Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres
Verfahren zur Ausmittlung und quantitativen Be-
stimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen;

von Dr. R. Fresenius u. Dr. L. v. Babo.

Der bei der Naturforscherversammlung in Mainz (Septbr. 1842) zusammengetretene Verein von Chemikern und Pharmaceuten hat es sich zur Aufgabe gemacht, eine Methode zur Auf-
findung des *Arsens* in medicolegalen Fällen zu ermitteln, welche
für alle Fälle passend und absolut sicher seyn sollte, so daß
dieselbe in der nämlichen Weise als Norm für derartige Unter-
suchungen aufgestellt werden könnte, in welcher die in Phar-
macopoeen enthaltenen Vorschriften als Richtschnur bei der Dar-
stellung pharmaceutischer Präparate dienen.

Um diese Aufgabe zur bestimmten Ausführung zu bringen,
ist ein Programm erlassen worden, in welchem die Gesamtaufgabe
in gewisse Hauptfragen eingetheilt wird.

Die Frage, deren Erledigung wir übernahmen, lautet fol-
gendermaßen:

*Welches ist die beste Methode zur Ausmittlung des Ar-
sens in Magencontentis, Speisen u. s. w., wenn man keine ar-
senige Säure in Substanz gefunden hat?*

Diese Frage stellt ein für sich bestehendes Ganzes dar und
da zu fürchten steht, daß unser Verfahren (von dem bei der
Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Graz eine ge-
drängte Notiz gegeben wurde) in unvollständiger Weise bekannt
werde, so halten wir es für zweckmäfsig, dasselbe schon jetzt
vollständig mitzuthemen, obgleich die Arbeiten der andern Mit-
glieder des in Mainz zusammengetretenen Vereins noch nicht
beendigt sind.

Der Bedingungen, welche die anzugebende Methode nach dem Programm erfüllen muß, sind sechs. Sie soll nämlich

- a) das Arsen in jeglicher Form des Vorhandenseyns ermitteln lassen;
- b) nicht nur zur Auffindung des Arsens, sondern auch zu der anderer Gifte, wenigstens der metallischen, hinführen;
- c) die Möglichkeit einer Verwechslung ausschließen;
- d) möglichst geringe Mengen von Arsen zu erkennen geben;
- e) die Quantität des vorhandenen Arsens wenigstens annähernd bestimmen lassen;
- f) diese Zwecke auf die einfachste Weise erreichen.

Die genannte Hauptfrage lassen wir in folgende Einzelfragen zerfallen :

1) Wie erhält man aus arsenhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen alles Arsen enthalten ist, und die sich zur weiteren Untersuchung eignen, ohne daß Metalle, die selbst als Gift gegeben worden seyn könnten, zu dem Gemenge gebracht werden?

2) Wie scheidet man das Arsen am vollständigsten ab?

3) Wie stellt man aus der abgeschiedenen Arsenverbindung ohne Verlust *metallisches Arsen* her und ohne daß dabei eine Täuschung möglich ist?

4) Wie überzeugt man sich am besten, daß das, was man für *metallisches Arsen* hält, wirklich solches ist?

5) In wie weit ist eine *quantitative* Bestimmung möglich, und welches ist die beste Methode zu ihrer Ausführung?

Die Literatur über die Ausmittelung des Arsens ist in den letzten Jahren so ungeheuer angeschwollen, daß es keine geringe Mühe erfordert, sich gänzlich hindurch zu arbeiten. Der Grund davon liegt einerseits darin, daß fast Jeder, der sich mit

der Sache, sey es aus Auftrag, sey es aus eigenem Antrieb beschäftigte, glaubte eine neue und eigenthümliche Methode angeben zu müssen; anderseits aber und hauptsächlich ging die Sache aus dem Umstande hervor, daß man sich über die zu erreichende Aufgabe nicht immer völlig klar war, daß man Methoden in's Unendliche abänderte und verbesserte, welche ihren Principe nach dem zu erreichenden Zwecke gar nicht entsprechen konnten. — Auf diese Weise haben wir denn trotz der unzähligen Abhandlungen, die über den Gegenstand erschienen sind, doch nur wenige Methoden, welche als wirklich von einander abweichend betrachtet werden können.

Wenn gleich es nun in Hinsicht auf das angehäuften Material äußerst schwierig erscheinen muß, eine Uebersicht über die vorhandenen Methoden zu geben, so wird sich doch diese Sache minder schwierig gestalten, sobald man sich nur mit Betrachtung der ihrer Grundlage nach verschiedenen Methoden befaßt, und die Betrachtung der unzähligen Modificationen einer und derselben Methode aus dem Spiel läßt, wenn die Methode ihren Principe nach als unzulässig erscheint.

In diesem Sinne und von diesem Gesichtspunkte aus unternehmen wir es, unserer Arbeit eine Uebersicht und auf Versuche gestützte kritische Beleuchtung der bereits vorgeschlagenen Methoden vorzuschicken.

I.

Als wirklich verschiedene Methoden, welche zur Ausmüttelung des Arsens, in organische Materien enthaltenden, Gemengen in Vorschlag gekommen sind, können wir nur vier betrachten.

Das Princip der *ersten* ist Abscheidung des Arsens als *arsensaurem Kalk*, das der *zweiten* Abscheidung des Arsens als *Schwefelarsen*, das der *dritten* Abscheidung des Arsens aus dem *Arsenwasserstoffe*, das der *vierten* Abscheidung des Arsens mittelst *metallischen Kupfers*.

Von diesen vier ihren Wesen nach verschiedenen Methoden kann, wenn man die im Programm als nothwendig aufstellten, die Zulässigkeit der Methode bedingenden Erfordernisse in's Auge faßt, nur und allein die *zweite* als unserem Zwecke entsprechend angesehen werden.

Die Unzulässigkeit der drei Uebrigen ergibt sich aus dem Folgenden:

1) Die Methode, deren Princip die Abscheidung des Arsens als arsensaure Kalk ist, rührt, wie bekannt, von V. Rose her. Ihre Ausführung findet sich in allen Büchern, in welchen von Arsenermittlung irgend die Rede ist; es wäre daher unnöthig, dieselbe hier zu wiederholen.

Diese Methode erfüllt von den oben angeführten Bedingungen der Zulässigkeit die erste, dritte und letzte mehr oder weniger vollständig. Was die zweite betrifft, so kann der Methode nicht vorgeworfen werden, daß sie derselben entgegentrete, wenn gleich sie dieselbe nicht erfüllt. Welche sie *nicht* erfüllt, das ist die vierte und somit auch die fünfte, das heißt, sie ist nicht geeignet, *sehr* kleine Mengen von Arsen nachzuweisen und demnach auch nicht zu einer einigermaßen genauen quantitativen Bestimmung hinzuführen und zwar deßwegen nicht, weil die Fällung von arseniksaurem und arsenigsaurem Kalk sowohl durch die Anwesenheit von Salzen, als auch von organischen Materien beeinträchtigt und bei kleinen Mengen gänzlich hintertrieben wird, vergl. Rose I. pag. 350. — Graham, übersetzt von Otto, II. 886., u. A.

Wie leicht löslich arsenigsaure und arsensaure Kalk in Ammoniaksalzlösungen ist, brauchen wir nicht weiter anzuführen, da diese Sache Jedermann bekannt ist, bemerken wollen wir aber, daß es weit schwieriger ist, als man glauben mag, vorhandene Ammoniaksalze nach V. Rose's Verfahren gänzlich aus breiartigen, animalische Substanzen enthaltenden Gemengen zu entfernen.

2) Die Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff, die Basis der Marsh'schen Methode ist zu unserm Zwecke schlechterdings nicht anwendbar, indem sie *erstens* das Arsen nicht in jeder Form des Vorhandenseyns abzuscheiden gestattet, indem sie *zweitens* nicht allein zur Auffindung anderer metallischer Gifte nicht beiträgt, sondern auch die Substanz noch mit Zink, was selbst als Gift gedient haben könnte, verunreinigt, indem sie *drittens*, wenn gleich uns jetzt Mittel zu Gebote stehen, erhaltene Arsenspiegel auf untrügliche Weise zu prüfen, doch immer noch leichter als andere Methoden zu Verwechslungen oder vorgefaßten Meinungen, die fast immer Irrungen im Gefolge haben, hinführen kann.

Ihre Vorzüge sind, daß sie die Abscheidung sehr kleiner Mengen von Arsen gestattet, und daß sie dieß in vielen Fällen, in andern freilich weniger gut, auf einfache Weise erreicht. Eine einigermaßen genaue *quantitative* Bestimmung des Arsens gestattet sie nicht.

3) Die Abscheidung des Arsens mittelst metallischen Kupfers nach der Methode von Reinsch, können wir ebensowenig als unserm Zwecke entsprechend erachten, wenn gleich sie, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, zur Auffindung von sehr kleinen Mengen von Arsen dienen kann.

Sie läßt nämlich das Arsen ebenfalls nicht in jeder Form des Vorhandenseyns auffinden, sie führt ganz und gar nicht zur Auffindung anderer Metallgifte hin, und hat gleichzeitig den Nachtheil, daß die Substanz dabei mit Kupfer verunreinigt wird. Ihr Gelingen wird von der Gegenwart vieler Substanzen (von salpetersauren Salzen, von Quecksilber- und anderen Metall-Verbindungen) mehr oder weniger beeinträchtigt, oder aber geradezu verhindert, daher man ihr den Vorzug, sehr geringe Quantitäten von Arsen noch zu erkennen zu geben, nur bedingt zugestehen kann.

Eine *quantitative* Bestimmung des Arsens nach dieser Me-

thode endlich ist zwar dem Principe nach möglich, in der Ausführung aber deswegen sehr schwierig, weil sich das reducirte Arsen, wenn man bei Gegenwart von organischen Substanzen das Kupferblech lange in der salzsauren Flüssigkeit läßt, möglicherweise abblättern kann, während man im andern Falle, wenn man das Blech immer nur kurz in der kochenden Flüssigkeit läßt, mit der vollständigen Abscheidung des Arsens aus Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, nach 20 und mehr Operationen noch nicht zu Stande kommt, wovon wir uns durch mehrmals wiederholte Versuche überzeugt haben.

Dafs nun die noch übrige Methode, deren Princip die Ausfällung des Arsens als Schwefelverbindung ist, ihrem Wesen nach sich zu unserm Zwecke in jeder Beziehung eignet, dafs sie allen oben gestellten Anforderungen in jeder Weise genügt, ist der Gegenstand des von uns zu führenden Beweises im Allgemeinen, dafs die von uns vorzuschlagende Modification des allgemeinen Verfahrens den oben angeführten Bedingungen in vorzüglichem Mafse entspreche, ist die Aufgabe unsers Beweises im Besondern. — Gehen wir demnach zu der Besprechung der oben aufgestellten Einzelfragen über.

II.

1) Wie erhält man aus arsenhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen alles Arsen enthalten ist und die sich zur weiteren Untersuchung eignen, ohne dafs Metalle, die selbst als Gift gegeben worden seyn könnten, zu dem Gemenge gebracht werden?

Von den vielen zum Behufe des AuflöSENS und Entfärbens in Vorschlag gekommenen Methoden bezeichnen wir als die wesentlichsten folgende:

a) Kochen mit verdünnter Salpetersäure. (Schrad er, Pfaff, Buchner.)

b) Kochen mit verdünnter Aetzkallauge und Uebersättigen mit Salzsäure. (Pfaff, Berzelius, Liebig.)

c) Kochen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Aetzkali, Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure. (Tauflieb.)

d) Kochen mit Salzsäure in einer Porzellanschale und Filtriren (Otto), Kochen mit Salzsäure in einer Retorte und Ausziehen des dick gewordenen Rückstandes mit Weingeist. (Duflos und Hirsch, Drunty, Brandes.)

e) Kochen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. (Christison.)

f) Kochen mit Salzsäure und Durchleiten von Chlorgas. (Wackeuroder, L. Gmelin, Orfila, Liebig.)

g) Erwärmen mit Salzsäure und Chlorkalk. (Wackeuroder.)

h) Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von chloresurem Kali. (Duflos [in seinem Handbuch der pharm. chem. Praxis. 1838. p. 534.] — Berlin.)

i) Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Durchsiehen, Fällen der organischen Materien mit salpetersaurem Silber, Ausfällen des Silbers mit Kochsalz. (Graham.)

k) Entfärben des wässrigen oder salzsauren Auszuges mit Thierkohle. (Philipps.)

l) Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure. (Danger und Flandin, Bunsen.)

Andere blofs zum Behufe der Anwendung des Marsh'schen Apparates in Vorschlag gekommene Methoden (Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, Verpuffen mit Salpeter u. s. w.) übergehen wir, da sie nicht geeignet sind, Flüssigkeiten zu liefern, aus denen man das Arsen mit Schwefelwasserstoff irgend vortheilhaft fällen könnte.

Ohne auf eine genaue Kritik dieser vielen Methoden, welche zur Erreichung des oben genannten Zweckes vorgeschlagen

worden sind, einzugehen, erlauben wir uns nur darüber mit steter Berücksichtigung unseres Hauptzweckes Folgendes zu bemerken:

α) Das Kochen der Magencontenta etc. mit Salpetersäure scheint uns, sobald man mit Schwefelwasserstoff fällen will, nicht zweckmäßig, insofern eine vollständige Ausfällung des Arsens aus Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten viel schwieriger vollständig erfolgt, als aus Lösungen, die durch Salzsäure angesäuert sind.

β) Das Kochen mit Kalilauge und nachherige Uebersättigen mit Salzsäure hat zwei Uebelstände. Einmal nämlich bekommt man bei Gegenwart von Mehl und vielen andern Substanzen auch nach Uebersättigen mit Salzsäure Flüssigkeiten, welche noch immer so schleimig sind, daß man sie entweder gar nicht, oder nur mit großer Mühe filtriren kann. Die nach einigen Tagen endlich durchgelaufene Flüssigkeit ist auch nach dem Filtriren selten klar, immer aber noch ziemlich gefärbt und mehr oder weniger schleimig. Der Rückstand läßt sich oftmals nur sehr schwierig auswaschen. Außerdem darf man nicht hoffen, das Arsen in Auflösung zu bekommen, sobald Schwefel oder eine schwefelhaltige Substanz (Albumin etc.) in genügender Menge vorhanden ist. Beim Kochen mit Kali erhält man nämlich alsdann Schwefelkalium und beim darauf folgenden Ansäuern, der Natur der Sache nach, Schwefelarsen (Otto), welches bei dem Rückstand bleibt, während man doch das Arsen in dem Filtrat vermuthet. Aus demselben Grunde kann man nach dieser Methode das Arsen nicht in Lösung bekommen, wenn es als Schwefelarsen schon vorhanden ist, sey es nun, daß es als solches zur Vergiftung gedient hat, sey es, daß eine andere Arsenverbindung in Folge eines Fäulnißprocesses organischer Substanzen, durch sich in der Masse entwickelndes Schwefelwasserstoffgas in Schwefelarsen übergeführt worden ist.

γ) Die Methoden, die organischen Substanzen mittelst einer

Auflösung von Zinkoxydhydrat in Kuli oder mit salpetersaurem Silber niederzuschlagen, widerstreiten der in der Einzelfrage 1. ausgesprochenen Bedingung, daß kein anderes Metall unter die Masse kommen darf, welches selbst als Gift gegeben worden seyn könnte.

δ) Bloßes Kochen mit Wasser läßt zwar hoffen, arsenige Säure in Lösung zu bekommen, im Falle solche zugegen ist, sie macht aber die Auffindung des Arsens unmöglich, wenn man den Fall setzt, daß etwa Eisenoxydhydrat als Gegengift gegeben worden, oder aber, daß die Vergiftung mit in Wasser unlöslichen Arsenverbindungen geschehen sey. Außerdem erhält man durch Auskochen mit Wasser nur selten klare und ungefärbte Flüssigkeiten.

ε) Kochen mit Salzsäure liefert in vielen Fällen hinlänglich klare und helle Flüssigkeiten.

Es ist jedoch dabei zu erinnern, daß, sobald arsenige Säure in salzsaurer Lösung wallend gekocht wird, bemerkbare Spuren derselben sich verflüchtigen, und ferner, daß man dadurch das Arsen nicht oder nicht vollständig in Lösung bekommt, sofern es als Schwefelarsen vorhanden ist. — Die von Duflos und Hirsch angegebene Modification dieses Verfahrens, welche im Uebrigen ihrem Zweck vollkommen entspricht, wird nur von dem letztgenannten Vorwurfe getroffen.

ζ) Ein Entfärben mit Thierkohle ist schlechterdings nicht zulässig, indem hierdurch ein Theil des Arsens, oder bei geringern Quantitäten alles in der Kohle zurückbleibt.

Es bleiben uns demnach die Methoden, welche Chlor zum Entfärben anwenden, sowie die Verkohlungs-methode mit Schwefelsäure allein übrig. Jene wie diese leisten den Anforderungen der Einzelfrage Genüge. Wir geben der anfänglichen Anwendung des Chlors den Vorzug, weil dieses Verfahren das Arsen in jeder Form des Vorhandenseyns (namentlich auch als Schwefelarsen) sicherer vollständig in Auflösung bringt und weil es auch in

ungeübteren Händen, wenn es nach unserer später zu beschreibenden Weise ausgeführt wird, nie misslingen und ebensowenig zu einem Verlust Veranlassung geben kann. Unsere unten beschriebene Methode nimmt jedoch auch das Verkohlungsverfahren mit Schwefelsäure, nur in modificirter Anwendungsweise, in Anspruch. — In welcher Art man das Chlor einwirken läßt, ob als Gasstrom, ob in der Flüssigkeit entwickelt, ist im Ganzen ziemlich gleichgültig; durch auf die mannigfaltigste Weise abgeänderte Versuche sind wir jedoch zu der Ueberzeugung gelangt, daß ein Erhitzen der organischen Materien mit einem dem der in dem Gemenge enthaltenen festen Substanz etwa gleichen, oder etwas größeren Gewicht concentrirter Salzsäure und soviel Wasser, daß die Masse die Form eines dünnen Breies bekommt, im Wasserbade, unter allmähligem Zusatz von kleinen Mengen krystallisirten chlorsauren Kalis, bei größter Einfachheit der Operation unter allen Umständen die hellsten Flüssigkeiten liefert.

Wir werden unten, bei der Beschreibung unsers Verfahrens im Zusammenhange, auf die Sache zurückkommen und wollen hier nur die Versuche anführen, durch welche wir uns überzeugt haben, daß dieses Verfahren seinem Zwecke und den gestellten Bedingungen völlig entspricht.

Es war hierbei dreierlei in Frage zu stellen; es kam nämlich darauf an zu beweisen, 1) daß bei dieser Operation kein Arsen verloren gehe, 2) daß die Entfärbung unter allen Umständen vollständig, oder wenigstens dem Zwecke vollkommen entsprechend erfolge, und 3) daß das Arsen, in welcher Form es auch zugegen gewesen seyn möge, vollständig in Auflösung komme.

Um den ersten Punkt in's Klare zu bringen, erhitzen wir eine Auflösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure längere Zeit in einem im Wasserbade stehenden Kolben, welcher durch eine hohe Glasröhre mit einem kleinen Kühlapparate

in Verbindung stand. Die übergehende Flüssigkeit war von Arsen völlig frei. Erhielt man jedoch den Inhalt des Kolbens mit der Vorsicht, dafs Nichts überspritzte, in wallendem Kochen, so enthielt das Destillat jederzeit bemerkbare Spuren von Arsen.

Wir erhitzten ferner in demselben Apparat eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit chlorsaurem Kali, und zwar einmal im Wasserbade, das anderemal über der freien Lampe, jedesmal lauge Zeit. Das entweichende Gas wurde in kalten Wasser, bei erneuerten Versuchen in verdünnter Kalilauge aufgefangen. Keine der vorgeschlagenen Flüssigkeiten enthielt eine Spur Arsen.

Um den Grad, bis zu welchem eine Flüssigkeit durch diese Behandlungsweise entfärbt, ein schleimiger Brei dadurch verflüssigt wird, zu erforschen, verfahren wir mit den verschiedenartigsten Gemengen nach der angegebenen Weise. Wir führen von denselben folgende an:

Thierische Häute und Fett.

Wurstfüllsel und Mehl.

Eier, Mehl und Senfmehl.

Wurst, Kraut, Eier, Kartoffeln, Mehl, alter Käse, Senf und Brod durch vielständiges Kochen in einen homogenen, dicken, schwarzen Brei verwandelt.

In allen Fällen erhielten wir farblose oder schwach weingelbe, vollkommen klare und dünne Flüssigkeiten, welche sich von dem weissen und völlig zerstörten Rückstand überaus leicht und schnell abfiltriren liessen. Aus den sämtlichen Flüssigkeiten, welche im Wasserbade so lange erhitzt worden waren, bis sie nicht mehr nach Chlor rochen, fällte Schwefelwasserstoff einen Theil der noch in Lösung befindlichen extractiven Materien als gelblich weissen, oder mehr oder weniger grauen Niederschlag.

Was den dritten Punkt anbetrifft, so war eigentlich nur in Zweifel zu ziehen, ob Schwefelarsen ebenso vollständig gelöst

würde, als die andern Arsenverbindungen. Wir suspendirten daher erstens frisch gefälltes Schwefelarsen in verdünnter Salzsäure und verfahren wie oben. Die Lösung erfolgte schnell und war vollständig. Wir vertheilten ferner grob gepulvertes Aurumpigment in verdünnter Salzsäure und kochten es mit chloresurem Kali. Es erfolgte rasche Zersetzung. Der Schwefel des Aurumpigments schied sich jedoch theilweise als solcher ab, und umhüllte kleine Theilchen des noch unzersetzten Schwefelarsens. Auch durch längeres Kochen mit erneutem Zusatz von chlorsaurem Kali gelang es nur schwierig, die letzten Spuren von Arsen auszuziehen. Die Menge des auf diese Weise möglichenfalls nicht in Auflösung kommenden Arsens ist gegen die des in die Auflösung übergehenden jedenfalls so unbedeutend, daß man sie, ohne sich einem Vorwurfe auszusetzen, vernachlässigen kann.

Aus fein gepulvertem Aurumpigment wird, gleichgültig ob es mit organischen Substanzen gemengt ist oder nicht, alles Arsen ausgezogen. —

Die zweite Einzelfrage lautet:

Wie scheidet man das Arsen am vollständigsten ab?

Nach Erledigung der Methoden, welche die Abscheidung nicht durch Schwefelwasserstoff bewirken, kann hier nur davon die Rede seyn, auf welche Weise man am zweckmäßigsten verfährt, um die Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen auszuführen.

Setzen wir die allgemeinen Bedingungen als bekannt voraus, so kommt hierbei nur noch zweierlei in Frage: 1) Ist es besser das in einer Flüssigkeit als Arsensäure enthaltene Arsen zuvor in arsenige Säure zurückzuführen, ehe man Schwefelwasserstoff hindurchleitet? und 2) erfolgt die Abscheidung auch ohne Zurückführen in arsenige Säure vollständig?

Diese Fragen im Allgemeinen noch einmal beantworten zu wollen, dieße längst Bekanntes und durch unzählige Erfahrun-

gen Festgestelltes wiederholen. Unsere Entscheidung bezieht sich demnach nur auf Flüssigkeiten, welche nicht völlig frei sind von organischen extractiven Materien, auf Flüssigkeiten, wie man sie nach der oben angeführten Entfärbungs- und Auflösungs-Methode erhält. Wir haben uns überzeugt, daß man aus solchen Lösungen sowohl bei Anwesenheit von viel, als von wenig Arsen *alles* Arsen als (mit organischen Materien verunreinigtes) Schwefelarsen erhält, gleichgültig, ob man nach der ersten oder nach der andern Weise verfährt. — Die Versuche stellten wir in folgender Art an. Von zwei gleichen Theilen einer nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen, schwach weingelben Flüssigkeit, wurde der eine mit etwas Arsensäure, der andere mit etwas arseniger Säure versetzt. Beide Flüssigkeiten waren von vorhandener Salzsäure stark sauer. Man leitete jetzt durch beide 12 Stunden hindurch einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases, stellte beide in mit Papier leicht bedeckten Bechergläsern 36 Stunden in einen Trockenschrank, in welchem die Flüssigkeiten auf etwa 30° C. erwärmt wurden, filtrirte alsdann die nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechenden, wenn gleich nicht geruchlosen, Flüssigkeiten von den gelblichgrauen Niederschlägen ab, erhitzte erstere unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali zum Kochen, erhielt sie darin bis zum Verschwinden des Chlorigeruchs und prüfte sie alsdann mit dem Marsh'schen Apparat in der Art, daß das sich entwickelnde Wasserstoffgas, jedesmal eine Stunde lang, durch ein in der Mitte stark erhitztes Glasrohr geleitet wurde. In keinem Falle wurde ein Arsenspiegel erhalten.

Wollen wir demnach einer Methode den Vorzug geben, so kann sich dieser nur auf den Zeitaufwand beziehen und in dieser Hinsicht ziehen wir die erste Methode (das Fallen nach vorhergegangener Behandlung mit schweißiger Säure) als die schneller zum Ziele führende vor. Das Weitere siehe unten.

Dritte Einzelfrage.

Wie stellt man aus der abgeschiedenen Arsenverbindung ohne Verlust metallisches Arsen her und ohne dafs dabei eine Täuschung möglich ist?

Nach dem Bisherigen können wir die Frage specieller stellen und sagen:

Wie stellt man aus *Schwefelarsen* ohne Verlust metallisches Arsen her und ohne dafs dabei eine Täuschung möglich ist?

Von den zu diesem Zwecke bereits in Vorschlag gekommenen Methoden erwähnen wir folgende als die hauptsächlichsten:

1) Oxydation durch Verpuffen mit Salpeter, Auflösen der Salzmasse in Wasser, Füllen mit Kalkwasser und Reduction des arsensauren Kalks mit Kohle (Berzelius).

2) Mengen mit kohlensaurem Natron und Erhitzen in Wasserstoffgas (Berzelius).

3) Erhitzen mit kohlehaltigem Kalk (durch Glühen von weinsaurem Kalk erhalten), oder mit schwarzem Flufs (Liebig) oder mit kohlehaltiger Soda (Berzelius, Winkelblech).

4) Erhitzen mit kaustischem Kalk unter Mitanwendung von etwas kohlensaurem Natron (Simon).

5) Hinüberleiten des verdampfenden Schwefelarsens über Silberpulver (Taufflieb), über silberhaltige Kohlen splitter (Runge).

6) Rösten des Schwefelarsens in einer schief gehaltenen offenen Glasröhre, Zusammentreiben der erzeugten arsenigen Säure und Reduction derselben mit Kohle (Berzelius).

7) Lösen in Kalilauge und Füllen mit salpetersaurem Silberoxyd oder Kochen mit Kupferoxyd, Ansäuern des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure, Niederschlagen mit Kalkwasser und Reduciren des arsenigsauren oder arsensauren Kalks mit Kohle (Liebig).

8) Glühen mit oxalsaurem Kalk (Rose), mit oxalsaurem Kali und kohlensaurem Kalk (Duflos).

9) Oxydiren mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen der überschüssigen Säure, Sättigen der gebildeten Schwefelsäure, Mengen mit schwarzem Flufs und Reduciren in Wasserstoffgas. (Angegeben von Duflos und Hirsch, bestätigt von Otto.)

10) Reduction mit Cyankalium und Soda, (Haidlen und Fresenius).

Endlich kann man

11) Die nach Duflos und Hirsch durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Arsensäure, oder das nach Berzelius durch Verpuffen mit Salpeter erhaltene arsensaure Kali, oder das nach Liebig durch Lösen des Schwefelarsens in Kalilauge und Behandeln der Lösung mit Silber- oder Kupferoxyd erhaltene arsenigsaure oder arsensaure Kali im Marsh'schen Apparate behandeln und auf diese Weise in einen Arsenspiegel überführen. —

Wie schwierig es ist, bei einer so grofsen Anzahl von Methoden diejenige herauszufinden, welche unserm Zwecke am meisten entspricht, ersieht der Unbefangene auf den ersten Blick. Wir suspendiren daher unser Urtheil noch, indem es leichter seyn wird, zur Entscheidung zu gelangen, wenn wir die nächste Einzelfrage und ihre Anforderungen noch hinzunehmen.

Vierte Einzelfrage.

Wie überzeugt man sich am besten, dafs das, was man für metallisches Arsen hält, wirklich solches ist?

Zu der Ueberzeugung, dafs ein Metallspiegel, den man für einen Arsenspiegel hält, wirklich ein solcher ist und nicht von einem andern Metall, oder von irgend einer andern Substanz herrührt, kann man je nach den Umständen, unter welchen der fragliche Spiegel erhalten worden ist, entweder durch blofse Reflexion oder aber durch weitere mit dem Metallspiegel anzustellende Versuche gelangen. — Das erste und sicherste wird der Fall seyn, wenn der Spiegel sich durch seine physikalischen

Eigenschaften ohne Widerrede als *Metallspiegel* manifestirt und wenn er unter Umständen dargestellt ist, die es schlechterdings unmöglich machen, daß er von einem andern Metalle herrührt — weitere Versuche hingegen werden nöthig seyn, wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist.

Von den oben angeführten Reductionsmethoden können die folgenden zu Verwechslung mit andern Metallen niemals Veranlassung geben, sobald die Vorsicht gebraucht wurde, den aus der sauern Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit Ammoniak zu digeriren und die von dem darin etwa unlöslichen Rückstände abfiltrirte Flüssigkeit zur weitem Untersuchung zu verwenden:

1) Reduction des durch *Kalkwasser* erhaltenen Niederschlages mit Kohle.

2) Reduction des Schwefelarsens mit kohlehaltigem, kaustischem oder oxalsaurem Kalk, mit oxalsaurem Kali und kohlen-saurem Kalk, mit kohlehaltiger Soda oder schwarzem Fluß, mit Silberpulver oder silberhaltiger Soda und mit Cyankalium und Soda.

3) Reduction der durch Rösten erhaltenen arsenigen Säure mit Kohle.

Bei allen denjenigen Methoden hingegen, bei welchen Wasserstoffgas im Spiele ist, kann man Spiegel erhalten, die möglicherweise von Antimon herrühren.

Man könnte aus dem Gesagten entnehmen wollen, daß die Methoden der Reduction mit Wasserstoff demnach den andern nachstehen müßten. Dem ist aber in vielen Fällen nicht so, und zwar verdienen die erstern namentlich dann den Vorzug, wenn man mit sehr kleinen Mengen von Schwefelarsen zu operiren hat.

Die Ursachen nämlich, welche es verhindern, daß Arsen-spiegel vollkommen schön und deutlich werden, sind insbesondere: Anwesenheit von Wasser in der zu erhitzenden Substanz,

Gegenwart von organischer Materie, Gegenwart von atmosphärischer Luft. Außerdem können Arsenspiegel aus Schwefelarsen dadurch weniger deutlich werden, daßs mit dem Arsendampf Schwefelarsen verflüchtigt wird.

Die Gegenwart von Wasser verhindert es, daßs sich die Arsentheilchen zu einem glänzenden, fest anliegenden Spiegel vereinigen. Die Gegenwart von organischer Materie hat außer diesem noch den Nachtheil, daßs die Röhre von den brenzlichen Producten kohlig und braun wird. Die Anwesenheit von Luft macht, daßs ein Theil des Arsens sich in arsenige Säure verwandelt, welche dem metallischen Arsen als Unterlage dient und dasselbe nicht glänzend erscheinen läßt. Die in den Reductionsröhren enthaltene Luft ist die Ursache, daßs man bei sehr kleinen Mengen von Arsenverbindungen oft gar keine Spiegel erhält.

Diese Ursachen treten, mit Ausnahme der zweiten, welche unter allen Umständen vermieden werden mußs, weniger stark hervor, wenn man mit größern Mengen von Substanz operirt, bei Reduction kleinerer Quantitäten hingegen können sie das Gelingen der Versuche in hohem Grade beeinträchtigen.

Die genannten Fehlerquellen nun werden ausgeschlossen, wenn man in einem Strom von Wasserstoffgas operirt, woraus es sich leicht ergibt warum die Reductionsmethoden, welche Wasserstoff zu Hülfe nehmen, bei Reduction von kleinen Mengen unbedingt den Vorzug erhielten und durch keine der übrigen Methoden gänzlich ersetzt werden konnten.

Gelänge es, die Vorzüge der Methoden, bei welchen Wasserstoff eine Rolle spielt, auf eine andere in der Art zu übertragen, daßs ihre Vortheile beibehalten, ihre Nachtheile aber (die Möglichkeit einer Verwechslung des Arsens mit Antimon) ausgeschlossen würden, so ergibt es sich von selbst, daßs allen und jeden Anforderungen Genüge geleistet wäre, welche man überhaupt an eine Reductionsmethode stellen kann.

Diese bedingte Uebertragung dürfte uns in der That gelungen seyn; unsere Methode ist die folgende:

Man mengt das zu reducirende, von organischen Substanzen freie, pulverförmige, trockne Schwefelarsen mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode dargestellt) bestehenden Gemenges, und erhitzt diese Mischung in einer ausgezogenen Glasröhre in einem ganz langsamen Strom von trockenem kohlensaurem Gas.

Alle bei den Wasserstoffmethoden angegebenen Vortheile werden hierdurch vollständig erreicht, man erhält ohne Möglichkeit einer Verwechslung Spiegel von wunderbarer Reinheit. Alles Nähere siehe unten.

Um uns davon zu überzeugen, bis zu welchen Quantitäten von Schwefelarsen herab man auf diese Weise noch deutliche Metallspiegel zu erhalten vermöchte, stellten wir eine Reihe von Versuchen an, deren Endresultat das war, dafs man aus $\frac{1}{264}$ Gran = $\frac{1}{4}$ Milligramm und selbst aus kleineren Quantitäten noch vollkommen deutliche Spiegel erhält und zwar, wenn man auf die unten anzugebende Art verfährt, mit vollkommenster Sicherheit und ohne irgend eine Ausnahme. Eine Verwechslung des Arsenspiegels mit einem Antimonspiegel ist, wenn man nach dieser Methode verfährt, absolut unmöglich, denn Schwefelantimon liefert unter den genannten Umständen schlechterdings keinen Metallspiegel. Bei dieser Operation wird alles Arsen reducirt und verflüchtigt, der Rückstand enthält Schwefelcyankalium und cyansaures Kali, aber, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wurde, keine Spur Arsen mehr.

Es ist nicht in Zweifel zu ziehen, dafs auch die Empfindlichkeit von andern Reductionsmethoden des Schwefelarsens sich steigern läfst, wenn man sie nach unserer Weise in einem langsamen Strome von Kohlensäure vornimmt, wir glauben aber nicht, dafs eine derselben mit der angeführten in Bezug auf die Leich-

tigkeit und Vollständigkeit der Reduction, und in Betracht der Reinlichkeit, welche dabei beobachtet werden kann, zu concurriren im Stande ist.

Als unerläßliche Bedingung dieser Methode, so wie jeder, die eine directe Abscheidung metallischen Arsens aus einer Arsenverbindung bezweckt, haben wir angeführt, daß das Schwefelarsen vollkommen frei seyn müsse von organischen Materien. Das Verfahren, wodurch man diesen Zweck erreicht, werden wir sogleich, bei dem Gang der Analyse beschreiben, zuvor aber wollen wir noch einige Versuche besprechen, welche sich auf die erwähnte Reductionsweise beziehen und welche sowohl zum Verständniß des Vorgangs dabei, als auch überhaupt nicht ohne Interesse sind.

Erhitzt man metallisches Arsen in einer langen Glasröhre und leitet einen langsamen Strom von kohlensaurem Gas darüber, so erhält man hinter der erhitzten Stelle einen Metallspiegel, während gleichzeitig aus dem offenen Ende der Röhre eine bedeutende Menge Arsen in Dämpfen entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Erhitzt man die Röhre noch an einer weiter nach vorn gelegenen Stelle, so wird man finden, daß sich hinter derselben ebenfalls ein Metallspiegel absetzt, und erhitzt man stark und ist der Strom des Gases langsam, so gelingt es leicht, auf diese Weise beinahe alles Arsen in der Röhre metallisch niederzuschlagen. Man verdichtet demnach Arsendampf, oder in dem Gas suspendirte Arsentheilchen, denn in einer dieser beiden Formen ist ja das Arsen jedenfalls in der Röhre enthalten, durch Erhitzen.

Diese Thatsache, welche beim ersten Anblick unwahrscheinlich dünkt, findet in Folgendem ihre Erklärung. Bei dem Erhitzen verdampft das Arsen; der durch die Hitze expandirte Dampf kommt mit der kalten Glasröhre in Berührung, ein Theil desselben schlägt sich an dieselbe nieder, ein anderer Theil kühlt sich in dem Gasstrom ab und die verdichteten Arsentheil-

chen werden, in demselben suspendirt, fortgeführt, behalten aber immer noch diejenige Temperatur, welche eine Oxydation derselben an der Luft bedingt, daher der Knoblauchgeruch beim Austreten des Gases aus der Röhre. Erhitzt man aber einen Theil der Röhre, durch welche das mit Arsenheilchen beladene Gas streicht, so werden dieselben an dieser Stelle wiederum in expandirten Arsendampf verwandelt und die obige Erscheinung, die Entstehung eines Metallspiegels, muß demnach natürlicherweise wiederum eintreten.

Auf dieser und auf keiner andern Ursache beruhen auch alle Erscheinungen, welche man beim Erhitzen von metallischem Arsen oder von einem Gemenge von Schwefelarsen mit Soda in Wasserstoffgas beobachtet hat. Bei derartigem Zusammentreffen bildet sich niemals Arsenwasserstoff, obgleich es dem Verhalten des Gases nach so zu seyn scheint, denn man erhält ja sowohl durch Erhitzen der Röhre in derselben, als durch Abkühlen des entzündeten Gases durch eine Porzellanschale, auf dieser, Metallspiegel. Arsen und Wasserstoff vereinigen sich einzig und allein in statu nascenti mit einander zu Arsenwasserstoff.

Wir haben uns von diesem Factum überzeugt, indem wir Arsen und indem wir ferner Gemenge von Schwefelarsen mit Soda in einer Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzen, das entweichende Gas durch zwei Wasser enthaltende Waschapparate und zuletzt durch eine lange, zum Theil mit befeuchteter, zum Theil mit trockener Baumwolle gefüllte Glasröhre leiteten. Das aus letzterer austretende Gas enthielt keine Spur von Arsen mehr, das heißt, es setzte weder beim Erhitzen der Röhre, aus der es entwich, noch beim Abkühlen der Flamme Arsen ab. Alles mitgerissen gewesene Arsen fand sich in den Waschgläsern, oder der mit Baumwolle gefüllten Röhre.

Erhitzt man metallisches Antimon in Kohlensäure oder in Wasserstoffgas, so treten dieselben Erscheinungen ein wie bei Arsen, mit dem Unterschied, daß in Betracht der geringern

Flüchtigkeit desselben, die Hitze und der Gasstrom stärker seyn müssen, letzterer namentlich dann, wenn man an einem zweiten erhitzten Theile der Röhre noch einen deutlichen Spiegel erhalten will. Diese Erscheinung ist ganz natürlich, denn Antimon, welches für sich nur in der Weifsglühhitze flüchtig ist, verdampft ja ziemlich leicht in einem Gasstrom. Erhitzt man Gemenge von Schwefelantimon mit Soda und Cyankalium in Wasserstoffgas, so erhält man Metallspiegel; das Wasserstoffgas bewirkt die Reduction früher als das Cyankalium, ein Theil des Antimons verdampft in seinem Strom. Erhitzt man aber solche Gemenge in einem Strom von kohlensaurem Gas, so erhält man, gleichgültig, ob der Gasstrom langsam oder schnell, ob die Hitze stark oder gelind ist, niennals einen Metallspiegel. Die Reduction erfolgt nämlich in diesem Falle ja lediglich durch das Cyankalium und zwar erst beim Schmelzen der Masse. Jedes reducirte Antimontheilchen ist sonach von einer schmelzenden Schlacke umgeben, welche den Contact mit dem Gas nicht gestattet und somit dessen Verflüchtigung ganz und gar verhindert. Diese letztere Thatsache erklärt es, warum man bei Reduction von Schwefelarsen nach unserer Weise keines weitem Beweises bedarf, dafs der erhaltene Metallspiegel wirklich ein Arsenspiegel ist. Mengt man Schwefelantimon und Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda, und erhitzt in einem Kohlensäurestrom, so erhält man das Arsen als Spiegel, das Antimon im Rückstand, wovon wir uns durch directe Versuche überzeugten. —

Fünfte Einzelfrage:

In wie weit ist eine quantitative Bestimmung des Arsens möglich, und welches ist die beste Methode zu ihrer Ausföhrung?

Es könnte unnöthig erscheinen, eine quantitative Bestimmung des Arsens zu verlangen, wenn es sich darum handelt, den Thatbestand einer Vergiftung nachzuweisen oder zu widerlegen; man könnte glauben, ein Auffinden des Arsens sey hinlänglich, das erstere, ein Darthun seiner Abwesenheit, das Letztere festzu-

setzen. Nichtsdestoweniger halten wir eine, wenn auch nur annähernde quantitative Bestimmung für wesentlich nothwendig, indem hierdurch dem Richterspruch eine wichtige Stütze geboten wird. Spuren von Arsen könnten ja vielleicht auch zufällig, ohne absichtlich geschehene Vergiftung, einmal gefunden werden; Grane, Scrupel oder Drachmen hingegen weit weniger leicht.

Die bisherigen, sich auf die Arsenermittlung beziehenden Methoden beschäftigten sich nicht oder nur nebenbei mit der quantitativen Bestimmung des Arsens; wir sind daher der Mühe überhoben, dieselben in dieser Beziehung zu besprechen. Auch vermeiden wir es, die Methode, durch welche man den angeführten Zweck am sichersten erreicht, hier auseinander zu setzen, indem wir bei der Beschreibung unseres Verfahrens im Zusammenhange, zu welcher wir jetzt übergehen wollen, sogleich darauf zurückkommen.

III.

Gang der Untersuchung.

A. Entfärbung und Auflösung.

Man nimmt von den zu untersuchenden Substanzen, nachdem man sie, im Falle es zusammenhängende Stücke sind, auf passende Art zerkleinert und nachdem man sie ferner unter allen Umständen sorgfältig gemengt hat, zwei Drittheile und bringt sie in eine geräumige Porzellanschale. Den Rest hebt man für unvorhergesehene Fälle in einem wohlverschlossenen Gefäße auf.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen zwei Drittheilen fügt man so viel reine concentrirte Salzsäure, (wir setzen voraus, daß alle Reagentien vor ihrer Anwendung nach bekannten Methoden geprüft, und nur durchaus arsenfreie Präparate zur Untersuchung verwendet werden) daß ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trockenen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas größer ist und ferner so viel Wasser,

dafs das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbad erhitzt und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chloresaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme zu der heifsen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals etwa 2 Drachmen chloresauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann aus dem Wasserbad. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weifses Filter, läfst die Flüssigkeit völlig ablaufen, wäscht den Rückstand mit heifsem Wasser aus, bis das letzt abfließende nicht mehr sauer reagirt und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrate. Die gesammte Flüssigkeit engt man nunmehr im Wasserbad bis auf ein Gewicht von etwa 1 Pfd. ein (wobei die hellgelbe Farbe derselben meist bräunlich wird), fügt zu der rückständigen, noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, bis der Geruch der letztern merklich hervortritt und erhitzt alsdann nochmals etwa eine Stunde lang, bis der Ueberschufs der schwefligen Säure wieder vollständig verjagt ist.

B. Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen.

Die nach A erhaltene, etwa noch einmal so viel als die angewendete Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in ein Becherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffs hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammoniak ab, vereinigt die erhaltene ammoniakalische Lösung mit der Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mäßsig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist.

Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu großen Filter gesammelt und ausgewaschen.

C. Reinigung des rohen Schwefelarsens.

Den in B erhaltenen Niederschlag, welcher außer organischen Materien alles vorhanden gewesene Arsen als Schwefelarsen enthält, und in dem möglichenfalls auch noch andere Schwefelmetalle zugegen seyn können, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist und verdampft alsdann im Wasserbad zur Trockne. Zu dem Rückstand setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmäßiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 — 3 Stunden im Wasserbad, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur gelinder Hitze (150° C.) im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Den Rückstand behandelt man mit 10 — 20 Theilen destillirten Wassers im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heißem, destillirtem Wasser aus, bis die letztkommenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrat.

D. Gewichtsbestimmung des Schwefelarsens.

Die in C erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure vermischt und alsdann genau nach der in B angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man, nachdem die darüber stehende Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff gänzlich verloren hat, auf einem möglichst kleinen Filter ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergießt ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak so lange aus, als noch etwas aufgenommen wird, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschäl-

chen im Wasserbad, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, daß der Rückstand nur aus Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,803 arsenige Säure, oder 0,609 Arsen in Rechnung gebracht. Ist auf dem Filter ein in Ammoniak unlöslicher Rückstand geblieben, so ist derselbe auf Blei, Wismuth, Kupfer u. s. w. zu untersuchen. Blei, Zinn und Quecksilber können außerdem noch in dem in C erhaltenen kohligen Rückstand seyn, daher auch dieser näher untersucht werden muß.

E. Reduction des Schwefelarsens.

Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, den Schlußstein des ganzen Beweises, muß die größte Sorgfalt verwendet werden. Man bedient sich zur Reduction des in Fig. 1. abgebildeten Apparates.

A ist eine geräumige Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und größeren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom gibt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre a bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre (b) das Gas in den Kolben B, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre c führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre C, welche in Figur 2 in nicht völlig halber Gröfse abgebildet ist. Sie muß aus schwer schmelzbarem Glase bestehen.

Wenn der Apparat zugerüstet ist, tarirt man das Schälchen mit dem Schwefelarsen (siehe D) wiederum, nimmt etwa den dritten Theil seines Inhalts auf ein Uhrglas heraus und bestimmt das Gewicht des herausgenommenen Theils durch Zurückwägen. Das Schälchen mit den zwei übrigen Drittheilen wird einstweilen sorgfältig aufbewahrt. Den herausgenommenen, zur Reduction

bestimmten Antheil reibt man in einem im Wasserbade zuvor erwärmten Reibschälchen (am besten von Achat) mit etwa zwölf Theilen eines aus drei Theilen trockenem kohlensauren Natron und einem Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode bereitet) bestehenden Gemenges zusammen, bringt das innig gemischte Pulver (um keinen Verlust zu erleiden, über einem Bogen Glanzpapier) auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis f ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle a f der Reductionsröhre zu liegen, ohne dafs sie sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Der Papierstreifen wird mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dafs das Gemenge unberührt liegen bleibt.

Die auf diese Weise gefüllte Röhre steckt man nunmehr mittelst des Korkes e an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiefsen von Salzsäure in die Trichterröhre einen mässigen Strom von Kohlensäure, und trocknet das Gemenge aufs sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer kleinen Spirituslampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dafs die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Sekunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil b durch eine Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten starken Weingeistlampe das Gemenge von a nach f fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist.

Das reducirte Arsen schlägt sich bei c als Spiegel nieder, während ein äufserst kleiner Theil bei d entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen b langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich in dem weiten Theil der Röhre angelegt haben kann, nach c. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel, durch Erhitzen

von d nach c hin, zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen erhält. Die Röhre wird nun bei f abgeschnitten, verstopft, versiegelt und den Acten beigelegt. Der Rest des in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsens, von dem ein Drittheil zur Reduction gedient hat, wird ebenfalls in einem versiegelten Glasröhrchen den Acten beigegeben. Im Falle bei der Reduction durch irgend ein Unglück die Substanz verloren ginge, müßte ein zweites Drittheil des Rückstandes dazu verwendet und in diesem Falle nur das letzte in unveränderter Form beigelegt werden.

Wären bei dem Schwefelarsen Schwefelzinn oder Schwefelantimon gewesen, so blieben die Metalle derselben beim Auflösen des in der Reductionsröhre befindlichen Rückstandes in regulinischer Form zurück (Antimon fände sich auch in der Lösung). Sie müßten nach bekannten Methoden bestimmt werden. Ihr Gewicht würde alsdann auf die ganze Menge des im Schälchen erhaltenen Rückstandes berechnet und das Gewicht der ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen von dem Gesamtgewicht des Rückstandes abgezogen werden. Der Rest wäre die Menge des dem vorhandenen Arsen entsprechenden Schwefelarsens.

Untersuchung einer Art Gährung, hervorgebracht in Kartoffelkleyen; von E. A. Scharling.

Es ist bekannt, daß man in der letzten Zeit bei der Gährung verschiedener amylohaltiger und zuckerhaltiger Körper eine Bildung von Buttersäure bemerkt hat. Als ein nicht uninteressanter Beitrag zu diesen Erfahrungen hoffe ich, daß Folgendes dienen kann. — Der Bäcker Steenberg in Borås in Schweden hatte bemerkt, daß, wenn man die Kartoffelkleyen in feuchtem