mischt, gaben 0,0051 Gr. $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}} = 0,078$ p. C. Phosphor. Ursprünglich waren vorhanden 0,0698 p. C. Phosphor, also Ueberschuss von 0,01 p. C.

2. Nach der zweiten Methode mit Cyankalium.

A. Von Ullgren.

a) 4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,001 $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$, Talkerde und Alaun vermischt, gaben 0,009 Gr. $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}}$, das ist ein Ueberschuss 0,003 p. C. Phosphor.

b) 4,51 Gr. Eisenchlorid mit 0,0043 $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$, und je einigen Centigrammen von $\text{Ca}\ddot{\text{N}}$, As , Wo , Mo , V , $\text{U} + \text{UCl}_3$, SnCl_2 , ZnS , SbCl_3 , gaben einen nach dem Glühen röthlichen Talkerdeniederschlag, welcher in Salpetersäure gelöst und von Neuem gefällt, weiss war; er betrug 0,0036 Gr., diess entspricht einem Verlust von 0,001 p. C. Phosphor.

B. Von Lundin.

4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,003 Gr. $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$ und den vorher genannten Verbindungen vermischt, auch eben so behandelt, gaben 0,0023 $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}}$, diess entspricht einem Verlust von 0,0062 p. C. Phosphor.

V.

**Ueber das Vorkommen des Arseniks
in den Pflanzen.**

Von

Prof. **W. Stein.**

Aus d. polyt. Centralblatte 1851, d. 15. April vom
Verfasser mitgetheilt.

In meiner ersten Mittheilung*) habe ich im Allgemeinen das Vorhandensein des Arseniks in den Pflanzen darzuthun gesucht und schliesslich die Frage angeregt, in welcher Form dasselbe, ob als salzartige Verbindung oder im elementaren Zustande, verbunden mit den übrigen Organogenen, darin enthalten sei. Im Gegenwärtigen will ich die Versuche beschreiben, welche ich seitdem

*) D. Journ. 51. p. 302.

angestellt habe, sowohl um die letzterwähnte Frage zu lösen, als auch um weitere Belege für den ersten allgemeinen Satz beizubringen.

Zuvor mögen nur noch einige allgemeine Bemerkungen über das Verfahren, welches ich eingehalten habe, Platz finden: Die Voraussetzung, dass das Arsenik beim vollständigen Einäschern der zu untersuchenden Stoffe doch wohl verflüchtigt werden könne, veranlasste mich, die Einäscherung, wenn gleich möglichst rasch einzuleiten, doch nicht so lange fortzusetzen, bis alle Kohle zerstört war. Ein Versuch, den ich anstellte, um einem Freunde die Gegenwart des Arseniks im Roggenstroh zu beweisen, belehrte mich endlich, dass das Gelingen eines solchen von der vollständigen Einäscherung wesentlich abhängt. In diesem Versuche verbrannte ich Stroh, wie gewöhnlich, auf einer flachen eisernen Pfanne, übergoss die kohlenreiche Asche mit reiner Schwefelsäure und brachte die ganze Masse in einen Marsh'schen Apparat, aus welchem bereits Wasserstoff sich entwickelte und durch die angestellte Probe als arsenikfrei erkannt worden war. Anstatt dass nun, wie ich erwartete, das Arsenik sofort und deutlich sich zeigte, kam nur eine kaum wahrnehmbare Spur zum Vorschein. Ich kam schliesslich auf den Gedanken, dass die unvollständige Einäscherung die Ursache davon sein müsse, liess deshalb die Kohle durch Absieben mittelst eines feinen Siebes von der feinem Asche trennen, erhitzte sie dann von Neuem u. s. f., so dass ich endlich eine nur mit sehr wenig Kohle vermischte Asche erhielt, die nun nicht allein augenblicklich deutliche Arsenikreaction gab, sondern auch in viel geringerer Menge sich wirksam erwies. Es ist mir hierdurch sogar möglich geworden, in einigen Fällen *die Menge* des Arseniks als arseniksaure Ammoniakmagnesia zu bestimmen. Dass indessen die Gegenwart der Kohle als solche das Eintreten der Arsenikreaction nicht verhindert, glaube ich nach einem direct zu dieser Absicht angestellten Versuche schliessen zu dürfen, in welchem ich eine grosse Menge Kohlenpulver mit einer kleinen Menge eines arsenigsauren Salzes in den Apparat brachte und eben so deutlich als anhaltend Arsenikflecken aus der Flamme des angezündeten Gases erhielt.

Nichtsdestoweniger findet gewiss ein verhältnissmässig grosser Verlust an Arsenik dadurch statt, dass ein Theil davon aus den

sich bildenden arsenigsauren Salzen durch Reduction entfernt wird, ein anderer Theil wohl auch als arsenige Säure entweicht, ohne durch die vorhandenen Basen gebunden worden zu sein. Das Verpuffen mit Salpeter dürfte kaum geeignet sein, diesen Verlust zu beseitigen, weil durch die stürmische Gasentwicklung immerhin Theile der Substanz wie der gebildeten Producte fortgeführt werden. Ich habe darum die Verbrennung in einem geschlossenen Apparate und im Sauerstoffstrome versucht. Hier tritt aber der Uebelstand ein, dass in einem kleinen Apparate nicht genug verbrannt werden kann und in einem weiten Gefässe Verpuffungen stattfinden. Die beste Methode, die ich in der letzten Zeit zu prüfen angefangen habe, scheint mir die zu sein, die Masse durch längere Zeit dauernde Digestion mit Schwefelsäure auf dem Sandbade zu lösen oder doch in einen Brei zu verwandeln, alsdann rauchende Salpetersäure zuzusetzen und bis zur vollständigen Verjagung der letztern abzdampfen. Ich erhielt hierbei einen kohligen Rückstand, den ich mit Wasser auszog, und dadurch eine vollkommen farblose Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Den kohligen Rückstand verbrannte ich in einer Röhre im Sauerstoffstrome, zersetzte die Asche durch gereinigte Schwefelsäure und behandelte die Lösung gleichfalls mit Schwefelwasserstoff.

Im Verlaufe meiner fortgesetzten Versuche bin ich immer von Neuem wieder zur Prüfung der Reinheit meiner Reagentien zurückgekommen und glaube das Folgende hierüber mittheilen zu müssen, weil stets von Neuem die Behauptung laut wird, dass es nicht möglich sei, das Zink frei von Arsenik zu erhalten. Im strengsten Sinne des Wortes ist diese Behauptung gewiss richtig, allein dann gilt sie von der Reinheit aller unserer Reagentien; es kann sich jedoch hier natürlich nur um die Reinheit in einem solchen Grade handeln, dass wir mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln und geübten Sinnen die Beimischung nicht mehr zu erkennen vermögen, und bis zu einem solchen Grade lässt sich das Zink auf eine einfache Weise reinigen. Man braucht nur mittelst eines eisernen Stabes kleine Mengen (Messerspitzen voll) von Salpeter in das geschmolzene Metall zu wiederholten Malen und überhaupt so lange einzurühren, bis eine herausgenommene Probe sich als arsenikfrei zeigt. Eine ähnliche Reinigungsme-

thode ist schon früher von Meillet*) vorgeschlagen worden, der anrath, das granulirte Metall mit Salpeter zu schichten und niederzuschmelzen. Mit einem so gereinigten Zink habe ich Stunden lang Wasserstoffgas entwickelt und dasselbe durch eine glühende Röhre geleitet, ohne Zeichen von Arsenik, weder in der Röhre noch auf einer Porcellanschale, zu erhalten. Wohl aber habe ich sowohl an der Spitze der Röhre, wenn das Gas beim Ausströmen verbrannt worden war, als an der Stelle, wo die Röhre zum Glühen erhitzt worden war, schwärzlich-gelbbraune, mehr oder weniger dunkle Stellen und Ringe wahrgenommen. Wovon diese Färbung herrührte, bin ich bis jetzt noch nicht im Stande gewesen mit Bestimmtheit zu ermitteln, ich habe jedoch damit folgende Versuche angestellt:

Die Stellen lassen sich im Wasserstoffstrome erhitzen, ohne sich zu verflüchtigen;

im Sauerstoffstrome erhitzt, wurden sie nicht verändert;

ebensowenig durch Kochen mit rauchender Salpetersäure;

das Glas wurde auf Blei untersucht, ohne dass auch nur Spuren davon aufzufinden waren;

das Ansehen der Flecken änderte sich nicht, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas erhitzt wurden.

Die Färbung entstand nicht, wenn dieselbe Röhre, welche beim Glühen im Wasserstoffgas eine solche angenommen hatte, an einer andern Stelle ohne die Mitwirkung von Wasserstoffgas geglüht wurde. Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die Ursache der Fleckenbildung nicht im Glase selbst, sondern im Wasserstoffgase gesucht werden muss und dass der sie verursachende Stoff, sei er nun Kohlenstoff oder ein mechanisch mit fortgeführtes Metall, jedenfalls mit dem Glase zusammen geschmolzen war.

Ich habe ferner das so gereinigte Zink in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, durch wiederholtes Uebergiessen mit Salzsäure und Wiedereindampfen zur Trockenheit alle Salpetersäure verjagt, endlich die angesäuerte Masse mit Wasser übergossen, wobei viel Eisenoxyd hinterblieb, und die abfiltrirte Lösung mit überschüssiger schwefliger Säure abgedampft, um alles Eisenoxyd in Oxydul und alle möglicherweise

*) Dingler's polyt. Journ., LXXXIII. S. 205.

vorhandene Arseniksäure in arsenige überzuführen. Als ich nun durch die schliesslich wieder hergestellte Lösung, nachdem sie durch Salzsäure angesäuert war, Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung der Flüssigkeit leitete, erhielt ich einen geringen dunkelfarbigten Niederschlag, welcher von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen, an Ammoniakflüssigkeit keine Spur von Arsenik abgab.

Ausser dem Arsenik war durch die angegebene Behandlung aus dem unreinen Zink auch der Schwefel vollständig entfernt worden, von welchem dasselbe eine so grosse Menge enthalten hatte, dass bei der Entwicklung von Wasserstoff stets grosse Mengen von Schwefelwasserstoff sich gleichzeitig entwickelten. Die Schwefelsäure, deren ich mich in den nachfolgenden Versuchen bediente, eben so die Salzsäure, wenn ich sie in Anwendung brachte, habe ich, nachdem sie mit dem dreifachen Gewichte Wassers verdünnt worden war, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Durch schwaches Erhitzen wurde der Schwefelwasserstoff entfernt und schliesslich die Säure durch Asbest filtrirt.

Ich gehe nun zu den Versuchen über, welche ich, unter Anwendung der nach eben beschriebener Art gereinigten Reagentien, angestellt habe, um zu ermitteln, ob das Arsenik in allen Theilen der Pflanzen, oder nur in gewissen Erzeugnissen derselben, enthalten sei, und ob und in welchen Erzeugnissen des thierischen Organismus es sich finde.

Auf die früheren Versuche mit Getreidesamen mich stützend, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass das Arsenik nicht in allen Theilen der Pflanzen vorkomme und dass es nicht im Amylum und Kleber enthalten sein könne. Da ich es ferner im Stroh in grösster Menge gefunden hatte, so lag es nahe, die Cellulose als den Hauptsitz desselben anzusehen. Ich digerirte daher 1 Pfd. gekrempelte Baumwolle wiederholt mit warmem destillirtem Wasser, mit verdünnter Aetznatronlauge, verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wiederum mit reinem Wasser, trocknete und äscherte ein. Die Asche gab, im Marsh'schen Apparate behandelt, deutliche und im Chlorkalk augenblicklich lösliche Arsenikflecke. Dieser Versuch wurde mit einem zweiten Pfund Baumwolle mit gleichem Resultate wiederholt. Dadurch war also der Beweis geliefert, nicht allein dass die Cellulose, wenigstens

vorzugsweise, das Arsenik enthält, wenn er in der Pflanze vorkommt, sondern auch, dass in dem Vaterlande der Baumwolle der Boden eben so gut arsenikhaltig ist, wie bei uns.

Die Asche von alter, in ähnlicher Weise behandelter Leinwand zeigte sich gleichfalls arsenikhaltig. Ebenso verhielt sich ungeleimtes Papier. Auch in dem Faserstoff der Kartoffeln fand ich das Arsenik und zwar auf folgende Weise: 2 Loth des auf gewöhnliche Art dargestellten Faserstoffs wurden mit einem Malzauszuge digerirt, um alles Amylum zu entfernen, dann gut ausgewaschen, getrocknet und eingeäschert. Die Asche wurde mit gereinigter Salzsäure extrahirt, durch die saure Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und ein braun gefärbter Niederschlag erhalten. Dieser wurde mit Schwefelammonium digerirt und nach der Angabe im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose behandelt, um arseniksaure Ammoniakmagnesia darzustellen, welche endlich, in den Marsh'schen Apparat gebracht, sofort das Arsenik, auch von einer verhältnissmässig so geringen Menge Faserstoff, deutlich zu erkennen gab.

Um zu sehen, ob auch die Rindensubstanz Arsenik enthalte, untersuchte ich sowohl die Asche von ausgelaugter Gerberlohe, als die der Eichenrinde selbst, fand jedoch darin kein Arsenik.

Wenn nun, wie es aus den angeführten Versuchen hervorzugehen scheint, die Holzfaser vorzugsweise der Sitz des Arseniks ist, so würde daraus a priori auf das Nichtvorkommen desselben im thierischen Organismus geschlossen werden können. Es würde nämlich angenommen werden können, dass die Holzfaser, als unverdaulich, durch den Körper hindurchgeht, ohne ihren Arsenik an denselben abzugeben. Es müssten aber in diesem Falle die Excremente einen Arsenikgehalt zeigen.

Ich liess, um mich hiervon zu überzeugen, Kuhexcremente durch ein feines Sieb schlagen, um alle Fasern zurückzuhalten, das durchgelaufene aber eindampfen und einäschern. Die Asche mit gereinigter Schwefelsäure angesäuert, lieferte, im Marsh'schen Apparate behandelt, sehr deutliche Arsenikflecken auf der Porcellanschale.

Ich untersuchte nun aber auch die Asche von thierischem Faserstoff, den ich aus 2 Pfd. Rindsblut abgeschieden und gut ausgewaschen hatte, ferner die aus derselben Blutmenge erhaltene Asche des Albumins, Globulins und Haematins, sodann die des Caseins,

welches ich aus 2 Pfd. Kuhmilch abgeschieden hatte, eben so wiederholte ich die Prüfung von Asche aus Rindsknochen, ohne Arsenik auffinden zu können. Daraus will ich allerdings nicht die Behauptung aufstellen, dass in diesen Stoffen überhaupt gar kein Arsenik vorhanden, wohl aber, dass seine Menge zu gering sei, um unzweifelhaft erkannt zu werden.

Durch blosses Auskochen der Stoffe mit Wasser ist es mir nie gelungen, das Arsenik auszuziehen, auch die sauren und alkalischen Waschflüssigkeiten der Baumwolle enthalten dasselbe nicht und diess bestärkt mich in der Ansicht, dass es als Element sich den Elementen der Cellulose beigemengt befindet.

Der Menge nach habe ich das Arsenik als arseniksaure Ammoniakmagnesia bestimmt 1) in alter Leinwand; 2) im Roggenstroh, welches in der Nähe der Muldener Hütten bei Freiberg gewachsen war, und 3) in der Asche der Kuhexcremente.

1) 108 Grm. Leinwand lieferten 0,003 arsenisaure Ammoniakmagnesia, welche entspricht 0,0012 metallischen Arsens; es sind sonach in 10000 Theilen enthalten 0,11 Arsenik.

2) 41,5 Grm. Asche des genannten Strohes lieferten 0,023 arseniksaure Ammoniakmagnesia, welche entsprechen 0,009 met. Arsens; es sind sonach in 10000 Asche nahezu 2 Arsenik, oder in 10000 Theilen Stroh, wenn man annimmt, dass dasselbe $\frac{4}{10}$ Asche enthalte, 0,09 enthalten.

Wenn aber das Resultat auch nur ein annäherndes ist, so erscheint es immerhin auffallend, dass dieses Stroh, welches einem Boden entnommen war, dessen Vegetation fortwährend durch die Einwirkung arsenikalischer Dämpfe zerstört wird, nicht grossere Mengen von Arsenik zu erkennen gab. Da indessen bei dem Einäschern ohne Zweifel ein grosser Theil des Arsens verloren geht und gewiss ein um so grösserer, je grössere Mengen Substanz man verbrennt, so lässt sich vorläufig aus der angeführten Zahl noch nicht schliessen, dass das Arsenik das Wachsthum dieses Strohes nicht habe beeinträchtigen können. Dagegen habe ich in demselben neben dem Arsenik eine beträchtliche Menge Blei gefunden, dem wohl ein grosser Antheil der giftigen Wirkung der Hüttendämpfe auf die Vegetation zugeschrieben werden kann. Die genannten 41,5 Grm. Asche hatten nämlich geliefert 0,062 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,045 reinem Blei-

oxyd; mithin in 10000 Theilen Asche 10 oder in 10000 Theilen Stroh 0,4.

3) 50 Grm. Asche von Kuhexcrementen lieferten 0,038 arseniksaure Ammoniakmagnesia, entsprechend 0,015; mithin in 10000 Theilen 3,000. Neben dem Arsenik waren in der untersuchten Asche an electronegativen Metallen noch in erkennbaren Mengen enthalten: Kupfer, Blei und Zinn.

Wenn man berücksichtigt, wie sehr die Eigenschaften gewisser Metalle verändert werden durch äusserst geringe Beimischungen von fremdartigen Stoffen, z.B. die des Kupfers durch Kohle, Blei, Arsenik; des Eisens durch Phosphor, Schwefel u. s. w., so kommt man auf den Gedanken, dass die Cellulose ihre von dem isomeren Amylum so verschiedenen Eigenschaften möglicherweise dem Vorhandensein von Arsenik oder diesem ähnlichen unorganischen Stoffen verdanke. Wir sind dabei keinesweges genöthigt, eine Verbindung in stöchiometrischen Verhältnissen zu verlangen, da eine grosse Anzahl von unbestreitbaren Thatsachen den Beweis liefert, dass die verschiedenen physikalischen und selbst chemischen Eigenschaften verschiedener Körper nur in einer verschiedenen Molekularanordnung ihren Grund haben. Diese verschiedene Anordnung ist aber unzweifelhaft in manchen Fällen die Folge sogar mechanischer Einwirkungen oder des Hinzutretens fremdartiger Stoffe, welche die Richtung, in der sich die Moleküle anziehen, ändern, und gewiss wird es nöthig sein, mehr als bis jetzt geschehen, den mit manchen organischen Verbindungen so unzertrennlich verbundenen unorganischen Stoffen Rechnung zu tragen, wenn es sich darum handelt, ihre verschiedenen Eigenschaften bei gleicher oder nahe gleicher chemischer Zusammensetzung zu erklären.

VI.

Ueber die zusammengesetzten Harnstoffe.

Von

Adolph Wurtz.

(*Compt. rend.* XXXII, p. 414.)

Unter den Reihen, die man aus den zusammengesetzten Ammoniaken darstellen kann, sind wohl Wenige, die ein so hohes