gegen Morgen ein ruhiger Schlaf ein, worauf sie später, freilich wohl ermattet, übrigens aber ganz wohl er wachten. Die ältere K. hatte sich freilich nicht so schnell erholt; der Arzt verordnete ihr 10 Blutegel auf die Magen- gegend und innerlich eine Oel - Emulsion, worauf sie sich sehr wohl befand und keiner weitem Arznei be- durfte.

Ueber den angeblichen Arsenikgehalt der Knochen.

Dr. Pfaff in Kiel hat dem Vorkommen des Arseniks in den Knochen auch gesunder Menschen, welches Orfila gefunden haben wollte, auf Versuche ge- stützt, bestimmt widersprochen *).

Ueber eine eigenthümliche Methode der Behandlung fester organischer Materien, denen kleine Mengen von Arsenichtsäure beigemischt sind;

von

J. L. Lassaigne.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Arsenichtsäure in festen organischen Materien hat man bis jetzt zwei verschiedene Methoden befolgt.

Diese Mittel, welche Orfila zugleich und mit gro- ßem Erfolg bei seinen letzten Versuchen über diesen Gegenstand anwandte, bestehen bekanntlich in der Ver- kohlung der festen organischen Substanz durch Salpeter- säure, oder durch Calciniren mit Salpeter**). Hierdurch und mittelst des Marsh'schen Apparates hat dieser Che-

*) Buchn. Repertor. XXIV, 1. 1841.

**) Die Calcination der organischen Substanzen ist bekanntlich auch schon früher in diesen Fällen angewandt worden, vergl. namentlich Ficinus in dieser Zeitschrift I. R. Bd. S. Br.

miker die Gegenwart der Arsenichtsäure in der Leber, dem Herzen, der Milz u. s. w., in Folge von Absorption dargethan, bei Thieren, die theils durch Einbringen des Giftes in den Magen, theils durch Anwendung desselben auf das Zellgewebe der Haut getödtet waren.

Das von mir angewendete Verfahren unterscheidet sich von dem vorstehenden durch seine grössere Einfachheit und raschere Ausführbarkeit. Es gründet sich auf die Beobachtung, daß die *arseniksauren* und die *arsenichtsauen Alkalien* durch Kohle nur bei dunkler Rothglühhitze zersetzt werden, bei einer niedrigeren Temperatur, die jedoch hinreichend ist, die damit vermengten organischen Substanzen zu rösten oder zu verkohlen, aber wenig oder gar nicht angegriffen werden. Dieses Verfahren gründet sich sonach, wie man sieht, auf das von Orfila angewandte für die Extraction des Arsens aus den Knochen, und ist nur eine Ausdehnung desselben Principis auf die weichen oder festen Materien, welche kleine Mengen Arsenichtsäure enthalten.

Die nachfolgenden, nach diesen Ansichten angestellten Versuche werden dieses bestätigen.

1. Am 26. Oct. v. J. liefs ich ein Gemenge von 4 Grm. Alantpulver und 15 Grm. Harn mit 2 Tropfen einer Auflösung von Arsenichtsäure, die 1 Milligrm. dieser Säure enthielten, und 6—8 Tropfen einer Auflösung von reinem Kali versetzen. Das Ganze wurde in einem eisernen Löffel zur Trockne abgeraucht und verkohlt bis zum Ansehn des gerösteten Kaffee. Bei dieser langsamen Verkohlungs muß man das Gefäß sogleich vom Feuer nehmen, wenn man bemerkt, daß einige schwarze Punkte sich entzünden möchten. Um weiter das Erglühen dieses pyrophorischen Products zu vermeiden, bedeckt man das Gefäß und läßt es erkalten, indem man es in eine Schale mit kaltem Wasser stellt.

Die Masse wurde hierauf mit einer gläsernen Pistille zerrieben und mit einem halben Deciliter Wasser 3—4 Minuten lang gekocht. Man liefs die Flüssigkeit, die eine helle kaffeebraune Farbe besaß, filtriren und brachte

sie mit etwas Oel (zur Verhinderung des Schäumens), reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure in den Marsh'schen Apparat. Durch Verbrennen des entwickelten Gases erhielt man eine große Menge glänzender und spiegelnder Arsenikflecken.

Da dieser Versuch ein genügendes Resultat gab, so wurde derselbe wiederholt mit folgender Abänderung, um über den Grad des Vertrauens zu dieser Methode Gewissheit zu haben.

2. Es wurden 15 Grm. in Scheiben zerschnittener roher Kartoffeln mit einem halben Deciliter Wasser, dem man 8—10 Tropfen einer Auflösung von reinem Kali zugesetzt hatte, in dem sauberen eisernen Löffel gekocht und den Rückstand liefs man dann verkohlen, wie oben angeführt, mit Sorgfalt jede Entflammung zu vermeiden. Der kohlige Rückstand wurde gepulvert und mit einem halben Deciliter Wasser ausgekocht, und das bräunliche Filtrat in dem Marsh'schen Apparate behandelt; es wurde aber *keine Spur Arsenik* erhalten.

3. Ich liefs jetzt 15 Grm. in Scheiben zerschnittene Kartoffeln mit einem halben Deciliter Wasser und Zusatz von 1 Milligr. Arsenichtsäure und 8 Tropfen Kalilösung einkochen, den Rückstand verkohlen und dann weiter wie oben behandeln. Es wurde im Marsh'schen Apparat eine große Menge metallisch glänzender Arsenikflecken erhalten.

4. Derselbe Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschiede, dafs nur $\frac{1}{2}$ Milligrm. Arsenichtsäure gewonnen wurde. Es wurden zwar weniger Arsenikflecken erhalten, die aber nicht minder deutlich die Gegenwart des Arsens bewiesen.

5. Zu einem Deciliter Harn setzte ich $\frac{1}{2}$ Milligrm. Arsenichtsäure, und darauf so viel einer Auflösung von reinem Kali, dafs der Harn sehr alkalisch reagirte, worauf die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand verkohlt und mit Wasser ausgelaugt wurde. Das ziemlich braun gefärbte Filtrat gab im Marsh'schen Apparate eine große Menge Flecken von metallischem Arsenik,

der durch die Umwandlung in Arseniksäure durch Salpetersäure leicht zu erkennen war.

6. 15 Grm. reines Mehl wurden mit einem Viertel-decilliter Wasser unter Zusatz von 8—10 Tropfen Kalilösung in dem eisernen Löffel erhitzt, die entstandene kleisterartige Masse eingetrocknet, der Rückstand verkohlt, die Kohle mit Wasser und das Filtrat darauf im Marsh'schen Apparate behandelt. Es zeigte sich keine Spur von Arsenik.

7. Derselbe Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschiede, daß man dem Wasser, womit man das Mehl einrührte, $\frac{1}{2}$ Milligramm. Arsenichtsäure zusetzte. In diesem Falle wurden mittelst des Marsh'schen Verfahrens *kleine Mengen Arsenik* erhalten, in Form wohlbegrenzter glänzender Flecken.

8. 15 Grm. in kleine Stücken zerschnittenes Kalbfleisch wurden mit $\frac{1}{4}$ Deciliter Wasser, dem 1 Milligramm. Arsenichtsäure zugesetzt war, und 8—10 Tropfen reiner Kalilösung, bis zur Trockne in dem eisernen Löffel eingedampft, und der Rückstand leicht geröstet. Das Product liefs man mit einem halben Deciliter Wasser 3—4 Minuten lang kochen und die braune Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate wie oben behandeln; es wurden kleine und deutlich umgrenzte Flecken von *metallischem Arsenik* erhalten.

9. Derselbe Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschiede jedoch, daß man nur $\frac{1}{2}$ Milligramm. Arsenichtsäure zusetzte; auch jetzt wurden unzweifelhafte Flecken von metallischem Arsenik erhalten, aber in geringerer Menge als im vorigen Versuche.

10. Endlich wiederholte man diesen Versuch nochmals, aber ohne Zusatz von Arsenichtsäure. Jetzt wurde keine Spur von Reaction auf Arsenik mittelst des Marsh'schen Apparates erhalten.

Bei der Anstellung dieser Versuche ist wohl zu beachten, daß das Rösten nicht so weit getrieben werde, daß die organische Materie verkohlt; denn alsdann, wie ich in mehreren Versuchen fand, ist die Auslaugung

der Kohle nicht gefärbt, wie zu erwarten, und giebt auch in dem Marsh'schen Apparate keine Spur von Arsenik mehr zu erkennen.

Schlussfolgerungen.

Die vorstehenden Thatsachen zeigen:

1. Dafs es möglich ist, durch ein vorsichtiges, langsames und allmähliches Rösten weicher oder fester organischer Materien Arsenichtsäure, wenn sie solche enthalten, auf die beschriebene Weise darin zu entdecken, wenn die Arsenichtsäure auch nur $\frac{1}{15000}$ und selbst nur $\frac{1}{30000}$ beträgt.

2. Die nothwendige Bedingung dazu ist, die organische Masse vor dem Eintrocknen und Rösten durch etwas Kali zu alkalisiren, um die Arsenichtsäure durch diese Verwandlung in arsenichtsaureres Kali fixer zu machen.

Orfila hat auf diese Weise in dem Harn eines durch Arsenichtsäure vergifteten Thieres die Gegenwart dieser Säure nachgewiesen; auch Chevallier hat sich von dem Erfolg dieser Methode überzeugt *).

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Handbuch der theoretischen Chemie von Leopold Gmelin, Geheimen Hofrath und Professor in Heidelberg. Vierte bedeutend vermehrte und verbesserte Aufl. Bd. 1. Lief. 1. Heidelberg. 1841. Universitätsbuchhandlung von Carl Winter.

Wir können nicht unterlassen, unsere Leser auf diese neue Auflage des berühmten chemischen Werkes schon jetzt beim Erscheinen der ersten Lieferung aufmerksam zu machen. Es kann unsere Absicht dabei nicht sein, dieses streng systematische, durch eine merkwürdige Consequenz in der Behandlung des immensen Stoffes ausgezeichnete, in der sorgsamsten Beachtung und Anführung der Quellen einzige und, wie allbekannt,

*) Journal de Chim. med. 2. Ser. VI, 683.