. *S. Eilles.*

Dioscoride Vitali: Beitrag zur chemisch-toxikologischen Erforschung des Hydrazins. (Boll. Chim. Farm. 1910, **49**, 835—844.) — Die Angaben in der Literatur über den Verbleib des Hydrazins im tierischen Organismus sind einander so widersprechend, daß Verf. versucht hat, durch neue Untersuchungen hier Klarheit zu schaffen. Durch Oxydationsmittel wird Hydrazin übergeführt in Stickstoff und Wasser gemäß der Gleichung:

Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ, sodaß nebenbei N_2O_3 gebildet wird. Es war anzunehmen, daß der Abbau im tierischen Organismus analog verläuft, sodaß also bei Untersuchungen auf Nitrit zu fahnden ist. Der Nachweis wird colorimetrisch mit Jodzinkstärkelösung geführt. Als Vergleichsflüssigkeit diente das Destillat von 1 ccm Kaliumnitritlösung (1 ccm = 0,00123 N_2O_3) mit 100 ccm schwach schwefelsaurem Wasser. Die Flüssigkeit reagierte sehr schön mit Jodzinkstärke, sodaß die Empfindlichkeit des Reagens noch für eine Menge von 0,00001 g N_2O_3 ausreicht. Destilliert man 50 g feingehacktes Fleisch mit 150 ccm Wasser und 1 ccm obiger Nitritlösung und wenig Schwefelsäure, so erhält man im Destillat deutlich die Reaktion. Im Harn läßt sich der Nachweis von Hydrazin auf diese Weise nicht führen, da Harnstoff mit salpetriger Säure unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und Stickstoff reagiert:

Zum eigentlichen Versuche wurde ein Hund von 11 kg Körpergewicht durch zwei Gaben von 0,8 g und 0,3 g Hydrazinsulfat vergiftet. Weder in Hirn, Leber, Milz, Magen, Darm und Nieren war nach obiger Methode Nitrit nachzuweisen. Die Giftwirkung war also nicht auf das gebildete Nitrit, sondern auf den entstehenden Stickstoff zu schreiben. Alle Versuche, ihn in genannten Organen nachzuweisen, verliefen negativ. Hydrazin konnte also nur als Blutgift gewirkt haben. Das Blut zeigte kein anormales Aussehen, war von leuchtend roter Farbe und zeigte ein spektroskopisches Bild ähnlich dem mit Ammoniumsulfat behandelten Blute. Es zeigte weder in saurer noch alkalischer Lösung die charakteristischen Banden normalen Blutes. Verf. hält hierdurch den Beweis für erbracht, daß Hydrazin und seine Salze als Blutgift wirken. *C. Grimme.*

M. Dennstedt: Über neuere Fortschritte auf dem Gebiete der forensischen Chemie. (Pharm. Ztg. 1910, **55**, 1008—1010.)

M. Bobier: Neue Anordnungen am Marsh'schen Apparat. (Bull. Soc. Pharm. 1910, **50**, 477—480.)

W. P. Headen: Das Vorkommen von Arsenik in Boden, Pflanzen, Früchten und Tieren. (Proc. Colorado scientif. Soc. 1910, 345—360; Chem. Centralbl. 1910, II, 826.)

R. Förster: Über die Wirkung des Methylalkohols im Organismus. (Zeitschr. Spir.-Ind. 1910, **32**, 2)

Popp: Bomben-, Erds Spuren- und Instrumenten-Untersuchung. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1910, **16**, 409—417.)

Milch und Käse.

Heinrich Bauer: Untersuchungen über Oberflächenspannungsverhältnisse in der Milch und über die Natur der Hüllen der Milchfettkügelchen. (Biochem. Zeitschr. 1911, **32**, 363—379.) — Der Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen: 1. Die von Burri