Nachweisung des Arsens. F. Selmi*) theilt mit, dass im Harne mit Arsen Vergifteter nicht nur arsenige Säure, sondern auch flüchtige arsenhaltige Basen sich finden.

Den Marsh'schen Apparat zur Auffindung des Arsens hat Selmi dahin modificirt, dass er das Reductionsrohr von schwer schmelzbarem Glase an zwei 25 cm von einander entfernten Stellen auszieht, die dazwischen liegende Rohrstrecke mit Schaumgold umgibt und mit einer geeigneten Lampe ihrer ganzen Länge nach erhitzt, während die dem Entwicklungsgefäß abgekehrte Einschnürung mit Wasser gekühlt wird. Auf diese Weise vermag er noch $\frac{1}{400}$ mg Arsen als deutlichen Arsenring nachzuweisen.

Die Reinigung des Zinkes von Arsen bewirkt Selmi, indem er mittelst eines eisernen Geräthes ein Stück Salmiak in geschmolzenes Zink bringt und auf dem Boden des Schmelztiegels festhält, bis es unter lebhaftem Aufbrausen des Metalles verdampft ist. Nach einmaliger Wiederholung dieser Operation ist alles vorhanden gewesene Arsen als Trichlorid verflüchtigt.

H. Hager**) bemerkt, dass die Abscheidung des Arsens durch Destillation als Arsenschlorür (nach Schneider's Methode) mittelst Zusatzes von Eisenschlorür auch dann noch bewirkt werden kann, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorliegt. Zum Beweise, dass dieser Zusatz von Eisenschlorür zuerst von ihm und nicht von E. Fischer***) vorgeschlagen worden ist, citirt Verfasser sein 1871 erschienenenes Handbuch, †) in welchem er empfiehlt, die nach dem Verfahren von Fresenius und Babo (mit chlorsaurem Kali und Salzsäure) zerstörte Masse, nach dem Abdampfen auf ein geringes Volum ††) mit dem mehrfachen Volumen 25 bis 30 procentiger Salzsäure aufzunehmen, mit einer reichlichen Menge frisch bereiteter Eisenschlorürlösung zu versetzen und wie gewöhnlich bei Anwendung des Verfahrens von Schneider und Fyfe zu destilliren.

Als besonders geeignet zur Nachweisung und Bestimmung des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff und als Ersatz der Probe von Marsh empfiehlt E. Reichardt †††) eine Modification des Lassaigue'schen Verfahrens. Der Fig. 24 abgebildete

*) Gaz. chim. **10**, 431.

) Pharm. Centralhalle **22, 169.

***) Vergl. Abtheilung II des Berichtes in diesem Hefte p. 266.

†) „Untersuchungen, ein Handbuch etc.“ 1871, Bd. I, S. 411 u. 420.

††) Wobei sich eventuell etwas Antimon verflüchtigen könnte. W. L.

†††) Arch. d. Pharm. **217**, 1; vom Verfasser eingesandt.

hierzu nöthige Apparat besteht aus dem Gefäss A von ungefähr 30 cc Inhalt, welches mit 3—4 kleinen Stückchen Zink und so viel Wasser beschickt ist, dass die Eingiessröhre abgeschlossen wird. b b b sind Kautschukverbindungen; die Gläser B und C *) sind je nach ihrer Grösse mit einer Mischung aus 1—2 cc Silberlösung (1 Silbernitrat 24 Wasser), eben so viel concentrirter Salpetersäure und der 4- bis 5 fachen Menge Wasser beschickt. Zink und Säure müssen natürlich chemisch rein sein. Man giesst nun in A durch das Trichterrohr etwas verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure ($\frac{1}{2}$ —1 cc) um eine angemessene, ruhige Gasentwicklung zu erzielen. Das entstehende Wasserstoffgas durchstreicht die Silberlösung, und ein etwaiger Gehalt desselben an Arsen-, Antimon-, Schwefel- oder Chlorwasserstoffgas würde durch letztere sofort

Fig. 24.

angezeigt werden. Nachdem man sich bei mehrere Minuten langem Durchleiten von der Reinheit der Reagentien überzeugt hat, fügt man in üblicher Weise die auf Arsen zu prüfende Lösung zu, wobei man jedoch darauf zu achten hat, dass dieselbe nicht allzu sauer sei. Eventuell stumpft man grössere Mengen freier Säure vorher mit Natron bis zur schwach sauren Reaction ab. Es ist dies wichtig, denn nur bei sehr langsamer, schwacher Gasentwicklung wird alles Arsen als Arsenwasserstoff in die Vorlagen übergeführt; findet die Gasentwicklung stürmisch, unter starker Wärmeentbindung statt, oder sind grössere Mengen Arsen vorhanden, so schlägt sich ein Theil desselben auf dem Zink nieder

*) C ist bei quantitativen Versuchen erforderlich, damit sicher aller entwickelte Arsenwasserstoff absorbirt wird.

und entgeht somit der quantitativen Bestimmung. Bei Vorhandensein von Arsen (oder Antimon) tritt nach wenigen Secunden die Abscheidung des hellbraunen Silbers (bezw. fast schwarz aussehenden Antimonsilbers) ein. Versuche mit 0,00000140 g arseniger Säure waren noch so deutlich, dass der zehnte Theil davon nicht hätte übersehen werden können. Die kleinsten Mengen Arsen (oder Antimon) lassen sich noch durch die am unteren Ende der Leitungsröhre entstehende charakteristische Färbung erkennen. Klärt sich die dunkelbraunschwarz gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage, indem sich das abgeschiedene Silber niederschlägt, so ist in der Regel die Entwicklung des Arsenwasserstoffes zu Ende. Man prüft, ob bei Vorlage frischer Silberlösung noch eine Trübung entsteht, versetzt, sobald dies nicht mehr der Fall ist, die Silberlösungen am besten in ihren Fläschchen mit Bromwasser*) im Ueberschuss, schüttelt und filtrirt nach einigen Minuten ab. Das durch überschüssiges Brom rothgelb gefärbte Filtrat enthält alles Arsen als Arsensäure. Man versetzt dasselbe mit Ammoniak im starken Ueberschuss, fällt die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia und wägt als pyroarsensaure Magnesia. Aus letzterer können durch eine der bekannten Methoden noch die als Beweismittel etwa erforderlichen Arsenspiegel hergestellt werden. Beim Verbrennen des Filters, sowie beim angehenden Erglühen des Niederschlages von arsensaurer Ammonmagnesia werden die kleinsten Spuren Arsen noch an dem stets und unverkennbar sich entwickelnden Knoblauchgeruch erkannt. Antimon**) wird nicht mit der arsensauren Ammonmagnesia gefällt, kann also auf diese Weise von Arsen getrennt werden; die Methode eignet sich zur Bestimmung einiger (bis 20) Milligramme Arsen. Von Lösungen, welche mehr enthalten, dürfte nur ein entsprechender Theil zur Prüfung beziehungsweise Bestimmung verwendet werden.

Den Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure zwei Monate nach dem Tode und nach vollständig eingetretener Fäulniss hat E. Reichardt***) in einem Specialfalle unzweifelhaft führen können; ich begnüge mich, an dieser Stelle auf das Original aufmerksam zu machen.

*) Oder man behandelt mit Salzsäure, unter Zusatz von chlorsaurem Kali, so dass Chlor vorwaltet. In beiden Fällen wird auch das mit dem Silber niedergeschlagene Arsen zu Arsensäure gelöst.

**) Welches sich theils auf dem Zink niederschlägt, theils als Antimonwasserstoff in die Vorlage gelangt und dort wiederum zum Theil als Antimonsilber gefällt wird, zum Theil in Lösung geht.

***) Arch. d. Pharm. 219, 204; vom Verfasser eingesandt.