Referate.

Forense Chemie.

G. Meillère: Zerstörung der organischen Substanzen zum Nachweise des Phosphors, des Arsens und der Metallgifte. — Journ. Pharm. Chim. 1902, [6] 15, 97–99.

In einem mit Theilstrichen von 50 zu 50 ccm versehenen Glaszylinder befindet sich eine Mischung von 100 ccm Schwefelsäure und 400 ccm Salpetersäure. Der Cylinder trägt unten einen Hahn mit zweifach gebogener Glasröhre, die ~~gestattet~~ die Säuremischung in die Mitte einer Porzellanschale von 3 bis 4 Liter zu leiten. ~~Letztere~~ enthält 250 g der zerkleinerten Organe und 5 g Kaliumsulfat; nach ~~Zufließenlassen~~ von 100 ccm der Säuremischung wird vorsichtig erhitzt, bis zur völligen Verflüssigung der Organe. Man regelt nun einerseits den Säurezufluss so, dass in einer Stunde 200 ccm der Mischung zulaufen, während man andererseits die Feuerung so hält, dass kein allzustürmisches Aufkochen erfolgt, um die Säure nicht zwecklos zu vertreiben. Unter diesen Bedingungen geht die Zerstörung der organischen ~~Substanz~~ sehr schnell von statten. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine kleine Probe der Flüssigkeit heraus und verdampft 1 ccm in einem Schälchen zur Trockene; wenn die ~~Masse~~ sich schwärzt, muss mit dem Zufließenlassen der Säuremischung noch ~~fortgefahren~~ werden. Nach beendigter Zerstörung verstärkt man das Feuer, um die ~~Hauptmenge~~ der Säure zu vertreiben, lässt dabei aber immer noch einige Tropfen der Säuremischung aus dem Cylinder in die Schale fließen, damit stets ein Oxydationsmittel zugegen ist.

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Gesamtposphors in den verschiedensten organischen Substanzen, Milch, Getreide, pflanzlichen und thierischen Geweben, Lecithin, sowie zum Nachweis von Blei, Arsen, Quecksilber, Kupfer und Zink.

Zur Bestimmung des Phosphors insbesondere bedient sich Verf. des folgenden Verfahrens, das den Vortheil bietet, gleichzeitig eine Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes und des Schwefels zu gestatten.

Die Substanz wird mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salpetersäure, die 1 % Silbernitrat enthält, erhitzt. Das während der Reaktion entstehende Chlorsilber wird abfiltrirt und aus dem Filtrat der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt. Die Flüssigkeit dient dann zur Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren. Zur Bestimmung des Schwefels wird zuerst die Hauptmenge der Salpetersäure verjagt und dann mit Baryumchlorid gefällt. Die von Salpetersäure befreite Flüssigkeit kann auch zur Bestimmung der Phosphate durch Urantritation dienen.

Die hiernach erhaltenen Zahlen sind meist etwas höher, als die durch Veraschung erhaltenen, da beim Abdampfen und Glühen Theile der organischen Phosphor- und Schwefelverbindungen sich verflüchtigen und auch die Mineralsubstanzen beträchtliche Verluste erleiden können.

Die Salpetersäure des Handels enthält stets beträchtliche Spuren von Chlor und Schwefelsäure, die nicht direkt nachweisbar sind.

Zur Prüfung hierauf muss eine Probe der Säure mit Baryumchlorid, und eine andere mit Silbernitrat abgedampft werden; in beiden Fällen muss der Rückstand in Wasser völlig löslich sein.

C. Mai.

G. Denigès: Qualitative und quantitative Bestimmung von Antimonspuren in Gegenwart von grossen Mengen Arsen. — Journ. Pharm. Chim. 1901, [6] 14, 443—449.

Taucht man in eine antimonhaltige salzsauere Lösung (Salzsäure 1,19 + 3 Theile Wasser), die sich in einem Platinschälchen befindet, einen zugespitzten Streifen Zinn ein, damit den Platinschalenboden berührend, so entsteht augenblicklich ein brauner Fleck, wenn die Lösung nicht weniger als 1 mg Antimon im ccm enthält. Bei schwächeren Lösungen erscheint der Fleck weniger schnell, entsprechend ihrem Antimongehalte. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 0,04 mg Antimon im ccm, wobei der Fleck nach halbstündiger Berührung des Platins mit dem Zinn entsteht. Durch entsprechendes Eindampfen der betr. Lösungen lassen sich $\frac{2}{1000}$ mg nachweisen, z. B. in der salpetersauerer Lösung eines Antimonspiegels (im Apparat nach Marsh), die zur Trockene verdampft und in Salzsäure von obiger Stärke wieder aufgenommen wurde. Lässt man das Zinn eine Stunde lang mit dem Platin in Berührung, so geht die Empfindlichkeitsgrenze bis $\frac{1}{1000}$ mg.

Bei Lösungen von Arsensäure in obiger Salzsäure entsteht auf diese Weise keine Abscheidung, wenn die Arsenmenge 5 mg im ccm nicht übersteigt und die Berührung zwischen Zinn und Platin nicht länger als eine halbe Stunde dauert. Stärkere Arsenlösungen geben eine bräunliche bis schwarze Ausscheidung, die aber immer viel langsamer als bei Antimonlösungen der gleichen Stärke erscheint, so dass es möglich ist, 0,002 mg Antimon in Gegenwart der 125-fachen Arsenmenge nachzuweisen.

Um z. B. einen Spiegel im Apparat nach Marsh zu prüfen, löst man ihn in möglichst wenig Salpetersäure, dampft die Lösung im Platinschälchen im Wasserbade zur Trockene, nimmt in soviel Salzsäure auf, dass im ccm nicht mehr als 5 mg Arsen enthalten sind, und taucht einen Zinnstreifen ein von ungefähr 1 cm Breite, 4 bis 5 cm Länge, entsprechender Dicke und 2 bis 3 g Gewicht. Er ist auf der eingetauchten Seite zugespitzt und mit dem anderen rechtwinkelig gebogenen Ende ruht er auf dem Schalenrande. Es ist vortheilhaft den Schaleninhalt eventuell auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ ccm einzuengen; nach der Einwirkung wird das Schälchen mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Vergleich der erhaltenen Antimonflecken mit solchen aus Lösungen von bekanntem Antimongehalt lässt sich die Antimonmenge mit genügender Genauigkeit schätzen.

Ein weiteres Verfahren gründet sich auf das Verhalten des Cäsium-Antimonjodids. Dazu nöthig ist eine Lösung von 1 g Jodkalium und 3 g Cäsiumchlorid in 10 ccm Wasser, versetzt mit einem Tropfen zehnfach verdünnter Ammoniakflüssigkeit. In einer Lösung von Salzsäure (1 : 4) oder Schwefelsäure (1 : 10), die weniger als 2 mg Antimon im ccm enthält, entsteht mit diesem Reagens sofort ein rother Niederschlag von Cäsium-Antimonjodid, in einer gelben Flüssigkeit schwimmend. In schwefelsauerer Lösung erscheinen nach 2 Minuten die hexagonalen Krystalle unter dem Mikroskop noch in einer Lösung, die 0,0001 mg Antimon in $\frac{1}{100}$ ccm enthält. In salzsauerer Lösung ist die Empfindlichkeit etwas geringer.

Bei Gegenwart von Arsen kann man in schwefelsauerer Lösung noch $\frac{1}{1000}$ mg Antimon neben der 500-fachen Arsenmenge erkennen, wenn die Lösung nicht mehr als 5 mg Arsen in $\frac{1}{10}$ ccm enthält. Ist mehr Arsen vorhanden, dann scheidet sich Jod aus. Auch bei Gegenwart von nur 5 mg Arsen in $\frac{1}{10}$ ccm färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb und bläut Stärke. Man setzt daher vortheilhaft einen Tropfen Schwefeldioxydlösung zu.

Zur Charakterisirung der in obiger Weise auf dem Platinschälchen erhaltenen Antimonflecken setzt man einen Tropfen Salpetersäure zu und verdampft im Wasserbad zur Trockene. Hat man es mit gemischten Arsen-Antimonflecken zu thun, so bringt man die salpetersauere Lösung in ein Porzellanschälchen mit rundem Boden und verdampft auf möglichst kleiner Fläche. In beiden Fällen setzt man mit einem ausgezogenen Glasstab etwa $\frac{1}{100}$ ccm des Cäsium-Reagens und ebensoviel Schwefelsäure (1:10) zu. Nach kurzer Zeit erscheint dann ein röthlicher Anflug, der auf Zusatz von schwefliger Säure nicht verschwindet, und dessen Farbentiefe durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Antimongehalt zur Abschätzung benützt werden kann.

Feuchtet man den Rückstand zuerst mit Salzsäure (1:4) an und bringt ein Tröpfchen Caesium-Reagens in die Mitte der befeuchteten Stelle, so bemerkt man nach 1 bis 2 Minuten unter dem Mikroskop die charakteristischen hexagonalen Krystalle.

C. Mai.

L. Barthe: Betrachtungen über die Trennung kleiner Mengen von Arsen und Antimon nach der klassischen Methode. — Journ. Pharm. Chim. 1902, [6] 15, 104—109.

Die zur Unterscheidung von Arsen und Antimon dienenden Reaktionen sind weder zahlreich noch sicher; ihre Bestimmung ist fast unmöglich, wenn sie in sehr kleinen Mengen nebeneinander vorhanden sind. Die zur Zeit vorhandenen klassischen Verfahren entbehren weitaus der Sicherheit, die man ihnen bisher zuschrieb. Z. B. sollen Antimonsulfid in Ammoniak, Antimonsäure in heissem Wasser und Antimonspiegel in Natriumhypochlorit unlöslich sein. Dies trifft aber nicht zu; Antimonsulfid löst sich in Ammoniak, besonders in solchem, das etwas Schwefelammonium enthält; Antimonsäure löst sich in lauwarmem Wasser und schwache Antimonspiegel, besonders wenn sie mit Arsen gemengt sind, lösen sich rasch in Natriumhypochlorit. Auch das Aussehen der Spiegel kann nicht zur Unterscheidung von Arsen und Antimon benutzt werden, da es gänzlich von der Stärke der Spiegel, der Schnelligkeit des Wasserstoffstromes und dessen Feuchtigkeitsgehalt abhängig ist.

Zur Trennung von Arsen und Antimon soll nach Angaben von Tardieu und Roussin, Fresenius, Pattinson, Fischer, Engel, Villiers, Sylva und Ogier das Gemisch der Sulfide mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht werden, woraus das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat und aus dem Filtrat das Antimon als Sulfid gefällt wird. Auf dem Wasserbade und bei Ueberschuss von Kaliumchlorat bedarf es zur Lösung der Sulfide langer Zeit; das Antimonsulfid verschwindet zuletzt. Das Sulfidgemenge war vorher gewöhnlich mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und bei 100° getrocknet worden, wobei es eine körnige Beschaffenheit annimmt und für nascirendes Chlor sehr schwer angreifbar wird. Bei der Länge der Arbeitsdauer sind Verluste unvermeidlich und zwar betragen diese nach der Erfahrung des Verf.s bei der Verarbeitung einiger cg der beiden Elemente für Arsen ungefähr 10 bis 15, und für Antimon 20 bis 25 %. Bei einem Gemisch von 0,005 g Arsen und 0,005 g Antimon kann ersteres als Ammoniummagnesiumarsenat und letzteres durch sein orangefarbenes Sulfid noch charakterisirt werden; bei geringeren Mengen sind die Ergebnisse unsicher. Durch Behandlung des Sulfidgemenges mit Königswasser nach Angabe von Ritter geht die Lösung schneller von statten und die Verluste sind geringer; man kann damit noch ein Gemenge von je 0,003 g der beiden Elemente identificiren.

Bei gerichtlichen Untersuchungen darf man die Fällung der Sulfide nicht direkt in der von der Zerstörung der organischen Substanz herrührenden Flüssigkeit vornehmen, wenn es sich um kleine Menge handelt. Man bedient sich in diesem Falle zur Trennung des Apparates von Marsh, wobei jedoch ebenfalls Verluste, namentlich von Antimon eintreten. Nach Tardieu und Roussin soll man den gemischten Arsen-Antimonspiegel mit starker Salzsäure und etwas Kaliumchlorat in Lösung bringen und diese nach Vertreibung des überschüssigen Chlors mit Ammoniak übersättigen. Nach Zusatz einer genügenden Menge Ammoniumchlorid und Weinsäure wird das Arsen mit Magnesiamischung gefällt. Einige Autoren empfehlen den gleichzeitigen Zusatz von $\frac{1}{3}$ Volum Alkohol, um die Abscheidung des Ammoniummagnesiumarsenates zu beschleunigen; dieser Alkoholzusatz verursacht aber gleichzeitig die Ausscheidung basischen Magnesiumtartrates, das sich dem Ammoniummagnesiumarsenat beimengt; letzteres muss daher sehr lange ausgewaschen werden. Es empfiehlt sich deshalb, das Auswaschen dadurch zu umgehen, dass man den Niederschlag in Salzsäure wieder aufnimmt und nochmals mit Ammoniak und Magnesiamischung fällt. Die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarsenates in ammoniakalischem Wasser muss in Betracht gezogen werden; nach Fresenius soll für je 16 ccm Waschwasser 0,001 g, nach Ducru (Boll. Soc. Chim. 1900, 23, 905) für 50 ccm Waschwasser 0,001 g zum Gewicht des getrockneten Arsenates zugezählt werden. Jedenfalls wird nie die gesammte in der Mischung vorhanden gewesene Arsenmenge, sondern stets eine geringere Menge gefunden. Wenn alsdann das Antimon aus der Differenz berechnet wird, so erhöht sich dessen Menge um so viel, als Arsen weniger gefunden wurde. Die direkte Antimonbestimmung ist gleichfalls unsicher. Bei der Fällung als Sulfid aus den Filtraten und Waschwässern vom Arsen ist es stets von unbekannten Mengen Arsensulfid begleitet, sowie von Schwefel, wenn die Flüssigkeit Salzsäure im Ueberschuss enthält.

Die Erkennung des Antimonsulfides ist durch diese Beimengungen sehr erschwert; ersetzt man die überschüssige Salzsäure aber durch Weinsäure, so ist die orangerothe Farbe des Ammoniumsulfides nicht zu erkennen; ebenso bei Gegenwart von Ammoniumchlorid.

In einer gleiche Theile Arsen und Antimon enthaltenden Flüssigkeit, deren Volumen 3 ccm nicht übersteigt und die keine überschüssige Salzsäure enthält, bemerkt man die Orangefarbe erst bei Gegenwart von 1,0 mg Antimon; in weinsaurer Lösung schon mit 0,5 mg.

In der gerichtlichen Analyse hat man bei der Charakterisirung des Antimons auch auf die Gegenwart von Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat in den Waschwässern zu achten. Verf. hält es für unmöglich das Verfahren so zu gestalten, dass eine auch nur annähernde Bestimmung des Antimons möglich wird, falls es in kleinen Mengen neben Arsen vorhanden ist.

Für wichtiger als die Verfolgung dieser Versuche hält Verf. das Problem der völligen Trennung von Arsen und Antimon; er verweist dabei auf das von G. Denigès angegebene Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz (Diese Zeitschr. 1902, 5, 63) und die von demselben Autor beschriebene Methode zur Erkennung des Antimons neben Arsen (Vergl. das vorstehende Referat).

C. Mai.

J. C. Berntrop: Ueber den Nachweis von kleinen Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln. — Zeitschr. analyt. Chem. 1902, 41, 11–13; vergl. auch Chem. News 1902, 85, 122.

Zur Umgehung der Zerstörung der organischen Substanz, die ausser anderen Un-

annehmlichkeiten auch Arsenverluste zur Folge haben kann, schlägt Verf. vor, das Arsen durch Brom zu oxydiren und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, Natriumphosphat und Magnesiamischung zu versetzen; das ausfallende Ammoniummagnesiumphosphat nimmt das entstandene Ammoniummagnesiumarsenat in sich auf.

Man fügt z. B. zu 1 l Bier einige Tropfen Brom, schüttelt von Zeit zu Zeit durch und lässt sodann 12 Stunden ruhig stehen. Nach Uebersättigung mit Ammoniak fügt man 5 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung und 10 ccm Magnesiamischung zu und stellt 24 Stunden an einen warmen Ort. Dann wird die klare Flüssigkeit vorsichtig abgossen, der Niederschlag auf ein gehärtetes Filter gebracht, zweimal mit verdünntem Ammoniak (1:3) ausgewaschen und auf dem Filter mit 50—100 ccm warmer verdünnter Schwefelsäure (1:8) behandelt. Die Lösung lässt man in die Flasche tropfen, worin noch die Reste des krystallinischen Niederschlages an der Wand haften, die dann auch noch gelöst werden. Die Lösung wird dann in einem Kjeldahl-Kolben unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure erhitzt, bis sie ganz farblos geworden ist und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Die Flüssigkeit ist jetzt geeignet für das Verfahren von Gutzeit oder Marsh oder jedes andere Verfahren zum Nachweise des Arsens.

Verf. erhielt mit dem Verfahren bei der Untersuchung von Suppe, Bier, Syrupen u. s. w. gute Ergebnisse und stellt die Ausarbeitung eines quantitativen Verfahrens in Aussicht.

C. Mei.

A. Maassen: Die biologische Methode Gosio's zum Nachweis des Arsens und die Bildung organischer Arsen-, Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und Bakterien. — Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt. 1902, 18, 475—489.

Verf. hat das von Gosio angegebene und von Abel und Buttenberg (Diese Zeitschr. 1900, 3, 413) weiter ausgebildete Verfahren nachgeprüft und deren Befunde im Wesentlichen bestätigt, nur in Betreff der Frage, ob die Reaktion für Arsen spezifisch sei, gelangte er zu anderen Ergebnissen durch den Nachweis, dass das *Penicillium brevicaulis* in hervorragendem Maasse die Fähigkeit besitzt, auch Selen- und Tellurverbindungen in flüchtige, eigenartig riechende Körper überzuführen. Der Geruch in den selenhaltigen Kulturen ist merkaptanartig und mit dem Arsengeruch nicht leicht zu verwechseln; derjenige der tellurhaltigen jedoch unterscheidet sich in keiner Weise von dem der arsenhaltigen, er ist ebenfalls knoblauchartig. Im Gegensatz zum Arsen vermag der Pilz indessen nur aus löslichen Selen- und Tellurverbindungen die flüchtigen und riechenden Körper zu bilden. Die Selen- und Tellurverbindungen, namentlich die Salze der selenigen und tellurigen Säuren wirken auf den Pilz stark entwicklungshemmend, so dass sie schon in Mengen von 0,1 g auf 50 g Nährboden das Pilzwachsthum erheblich schädigen oder ganz unterdrücken können. Sehr kleine Mengen, unter 0,001 g selenig- oder tellurigsäures Natron hingegen reagieren mit dem Pilz nicht mehr unter deutlicher Geruchsentwicklung. Die Fähigkeit, riechende Selen- und Tellurverbindungen zu bilden, ist für das *Penicillium brevicaulis* nicht spezifisch; auch andere Schimmelpilze, und zwar auch solche, die Arsenverbindungen nicht angreifen, besitzen das gleiche Vermögen, ebenso auch Bakterien. Bezüglich der Zusammensetzung der entstehenden flüchtigen Körper hat Verf. festgestellt, dass die Kleinwesen die festen löslichen Selen- und Tellurverbindungen in leicht flüchtige Aethylverbindungen umwandeln; ferner wurde gezeigt, dass im

Gegensatz zum Reduktionsvermögen das Aethylirungs- und Methylirungsvermögen mit der Lebensthätigkeit der Zelle unmittelbar zusammenhängt, also ein reiner Lebensvorgang ist.

Die Frage, ob die Gosio'sche Reaktion hierdurch an Bedeutung für den Arsen-Nachweis verliert, verneint Verf., wenn mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln verfahren wird. Es kann jeder Irrthum dadurch vermieden werden, dass man das zu prüfende Material ausser mit dem Arsenpilze noch zur Kontrolle mit einem Pilze zusammenbringt, der Arsen nicht äthylirt, wohl aber Selen und Tellur. C. Mai.

E. Seybel und H. Wikander: Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure. — Chem.-Ztg. 1902, 26, 50.

Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit des Arsentrifodids in den genannten Säuren und gestattet den Nachweis selbst sehr geringer Arsenmengen. Die Salzsäure soll möglichst concentrirt sein, während die Schwefelsäure am besten eine Stärke von etwa 45° Bé besitzt. Es ist gleichgiltig, ob das Arsen in Form von arseniger Säure oder Arsensäure vorliegt.

Einige cem Salzsäure werden mit einigen Tropfen concentrirter Jodkaliumlösung versetzt, wobei bei einem Gehalt von etwa 0,05 g As_2O_3 und darüber im Liter ein gelber Niederschlag von AsJ_3 entsteht. Bei 0,01 g As_2O_3 im Liter entsteht noch Gelbfärbung. Bei der auf etwa 45° Bé verdünnten Schwefelsäure zeigt sich die gleiche Empfindlichkeit, nur tritt auch bei reiner Schwefelsäure nach längerem Stehen Gelbfärbung durch Jodausscheidung ein, während bei Anwesenheit von 0,01 g As_2O_3 im Liter noch merkliche Trübung wahrnehmbar ist. Bei genügendem Wasserzusatz verschwindet sowohl bei Salz- wie bei Schwefelsäure der gelbe Niederschlag. Werden 5 cem Säure zur Reaktion verwandt, so sind damit noch 0,00005 g As_2O_3 nachweisbar. Von Verunreinigungen der Salzsäure wirken nur freies Chlor und Eisenchlorid störend durch Jodausscheidung; dasselbe gilt für stark nitrose Schwefelsäuren. Von den sonstigen Verunreinigungen der Schwefelsäure wirkt noch Blei störend, doch lässt sich durch Zusatz von starker Salzsäure die Fällung von Jodblei verhindern. C. Mai.

C. Arnold und C. Mentzel: Zum qualitativen Arsennachweis. — Pharm. Ztg. 1902, 47, 101.

Die Reaktion nach Seybel und Wikander (Vergl. vorstehendes Referat) lässt sich nur bei Salzsäure von mehr als 22 % Chlorwasserstoff anwenden. Mit der Abnahme des Chlorwasserstoffgehaltes sinkt die Schärfe der Reaktion beträchtlich, da das entstehende Arsentrifodid sich im Wasser löst. Die Reaktion lässt sich aber doch verwerten, wenn man in schwefelsaurer Lösung arbeitet. Es gelingt dadurch ausser in Salzsäure von jeder Stärke auch in Phosphorsäure, Essigsäure und selbst in Wasser Arsen im Verhältniss 1:40000 zu erkennen. Auf Salpetersäure und salpetrige Säure lässt sich die Reaktion nicht ausdehnen, dagegen ist sie geeignet Arsen in wasserlöslichen Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, Aluminium-, Zink-, Ferro-, Manganochromi- und Nickelsalzen, Oxalsäure und Weinsäure nachzuweisen.

Die Reaktion besitzt die gleiche Empfindlichkeit wie Bettendorfs Reagens. Alle Salze, die mit concentrirter Schwefelsäure und Jodkalium Niederschläge geben, sind von vornherein ausgeschlossen, doch ist arsenige Säure in Baryum-, Strontium-, Calcium-, Quecksilber- und Antimonverbindungen nach dem Kochen mit Natriumkarbonat im Filtrat in einer Verdünnung 1:10000 erkennbar.

Einige ccm der betreffenden Säure oder der concentrirten, nöthigenfalls mit Natriumkarbonat gekochten und filtrirten Lösungen werden in einem weiten Reagensglase mit wenigen Tropfen 50—60 %iger Jodkaliumlösung versetzt, und unter Abkühlung allmählich reine Schwefelsäure zugetropft, bis eine merkliche gelbe Trübung eintritt, oder bis $\frac{1}{3}$ Volumen Schwefelsäure zugefügt ist. Eine dabei auftretende gelbe bis rothe Färbung durch Jodausscheidung bleibt unberücksichtigt, weil es bei dieser Reaktion nicht auf die Farbe der Flüssigkeit, sondern auf den darin entstehenden gelben Niederschlag ankommt.

C. Mai.

Bericht des vereinigten Comités für Nachweis und annähernde Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Bier, Braumaterialien, Nahrungsmitteln und Brennstoffen. — Analyst 1902, 27, 48—53.

Das von der Gesellschaft für chemische Industrie und dem Verein öffentlicher Analytiker im März 1901 ernannte, aus den Herren O. Hehner, A. Allen, A. Chapman, C. Estcourt, D. Howard, A. Ling, R. Messel und L. Thorne bestehende Comité empfiehlt das Verfahren nach Marsh-Berzelius.

Erforderliche Reagentien und Apparate: Salzsäure. Auch die reinste Handelsware enthält oft Arsen. Sie wird mit Wasser bis zum specifischen Gewicht 1,1 verdünnt, mit etwa 5 ccm Brom auf 1 Liter versetzt und nach Zusatz überschüssiger schwefliger Säure 12 Stunden stehen gelassen. Dann wird auf $\frac{1}{5}$ eingedampft und der Rückstand entweder direkt oder nach der Destillation benutzt.

Schwefelsäure. Sie ist leichter arsenfrei im Handel zu haben, als Salzsäure. Zur eventuellen Reinigung wird etwa $\frac{1}{2}$ Liter nach Zusatz einiger Gramm Chlornatrium aus einer Glasretorte destillirt und die ersten 50 ccm entfernt. Ein Raumtheil der reinen Säure wird mit 4 Raumtheilen Wasser verdünnt.

Salpetersäure ist in der Regel arsenfrei. Zur Prüfung werden 20 ccm in einem Porzellanschälchen verdampft, dies mit verdünnter Säure ausgespült und die Flüssigkeit auf Arsen geprüft.

Die Säuren sollen stets zum Gebrauche frisch gereinigt und nicht zu lange aufbewahrt werden. Gegebenen Falles sind zur Aufbewahrung Flaschen aus Jenaer Glas zu benutzen, da aus anderen Glassorten Arsenspuren aufgenommen werden können.

Zink ist leicht arsenfrei im Handel zu haben. Es ist durch Schmelzen und Eingiessen in kaltes Wasser zu granuliren. Nach Allen ist es zur Erzielung einer gleichmässigen Wasserstoffentwicklung und Bildung einheitlich braungefärbter Spiegel empfehlenswerth, dass das Zink eine Spur von Eisen enthält.

Aetzkalk aus Marmor ist nicht immer arsenfrei. An seiner Stelle kann auch Magnesia benutzt werden.

Chlorcalcium enthält oft Arsen. Es ist mit Salzsäure zu erhitzen und durch Schmelzen zu granuliren.

Als Apparat dient eine Flasche von etwa 200 ccm, zweckmässig oben weiter als unten, mit doppelt durchbohrtem Kork, Gummistopfen oder Glasschliff, worin ein Hahntrichter von 50 ccm und die Gasableitungsröhre sitzen. Letztere trägt eine horizontale Trockenröhre, die zunächst eine mit Bleilösung getränkte und wieder getrocknete Filtrirpapierrolle oder eine Lage so vorbereiteter Baumwolle, dann einen Wattepfropf, dann eine Lage gekörntes Chlorcalcium und dann wieder einen Wattepfropf enthält. An diese Röhre schliesst sich das Glührohr an, dessen ausgezogener

Theil einen äusseren Durchmesser von 0,092 Zoll hat. Ein Stück Kupferdrahtnetz wird zweckmässig um den erhitzten Theil des Rohres gewickelt. In die Flasche kommen 20 g mit Wasser abgewaschenen Zinkes, und die Schwefelsäure wird nach Bedarf aus dem Hahntrichter zugesetzt. Nach dem völligen Verdrängen der Luft wird das Glühröhr erhitzt; beim Zufließenlassen neuer Schwefelsäure ist mit Sorgfalt das Eindringen von Luftblasen zu vermeiden, da bei Luftgegenwart die Arsenspiegel schwarz und ungleichmässig vertheilt werden, während sie bei richtiger Arbeit braun sind. Aus einer salzsauerer Lösung von arseniger Säure werden dann Vergleichsspiegel mit 0,004, 0,006, 0,008 und 0,010 mg arseniger Säure hergestellt und die mit Wasserstoff gefüllten Röhren zugeschmolzen. Mit Salzsäure entstehen die Spiegel leichter, als mit Schwefelsäure. Verglichen dürfen immer nur die mit der nämlichen Säure erhaltenen Spiegel werden.

Organische Materialien, wie Bier, Hefe u. s. w. können bei Verwendung von Schwefelsäure nur nach Zerstörung der organischen Substanz geprüft werden, während sie bei Anwendung von Salzsäure gewöhnlich direkt geprüft werden können. Bei den meisten Materialien ist die Zerstörung der organischen Substanz jedenfalls rathsam.

Verfahren ohne Zerstörung der organischen Substanz. Wenn der blinde Versuch nach 20 Minuten keine Spur eines Spiegels ergeben hat, setzt man 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit zu und lässt langsam 10 ccm Salzsäure zufließen. Einige Stoffe, wie Bier u. s. w. schäumen stark, so dass sie in kleinen Mengen eingeführt werden müssen. Wenn kein Spiegel erscheint, werden nach 10 Minuten weitere 10 ccm Flüssigkeit und 10 ccm Salzsäure zugesetzt und der Versuch weitere 15 bis 20 Minuten unterhalten.

Malz: 50 g Malz werden in einem Scheidetrichter von 300 ccm mit 50 ccm Salzsäure und 50 ccm 50° warmen Wassers 15 bis 20 Minuten lang geschüttelt. Je 20 ccm der abgelassenen Flüssigkeit enthalten die Arsenmenge aus 10 g Malz.

Hopfen: 20 g Hopfen werden mit 100 ccm verdünnter Salzsäure 1:1 eine halbe Stunde bei 50° digerirt und 50 ccm der abgepressten Flüssigkeit geprüft.

Zucker und andere Braumaterialien werden in Wasser gelöst und die Lösung direkt geprüft.

Zerstörung der organischen Substanz. a) Saueres Verfahren. 10 g der Substanz werden in einem Porzellantiegel mit 10 bis 15 ccm Salpetersäure auf dem Sandbade bis zum Erscheinen rother Dämpfe erwärmt und die Masse nach Zugabe von 3 ccm Schwefelsäure bis zum Beginn der Verkohlung erhitzt, nachdem nochmals 5 ccm Salpetersäure zugegeben waren. Das Erhitzen wird dann bis zur Vertreibung der Säure fortgesetzt, bis im Tiegel eine fast trockene, schwarze kohlige Masse verbleibt. Der Tiegel wird dann halb mit Wasser gefüllt, dem einige ccm Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt waren und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit, die farblos sein muss, wird abfiltrirt, die Kohle mit heissem Wasser ausgewaschen, das Gesamtfiltrat auf 30 ccm eingedampft und direkt geprüft.

Bei Bier werden 10 bis 20 ccm im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit dem Rückstand wie vorstehend verfahren.

Hopfen. In einem Porzellantiegel werden 10 ccm Salpetersäure und 5 ccm Schwefelsäure gemischt, der Hopfen in kleinen Mengen eingetragen, mit dem Glasstabe eingedrückt, eventuell nochmals 5 ccm Salpetersäure zugesetzt, dann vorsichtig erwärmt, um das Ueberschäumen zu vermeiden und weiter wie oben verfahren.

b) **Basisches Verfahren.** Die Substanz wird mit Kalk oder Magnesia (1 g auf 20 ccm Bier) gemischt, getrocknet und verascht. Für Zucker und andere feste Stoffe ist die Hälfte ihres Gewichtes Kalk etc. zu verwenden. Die Asche wird in Salzsäure gelöst und die Lösung geprüft. Für Hopfen ist das Verfahren nicht empfehlenswerth.

Von Kohlen und anderen Brennstoffen werden 2 Proben von je 1 g verwendet. Eine Probe wird verascht und im salzsauerem Auszuge der Asche das nicht flüchtige Arsen ermittelt; die andere Probe wird nach Vermischung mit 1 g Kalk oder Magnesia verascht und im salzsauerem Auszug der Asche das Gesamt-Arsen bestimmt. Die Differenz beider Zahlen giebt das flüchtige Arsen.

Bei Sulfiden ist die schweflige Säure durch Brom zu oxydiren und der Bromüberschuss durch Erhitzen zu entfernen.

Die erhaltenen Arsenspiegel sind durch Erhitzen der mit Luft gefüllten Röhre weiter zu prüfen und die entstehenden Krystalle von arseniger Säure mikroskopisch zu identificiren.

Das Verfahren gestattet den Nachweis von 0,000015 % Arsen in 20 g oder 20 ccm Substanz, d. h. 1 Theil in 7000000 Theilen.

Das Comité setzt keine Grenzen fest, wie weit Spuren von Arsen zu gestattet sind, hofft aber, dass dies von der Kgl. Kommission geschieht. *C. Mai.*

Ernst Hantke: Die Methoden zur Entdeckung von Arsen. — *Letters on Brewing* Hantke's Brewers School and Labor. Milwaukee 1901, 1, 46.

Verf. prüfte die verschiedenen Verfahren, welche zum Nachweise des Arsens in Bier, Zucker, Malz, sowie Kohle Verwendung finden können. Er kam zu dem Schlusse, dass 1. die Marsh'sche Methode die beste und empfehlenswertheste ist. Für klare farblose Flüssigkeiten, welche keinen reducibaren Körper oder solche nur in geringer Menge enthalten, kann dieselbe ohne weiteres angewendet werden. Gegenwart von Farbstoff verlangsamt die Gasentwicklung etwas, verhindert sie aber nicht, so dass gefärbte Zucker oder Syrupe direkt im Marsh'schen Apparate geprüft werden können. 2. Nach diesem dürfte aber das Reinsch'sche Verfahren — Niederschlagen von Arsen auf Kupfer durch längeres Kochen mit der zu untersuchenden, stark salzsauren Flüssigkeit — für gefärbte Flüssigkeiten namentlich für Bier, Wein und andere Flüssigkeiten das Geeigneste sein. Es gestattet sicher den Nachweis von 1 Thl. As_2O_3 auf 500000 Thle. Flüssigkeit. Bedingung ist die Anwendung von chemisch reinem Kupfer, das fettfrei und gut geputzt sein muss, sowie sorgfältiges und vorsichtiges Waschen des Kupferüberzuges. 3. Die Zerstörung der organischen Substanz mittels Schwefelsäure, reinen Kupferoxyds und Kaliumpermanganats, ähnlich der Verbrennung zur Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt, liefert fast ebenso gute Ergebnisse als die Reinsch'sche Probe und ist namentlich zur Zerstörung von Substanzen mit mässigem Kohlenstoffgehalt wie Bierextrakt, Weinextrakt und dergl. zu empfehlen. Gebraucht werden kann dieses Verbrennungs-Verfahren auch vortheilhaft zum Arsen-Nachweise in Malz, Kohle, Hopfen, d. h. Substanzen, die zerstört werden müssen.

Geprüft wurden nach diesen Verfahren verschiedene Zucker, Syrupe, Malze. Während sämtliche Proben amerikanischen Ursprungs arsenfrei waren, konnte in einem englischen Invertzucker nach allen drei Verfahren mit Sicherheit Arsen nachgewiesen werden. *J. Brand.*

A. C. Chapman: Arsen in Kohlen und Koks. — *Analyst* 1901, **26**, 253—260.

0,5 bis 2 g des feingepulverten Brennmateriales werden mit 2 g Magnesiumoxyd und 0,5 g Natriumkarbonat eine Stunde im Platin- oder Silbertiegel unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht auf dunkle Rothgluth erhitzt; nach Zusatz von 0,5 g Ammoniumnitrat wird dann 5 Minuten lang stärker geglüht. Wenn nicht allzustark erhitzt wurde, hinterbleibt eine pulverige Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Die zur Entfernung der Nitate eingedampfte Lösung wird im Apparat nach Marsh geprüft und die Arsenmenge durch Vergleich der Spiegel mit solchen aus Lösungen von bekanntem Gehalt geschätzt. Bei zu grossem Arsengehalt ist die schwefelsauere Lösung auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und ein aliquoter Theil davon zu prüfen.

C. Mai.

E. Ziemke: Ueber das Vorkommen von Arsen in menschlichen Organen und seinen Nachweis auf biologischem Wege. — *Vierteljahresschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw.* 1902, **23**, 51—60.

Verf. hat die Versuche von A. Gautier (*Diese Zeitschr.* 1900, **3**, 683), der in verschiedenen menschlichen und thierischen Organen normalerweise die Gegenwart von Arsen festgestellt haben will, nachgeprüft. Er benutzte das von Gautier (*Diese Zeitschr.* 1900, **3**, 414) selbst angegebene Verfahren, sowie die Methoden von Nikitin-Scherbatscheff (*Diese Zeitschr.* 1900, **3**, 684), Neumann, Fresenius-Babo, sowie das biologische Verfahren nach Gosio in der von Abel und Buttenberg (*Diese Zeitschr.* 1900, **3**, 413) angegebenen Weise.

Zur Untersuchung kamen menschliche Schilddrüsen, Haut, Gehirn und Schädelknochen; das Ergebniss war aber in allen Fällen völlig negativ. Arsen kann also nicht als normaler Bestandtheil des menschlichen Organismus angesehen werden.

Verf. glaubt nicht, dass die abweichenden Befunde von Gautier durch Fehler in der Methodik begründet sind, er ist vielmehr der Ansicht, dass die Quelle für die Herkunft des Arsens in den Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen liegt. In Deutschland wird durch das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 eine scharfe Ueberwachung über die Verwendung gesundheitsschädlicher Stoffe bei der Herstellung der Lebensmittel ausgeübt, so dass die Möglichkeit der Arseneinfuhr auf diesem Wege gering ist, während in anderen Ländern, wo ein derartiges Gesetz nicht besteht, bei dem häufigen Vorkommen des Arsens in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen ein solcher Schutz nicht besteht.

Als zweckmässigstes Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz erkannte Verf. dasjenige von Neumann. Die Substanz wird, am besten in trockenem Zustand, zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure allein im Kjeldahl-Kolben bis zum starken Aufschäumen erhitzt, und dann nach vorherigem Abkühlen portionsweise soviel Gramm Ammoniumnitrat zugefügt, als ccm Schwefelsäure verwandt wurden. Schliesslich wird solange weiter erhitzt, bis die Flüssigkeit hellgelb und klar geworden ist. Auf 8 g frische oder 3 g trockene Substanz kommen etwa 15, eventuell mehr ccm Schwefelsäure (Vergl. nachstehendes Referat).

C. Mai.

K. Cerný: Ueber das Vorkommen von Arsen im thierischen Organismus. — *Zeitschr. physiol. Chem.* 1902, **34**, 408—416.

Unabhängig von C. Hödlmoser (*Diese Zeitschr.* 1902, **5**, 69) hat Verf. die Versuche von A. Gautier (*Diese Zeitschr.* 1900, **3**, 683), wonach das Arsen als normaler Bestandtheil des Organismus zu betrachten sei, nachgeprüft. Besondere Sorg-

falt wurde auf die Verwendung absolut arsenfreier Reagentien verwandt, da die als „garantirt arsenfrei“ bezogenen Chemikalien Arsenspuren enthielten.

Das Zink wurde wiederholt mit 1% Magnesiumchlorid geschmolzen, die Schwefelsäure nach Verdünnung mit 9 Theilen Wasser mit 1 g Eisenchlorid auf 1 Liter versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Calciumsulfid, schweflige Säure aus Schwefelsäure und Kupferspähen bereit. Die Reinheit der Reagentien wurde wiederholt durch Kontrollversuche geprüft, wobei der Marsh'sche Versuch stets bis zur vollständigen Auflösung des Zinkes geführt wurde.

Zur Untersuchung gelangten menschliche Schilddrüsen und Thymus, und zwar von solchen Individuen, bei denen mit grösster Wahrscheinlichkeit eine therapeutische Arseneinnahme ausgeschlossen war. Die Verarbeitung geschah nach dem Verfahren von A. Gautier (Diese Zeitschr. 1900, 3, 414). Zur Erzielung möglichst übereinstimmender Ergebnisse wurde der Marsh'sche Apparat stets mit der gleichen Menge (35–40 g) Zink beschickt und der Versuch bis zur völligen Lösung des Zinkes geführt, wozu meist 3 Stunden erforderlich waren. In der Mehrzahl der Fälle wurden hierbei Arsenspuren gefunden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden neben der Schilddrüse auch entsprechende Mengen der Leber des nämlichen Individuums mitverarbeitet, da nach Angabe von Gautier die Leber kein Arsen enthalten soll. Auch hierbei fanden sich in der Mehrzahl der Fälle Arsenspuren in beiden Organen. Zugleich wurde festgestellt, dass die Menge dieser Arsenspuren nicht von der Menge des verarbeiteten Organs abhängt, wie es von einem konstanten Bestandtheile zu erwarten gewesen wäre.

Auch bei Versuchen mit Schilddrüsen von Schwein und Hammel wurden ähnliche Befunde erhalten.

In einer weiteren Versuchsreihe gelangten menschliche Thymusdrüsen und solche von Hammel und Rind zur Verarbeitung, wobei sich einmal schwache Arsenspuren zeigten, ebenso in Haut und Haaren eines Hundes.

Durch Kontrollversuche mit Arsenlösungen von bekanntem Gehalt konnte schätzungsweise festgestellt werden, dass in allen Fällen die vorhandene Arsenmenge höchstens $\frac{1}{100}$ mg betrug.

Verf. kommt auf Grund seiner Befunde, die sich von denen Hödlmoser's nicht wesentlich unterscheiden, zu dem Schlusse, dass im thierischen Organismus, ebenso wie in der ganzen Natur, zwar minimale Arsenspuren sich finden können, dass diese aber keine Rolle im Organismus spielen, weil sie nicht konstant sind. Dieses Vorkommen kann kaum überraschen, wenn erwogen wird, dass Arsenspuren in der ganzen Natur verbreitet sind und dass Arsenpräparate in den mannigfaltigsten Industriezweigen benutzt werden. (Vergl. vorstehendes Referat.)

C. Mai.

G. Pouchet: Ueber die Lokalisierung und Vertheilung des Antimons im Organismus. — Compt. rend. 1901, 133, 526–527.

Die Versuche beziehen sich auf Kaninchen und Hund; die Befunde waren bei beiden Thierarten gleich.

Es zeigte sich, dass es zur Erzielung von Giftwirkung und Lokalisation bei Antimon grösserer Dosen bedarf, als bei Arsen. Die Lokalisierung des Antimons ist sehr verschieden von der des Arsens. Bei Mischungen von Arsen und Antimon scheint letzteres die Giftwirkung des ersteren zu erhöhen. Gehirn, Rückenmark, Mus-

keln und Leber halten Arsen zurück, aber kein Antimon. Die Knochen enthalten Arsen und Spuren Antimon; ähnlich verhalten sich Haut und Haare. Der Verdauungskanal enthält wenig Arsen und die grössere Menge Antimon. *C. Mai.*

J. Habermann und A. Oesterreicher: Ueber die Mitscherlich'sche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol. — *Zeitschr. analyt. Chem.* 1901, **40**, 761—766.

Die Gegenwart von Alkohol vermag bekanntlich das Leuchten des Phosphors im Apparat nach Mitscherlich vorübergehend, oder bei kleinen Phosphormengen neben viel Alkohol, auch dauernd zu verhindern.

Verff. fanden, dass beim Destilliren einer Flüssigkeit, die neben Phosphor mehr oder weniger grosse Mengen Alkohol enthält, im Apparat nach Mitscherlich trotzdem selbst bei den zuerst übergehenden Antheilen das Phosphorleuchten sofort auftritt, wenn man diese alkoholreichen Fraktionen mit Wasser in Berührung bringt.

Der Vorstoss des beim Destilliren benutzten Kühlers erhält zu diesem Zwecke einen doppelt durchbohrten Kork, dessen eine Bohrung das absteigende Kühlrohr enthält, während die andere Bohrung einen kleinen mit Wasser gefüllten Hahntrichter trägt. Es wird in einem dunklen Raume die Destillation der auf Phosphor zu prüfenden Flüssigkeit eingeleitet, das Fortschreiten der heissen Dämpfe im wagrechten Luftkühlrohr mit der Hand verfolgt und wenn die Dämpfe in den oberen, weiten Theil des absteigenden Kühlers gelangen, aus dem Hahntrichter Wasser zufließen gelassen, worauf bei Gegenwart von Phosphor das Leuchten im Kühlrohr und eventuell auch in der Vorlage eintritt. Man kann die Destillation auch bei Tageslicht vornehmen und das Destillat in einzelnen, anfangs kleinen Fraktionen auffangen. Die einzelnen Fraktionen werden dann jede für sich im dunklen Raume mit Wasser verdünnt, wobei, auch bei Gegenwart sehr geringer Phosphormengen, blitzartig oder dauernd auftretendes Leuchten zu beobachten ist. *C. Mai.*

C. Binda: Ermittlung des Phosphors in Vergiftungsfällen. — *Giorn. Farm. Trieste* 1901, 225.

Verf. fand, dass bei Anwesenheit flüchtiger Körper, wie Terpentinöl, Alkohol u. s. w., die das Leuchten von Phosphor im Apparat nach Mitscherlich verhindern, sich dennoch leuchtende Phosphordämpfe erkennen lassen, wenn man die betr. phosphorverdächtige Flüssigkeit auf einer Glasplatte im Dunkeln rasch verdampft und letztere dabei mit einem Glasstabe reibt. *C. Mai.*

P. E. Alessandri: Ueber den Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen. — *L'Orosi* 1901, **24**, 397—407.

Verf. hat die Versuche von C. Binda (Vergl. das vorstehende Referat) nachgeprüft und gelangt dabei zu folgenden Befunden: Es empfiehlt sich, von verschiedenen Partien der zu prüfenden Masse kleine Proben zu entnehmen, mit dem Glasstab durchzurühren und im Dunkeln auf eine erhitzte Glasplatte zu bringen, wobei das charakteristische Leuchten bei Gegenwart selbst minimaler Phosphormengen eintritt. Ferner sind kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff zu behandeln, die Dämpfe in Lösungen von Molybdänsäure oder Silbernitrat zu leiten und die darin eventuell entstehenden Niederschläge zu untersuchen. Der Verdampfungsrückstand der Schwefelkohlenstofflösung ist nach Dusart-

Blondlot zu prüfen. Der Nachweis geringster Phosphormengen gelingt so in sehr einfacher und völlig sicherer Weise.

C. Mai.

L. Wachholz und J. Lemberger: Experimentelles zur Lehre von der Kohlenoxydvergiftung. — Vierteljahresschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1902, **23**, 223—230.

Verff. fanden, dass die Tanninprobe nach Wachholz und Sieradzki (Zeitschrift f. Medicinalbeamte 1879, No. 8) für den Kohlenoxydnachweis im Blut viel empfindlicher ist, als der spektroskopische Nachweis. Die spektroskopische Untersuchung eines 20% Kohlenoxydhämoglobin enthaltenden Blutes hatte ein negatives Ergebniss, während nach der Tanninprobe noch 5% nachweisbar waren. Ferner wurde festgestellt, dass Kohlenoxyd unversehrte Körperdecken durchdringt, und dass daher der Nachweis von Kohlenoxyd im Blut keineswegs beweist, dass dieses bei Lebzeiten durch die Lungen eingedrungen ist.

C. Mai.

Zucker, Zuckerwaaren und künstliche Süsstoffe.

A. Démichel: Ueber die Dichte des gelösten Zuckers. — Bull. Assoc. Chim. Sucrier. et Distill. 1901/02, **19**, 287—289.

Verf. bemängelt, dass die deutsche Normal-Aichungs-Kommission für die Dichte des Zuckers in Lösung einen konstanten Werth (1,55625) angegeben habe. [Vergl. dazu die Abhandlung der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission, Heft II: „Die Dichte, Ausdehnung und Kapillarität von Lösungen reinen Rohrzuckers in Wasser“ Berlin 1900. Dasselbst heisst es S. 58 ff. ausdrücklich, dass die angegebene Zahl vorläufig als Nothbehelf dienen müsse. — Ref.]

G. Sonntag.

A. Josse und E. Rémy: Specifische Gewichte reiner Zuckerlösungen. — Bull. Assoc. Chim. Sucrier. et Distill. 1901/02, **19**, 296—314

Eine Tabelle, welche die Dichten von 1,000 an um je eine Einheit in der dritten Dezimale wachsend von Lösungen reinen Zuckers in Wasser und die zugehörigen Procentgehalte angibt und für den praktischen Gebrauch bestimmt ist.

G. Sonntag.

H. Pellet: Ueber die specifische Drehung des Zuckers und ihre Aenderung mit der Temperatur und der Wellenlänge. — Zeitschr. Verein. Deutsch. Zucker-Industr. 1901, [NF] **38**, 815—836; Vergl. auch diese Zeitschr. 1901, **4**, 213.

Der Verf. hat im Auftrage der im französischen Finanzministerium gebildeten Kommission für einheitliche Methoden der Alkohol- und Zuckeruntersuchungen folgende Arbeiten ausgeführt, die von Schönrock übersetzt und mit kritischen Anmerkungen versehen sind: Bestimmung des Normalgehalts. Bestimmung der Abhängigkeit der specifischen Drehung der Normalzuckerlösung von der Temperatur für Natriumlicht. Bestimmung der Aenderung der specifischen Drehung der Normalzuckerlösung mit der Wellenlänge. Als Normalgehalt (die Menge reinen Zuckers, welche bei 20° in 100 ccm Lösung enthalten sein muss, damit diese bei 20° im 200 mm-Rohr das Natriumlicht um 21,67° dreht) ist 16,28 gefunden. Schönrock stellt fest, dass das französische Normalgewicht höchstens mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ festgelegt ist. Für die Abhängigkeit der specifischen Drehung der Normalzuckerlösung von der Temperatur findet Verf. den Koeffizienten 0,00037.

G. Sonntag.