3500 cc $\frac{1}{10}$ -Oxalsäure	auf 10 g trockne Erde	berechnet entsprechen	3170 mg Humus
4000 "	" "	" "	3605 "
4500 "	" "	" "	4035 "
5000 "	" "	" "	4460 "
5500 "	" "	" "	4890 "
6000 "	" "	" "	5310 "
6500 "	" "	" "	5745 "

Zur Prüfung des Hydrastininum hydrochloricum gibt E. Merck¹⁾ folgende Vorschrift: 0,2 g des Präparates werden in 6 cc Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 6 Tropfen Natronlauge (etwa 1:5). Jeder Tropfen verursacht eine milchweisse Fällung, welche beim Umschütteln verschwindet. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Schütteln, rascher nach dem Rühren mit dem Glasstab das freie Hydrastinin aus; setzt man nachträglich noch etwas Natronlauge zu, so ist nach einiger Zeit die Abscheidung eine vollkommene. Das ausgeschiedene Hydrastinin muss rein weiss aussehen, die überstehende Lauge muss klar und fast farblos sein. Säuert man nun mit Salzsäure an, so löst sich das Hydrastinin auf und sofort entsteht wieder der gelbe Farbenton der Lösung.

Präparate, welche in der angeführten Weise mit Natronlauge geprüft milchweisse Fällungen geben, die beim Umschütteln nicht völlig verschwinden, sondern eine trübliche Flüssigkeit zeigen, sowie solche, die nach der Krystallisation des Hydrastinins trübe oder gar gefärbte Mutterlaugen geben, sind zu verwerfen, denn sie enthalten fremde Beimengungen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Nachweis von Arsen. Flückiger²⁾ hat seinerzeit das Quecksilberchlorid (an Stelle des überaus empfindlichen Silbernitrate) zur Erkennung von Arsenwasserstoff empfohlen. Dieser Empfehlung tritt nun Paul Lohmann³⁾ bei, indem er das Quecksilberchlorid zum Arsennachweise sogar noch vor dem Silbernitrat bevorzugt, weil die Reaction mit Quecksilberchlorid nicht so sehr durch Licht und andere

¹⁾ Merck'scher Jahresbericht, Januar 1892, Nachtrag.

²⁾ Diese Zeitschrift **30**, 113.

³⁾ Pharm. Zeitung **36**, 748.

zufällige Einflüsse beeinträchtigt wird und ausserdem die Erkennung von Arsenwasserstoff neben Antimonwasserstoff gestatten soll, falls letzterer nur in Spuren vorhanden ist.

Nach Lohmann verläuft die Einwirkung des Arsenwasserstoffgases und des Antimonwasserstoffs auf eine Lösung von Quecksilberchlorid in analoger Weise, wie die Einwirkung derselben Gase auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat. Die Endreaction der Einwirkung ist verschieden; während die durch Arsenwasserstoff erzeugte rothbraune Fällung kurze Zeit bestehen bleibt, wird die durch Antimonwasserstoff erzeugte Fällung sofort zerlegt unter Bildung ungleichmässiger Mengen anderer Verbindungen, aber immer unter Farbenercheinungen, welche sich von der Arsenreaction sehr scharf unterscheiden.

Die Ausführung einer Prüfung gestaltet sich nun am zweckmässigsten folgendermaassen: Man betupft ein Stückchen Filtrirpapier ¹⁾ mit einem Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Sobald der Alkohol oberflächlich verdunstet ist, wird ein zweiter Tropfen auf dieselbe Stelle gegeben und so fortgefahren, bis man den Quecksilberchloridgehalt von 5—6 Tropfen Lösung auf der Stelle angereichert hat. Das so vorbereitete Papier wird der Einwirkung der Gase ausgesetzt. Zu letzterem Zwecke dient am besten ein Erlenmeyer'sches Kölbchen von mindestens 400 cc Inhalt. Die Oeffnung desselben wird mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und durch die Bohrung ein kleiner Trichter gesteckt, welcher mit dem präparirten Filtrirpapier überspannt wird. Der Kolben wird mit dem zu prüfenden Untersuchungsobject (Säure) nur so weit beschickt, dass die Flüssigkeitsschicht höchstens 2,5 cm hoch ist.

Bei dieser Anordnung des Versuches erzeugt Arsenwasserstoff in starker Verdünnung auf dem Sublimatfleck eine deutliche Gelbfärbung, bei sehr geringen Mengen einen schwachen, aber deutlichen, gelbrothen Hauch. Wird die Gelbfärbung mit Wasser betupft, so wird sie allmählich dunkler; betupft man sie aber mit Alkohol, so bleibt sie längere Zeit bestehen. Grössere Mengen Arsenwasserstoff erzeugen einen rothgelben Fleck, der beim Betupfen mit Wasser graubraun wird, beim Betupfen mit Alkohol dagegen lange Zeit bestehen bleibt.

Antimonwasserstoff erzeugt in stark verdünntem Zustande auf dem Sublimatfleck keine Farbenänderung, in weniger verdünntem Zustande

¹⁾ welches am besten mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschen ist.

braune Flecken, welche durch Betupfen mit Wasser nicht verändert werden, beim Betupfen mit mässig verdünntem Alkohol dagegen, sofern nur reichlich Quecksilberchlorid auf das Papier gebracht war, fast sofort verschwinden; das Papier wird entfärbt. Ist aber eine reichliche Menge Antimonwasserstoff in dem Gase enthalten, so wird der Sublimatfleck grauschwarz gefärbt, diese Färbung verändert sich auch nicht beim Durchfeuchten mit Alkohol. In diesem Falle gelingt natürlich auch der Nachweis des Arsens neben dem Antimon nicht.

Sind beide Gase in dem Gasgemisch neben einander vorhanden, so erscheint der Sublimatfleck deutlich braun gefärbt. Man ist dann, falls nur geringe Mengen Antimonwasserstoff zugegen sind, im Stande, das Arsen einfach neben dem Antimon zur Anschauung zu bringen. Zu diesem Zweck wird der Fleck aus dem Papier herausgeschnitten, auf ein Uhrglas gelegt und dort mit circa 80procentigem Alkohol stark durchfeuchtet. Der Alkohol löst das unzersetzt gebliebene Quecksilberchlorid auf, dieses wirkt zuerst auf die Antimonfärbung ein, indem es dieselbe entfernt und es erscheint nach ganz kurzer Zeit klar und deutlich die dem Arsen eigenthümliche gelbe Färbung. Die Reaction soll bei vorsichtiger Ausführung den Nachweis von weniger als $\frac{1}{500}$ mg Arsen gestatten.

Verfasser empfiehlt, seinen mit Sublimatpapier montirten Trichter eventuell durch Gummischlauch auf die Ausströmungsöffnung der Glühröhre des Marsh'schen Apparates zu befestigen, um auch die geringfügigen Spuren Arsenwasserstoff noch zum Nachweis zu bringen, welche dieser Oeffnung unzersetzt entströmen könnten.

Lohmann glaubt im Gegensatze zu Flückiger, den Marsh'schen Apparat doch nicht entbehren zu können.¹⁾ Ist Zweifel, ob ein in diesem Apparate entstandener dunkler Beschlag von Arsen herrührt, oder nicht, so soll durch die Röhre, nachdem auf der Ausströmungsöffnung eine kleine mit Barytwasser beschickte Muencke'sche Waschflasche befestigt ist, reines und trocknes, von jeder Spur Kohlensäure befreites Sauerstoffgas geleitet und der dunkle Beschlag vorsichtig mit dem Bunsenbrenner erwärmt werden. Der Beschlag verbrennt im Sauerstoffgase auf jeden Fall und verschwindet. Bestand er aus Kohlenstoff, so trübt sich das vorgeschlagene Barytwasser; war er metallischer Natur,

¹⁾ Ich kann ihm hierin nur beistimmen. W. L.

so lässt sich das durch Ausspülen der erkalteten Röhre mit starkem Schwefelwasserstoffwasser leicht feststellen.

Zur Prüfung der Reagentien hält Lohmann — und ich kann ihm aus eigener Erfahrung hierin nur beistimmen — den Marsh'schen Apparat allein nicht für ausreichend, so dass der Flückiger'sche Satz: »es ist unzulässig, eine gerichtliche Verhandlung auf Reagentien zu stützen, welche nicht die Silbernitratprobe zweifellos bestanden haben« mit der Einschränkung auf die Sublimatprobe doch bestehen bleiben dürfte.

Ein neues Herzgift, das Vernonin, haben Eduard Heckel und F. Schlagdenhauffen¹⁾ in der Wurzel von *Vernonia nigritiana* gefunden. Dasselbe bildete ein weisses, etwas hygroskopisches Pulver, dessen Lösung schwach gelb ist. Aether oder Chloroform lösen nur minimale Mengen desselben; diese Lösungen hinterlassen beim Verdunsten einen farblosen, harzartigen Rückstand, dessen charakteristischste Reaction die Braunfärbung mit Schwefelsäure ist, welche in Purpurviolett übergeht und sich mehrere Stunden hält. Das Vernonin gehört zur Classe der Glykoside.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Atomgewicht des Rutheniums hat A. Joly²⁾ Mittheilungen gemacht. Bei Gelegenheit des Studiums der Chlororutenate, welche von Claus zur Bestimmung des Ruthenium-Atomgewichtes benutzt worden sind, und aus deren Analyse dieser Autor die Zahl 103,5—104 abgeleitet hatte, fand Joly, dass diese Verbindungen die Gruppe NO an Stelle eines bisher darin angenommenen Chloratoms enthalten.

Die Analyse dieser Verbindungen hat den Verfasser zu der Ansicht geführt, dass die bisher auf Grund der Bestimmungen von Claus angenommene Zahl etwa um 2 Einheiten zu hoch sei.³⁾

Er unternahm es deshalb, durch Untersuchung von einfacher zusammengesetzten Verbindungen das Atomgewicht des Rutheniums von Neuem

¹⁾ Comptes rendus **106**, 1446.

²⁾ Comptes rendus **108**, 946.

³⁾ Comptes rendus **107**, 994.