ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
27. Band, 20. Heft.  
~~~~~

A. Originalmitteilungen.

**Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Darmstadt.**

Beiträge zur forensisch-chemischen Analyse.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

1. Über den Nachweis des Arsens mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.

Nachdem von Flückiger¹ die Empfindlichkeitsgrenzen verschiedener Arsenreaktionen besprochen und mit einander verglichen worden waren und von ihm der Vorschlag gemacht worden, zu Gunsten der Gutzeit'schen Methode das Marsh'sche Verfahren zu verlassen, schien mir eine weitere Aufnahme des obigen Themas geeignet. Denn einerseits gibt auch Dragendorff² an, daß „sehr geringe Spuren von Arsen“ noch zum Nachweise gelangen können, wenn man das aus dem Marsh'schen Apparate austretende Gas gegen ein mit einer Lösung von Silbersulfat benetztes Stück schwedischen Filtrierpapiers treten läßt oder in eine Lösung von Silbersulfat leitet. Andererseits aber glaube ich, daß man mit Unrecht gerade den empfindlichsten Methoden des Nachweises des Arsens wegen ihrer großen Empfindlichkeit einen Vorwurf häufig machte. Die große Verbreitung des Arsens in den verschiedensten Präparaten verlangt nach Theorie und Praxis, in dem gegebenen Falle die empfindlichsten Methoden zu benutzen und sie nach Möglichkeit mit den minder empfindlichen, einzig charakteristischen zu verknüpfen. Die empfindlichsten Methoden dienen zunächst dazu, sämtliche zur Verwendung kommenden Chemikalien auf ihre Reinheit zu prüfen, dann im fraglichen Untersuchungsobjekte vorhandenes Arsen auch in der kleinsten Spur

¹ Archiv d. Pharm. 1889, p. 1.

² Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, 1888.

erkennen zu lassen, während durch die Kombination mit minder empfindlichen Methoden ein wesentlicher Beitrag zur Entscheidung der Frage erzielt werden kann, ob aufgefundenes Arsen einen sozusagen giftigen oder nicht giftigen Bestandteil des Objektes ausmachte. In dieser Hinsicht hat jede empfindlichste Arsenreaktion ihre praktische Bedeutung, indem sie durch den Vergleich eine annähernde Arsenbestimmung gestattet. — Solche Idee veranlasste die folgende Untersuchung.

Wenn auch bei der gewöhnlichen qualitativen Analyse es für den Chemiker ganz gleichgiltig sein kann, ob das Arsen in dieser oder jener Verbindungsform endgiltig aufgefunden wird, wenn die betreffende Verbindungsform nur maßgebend ist, so ist die Isolierung des metallischen Arsens bei der forensisch-chemischen Analyse doch das Hauptziel, wie ja auch wohl allgemein man der Ansicht ist, daß bei forensisch-chemischen Untersuchungen die Isolierung des metallischen Komponenten eines anorganischen Giftes nach Möglichkeit angestrebt werden soll. Die heute für die Ausscheidung des metallischen Arsens bevorzugten Methoden sind die von Marsh-Otto und von Fresenius und Babo. Bei der ersteren Methode können alle Arsensauerstoffverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten der Prüfung unterworfen werden; bei der Methode von Fresenius und Babo, bei welcher auch Schwefelverbindungen geeignet sind, ist es vor allem Hauptbedingung, daß, wie auch Flückiger bemerkt, die Arsenverbindung bereits in greifbarer Form vorliegt. Aus diesem Grunde wird auch in der Mehrzahl der Fälle die Marsh'sche Methode anwendbar sein und ihr allein eine Empfindlichkeit zuzuschreiben sein, wenn die Bedingung der Methode von Fresenius und Babo nicht erfüllt ist. Bertücksichtigt man endlich, daß auch in dem Marsh'schen Apparate Anteile des als Arsenwasserstoff entwickelten Arsens der Beobachtung entgehen können (ein Teil des Arsens bleibt beim Zink stets zurück), wenn die Gasentwicklung zu energisch ist oder die Arsenmenge zu klein oder zu groß, so wird es ratsam, eine Verbesserung des Marshschen Apparates zu versuchen, bei welcher bezweckt wird, entweder das Gas über eine größere erhitzte Oberfläche zu leiten, oder in dem Apparate das Arsen zu konzentrieren, oder in der Weise zu verfahren, wie dieses unten bei dem von mir erdachten Apparate beschrieben ist.

Durch glühenden, reinen, langfaserigen Asbest wurde versucht, eine größere auf das Gas wirkende erhitzte Oberfläche zu bieten. Die Metalle Kupfer und Platin dienten versuchsweise dazu, das Arsen zu konzentrieren.

Bei Anwendung des Asbest, welcher in die Reduktionsröhre bis vor die Verengung geschoben wurde, zeigte sich, daß auch bei stürmischer Entwicklung oder reichlichen Mengen von Arsen ein Teil des Arsenwasserstoffs entwich; bei langsamer Gasentwicklung hatte die Zugabe von Asbest keinen Wert; denn die Zersetzung des Arsenwasserstoffs ist auch ohne denselben eine vollständige. Für diese Versuche, sowie für alle folgenden, diente eine Arsenigsäurelösung, von welcher 2 ccm $\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure entsprachen. 0,0241 g arsenige Säure wurden zu 241 ccm Flüssigkeit gelöst und von dieser Lösung wurden 50 ccm wieder auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt. Letztere Lösung war die erwähnte.

Bei Anwendung eines vollständig blanken, zu einer Spirale gerollten Stückes Kupferblech, welches in der Reduktionsröhre vor der Verengung zum Glühen erhitzt war, sowie bei Anwendung eines aufgerollten Stückes Platinblech zeigte sich nichts besonderes. Durch den aus $\frac{1}{100}$ mg arsenige Säure entwickelten Wasserstoff wurde wohl das Kupferblech etwas angegriffen, aber dieser matte Schein konnte einen bestimmten Ausspruch nicht rechtfertigen. An dem in gleicher Weise benutzten Platinblech war überhaupt nichts zu beobachten.

Die Benutzung des Kupfers und Platins ist aber keineswegs neu. Zu ähnlichem Zwecke hatte sich schon Berzelius des Kupfers¹ und Draper des Platins² bedient. Berzelius ließ das Arsenwasserstoffgasgemisch über eine Schicht durch Wasserstoff reduziertes Kupfer in der Glühhitze streichen. Das das Kupfer enthaltende Rohr war gewogen. Darum ergab sich aus der Gewichtszunahme nach Beendigung der Operation und nach dem Erkalten die Menge des vorhandenen Arsens. — Draper schob in die Reduktionsröhre ein etwa 2 Zoll langes, aus 10 bis 12 Drähten bestehendes Platinbündel, welches erhitzt wurde. Das mit Arsen nachher beladene Platindrahtbündel sollte dann in einer Glasröhre im Sauerstoffstrome erhitzt werden, wobei die entstehende arsenige Säure sich teils an den Wandungen der Röhre absetzte, teils in einem Gefäße mit Wasser zurückgehalten wurde.

Versprochen auch von vornherein die Anwendungen des Kupfers und des Platins als alleinige Mittel geringeren praktischen Wert, als die Anwendung des Asbest, weil sich nachträglich eine weitere umständliche

¹ Rose, Handbuch der analyt. Chemie 1851, p. 401, und Berzelius-Wöhler, Lehrbuch der Chemie, Bd. 10, p. 203.

² Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 11, p. 434.

Sonderung des Arsens von dem zweiten Metall nicht umgehen ließ, so scheint es mir nach meinen Beobachtungen doch, daß namentlich das Kupfer geeignet ist, auf ihm das Arsen noch abzulagern, welches übrig bleibt, nachdem die sonst beliebten Reaktionen (Arsenbeschlag, Arsen-spiegel, Silberausscheidung) ausgeführt sind, wenn eine andere quantitative Ausscheidung nicht gut möglich ist. Auch ist ein solcher Beschlag neben einem Arsenbeschlag von der Benutzung des Marsh'schen Apparates recht gut als Dokument geeignet. Aus allem geht aber hervor, daß Asbest, Platin und Kupfer zur Modifikation des Marsh'schen Apparates weiter nicht geeignet waren.

a

b

Die Beobachtungen von Flückiger (l. c.) und die Erfahrung, daß in weit kürzerer Zeit nach der Gutzeit'schen Methode das Arsen aufgefunden werden kann, und alle erwähnten Überlegungen führten darauf zur Konstruktion obigen Apparates, in welchem man die kleinsten Mengen von Arsen noch auffinden kann und bei dem alles diesbezügliche verwertet worden ist. Wegen seines Vorzuges habe ich denselben auch in einem kleinen Werke beschrieben, welches ich als „Elemente der forensisch-chemischen Analyse“ verfaßt habe und welches in kurzer Zeit in dem Verlage von Leopold Vofs in Hamburg erscheinen wird. Der Apparat ist eine Kombination des Marsh'schen Apparates mit der Gutzeit'schen Methode, welche letztere zur Kontrollierung des ganzen Reaktionsverlaufes bestimmt ist.

In üblicher Weise verfertigt man sich eine mit ein oder zwei Verengerungen versehene Reduktionsröhre von bekannter Weite in gezeichneter Form a und gleichzeitig eine andere Röhre b mit Ausströmungsspitze.

Die Röhre b wird mit Glaswolle gefüllt, in der schichtenweise gepulvertes salpetersaures Silber verteilt ist. Darauf wird Röhre a mit Röhre b durch einen Gummischlauch verbunden.

Läßt man durch diese Röhre nun den aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff gehen, so wird das Silbernitrat bei Gegenwart von Arsen gelb:

der Theil a wird aber nicht erhitzt. Ist das Zink und die Schwefelsäure arsenfrei, so gibt man in den Entwicklungskolben etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit und beobachtet das Silbernitrat weiter. Eine Gelbfärbung zeigt Arsen an. Sobald die Arsenreaktion eingetreten ist, wird, wie bei dem Marsh'schen Verfahren, der Theil a erhitzt. So muß denn alles Arsen fixiert werden entweder als metallisches Arsen allein in dem Theil a oder, wenn die Bedingung nicht so günstig war, gleichzeitig als Silberverbindung in dem Theil b. Für die Operationen mit dem Röhrentheil a gilt nun alles dasjenige, was sich von dem Marsh'schen Verfahren überhaupt sagen läßt; wenn man aber Spiegel auf Porzellan bereiten oder sogar das Gas in Silberlösung einleiten will, so vertauscht man, während a noch erhitzt bleibt, den Theil b mit einem gleichen, jedoch nicht mit Silbernitrat beschickten Röhrenstück und verfährt wieder in der gleichen Weise wie sonst ursprünglich.

Es ist klar, daß bei obiger Modifikation eine große Zeitersparnis erzielt ist. Während nach Otto¹ mindestens eine Stunde lang das Wasserstoffgas durch die glühende Röhre hindurchgehen soll, wenn man Zink und Schwefelsäure auf seine Reinheit prüft, ist man meist in wenigen Minuten durch die Silberreaktion orientiert. Auch Flückiger bestätigt dieses² durch seine nur in der Ausführung von der obigen verschiedene Methode. Es ist ferner klar, daß beim Ausbleiben der Silberreaktion der Reduktionsversuch in dem Röhrentheil a überflüssig ist und daß alles dasjenige zu beobachten ist, was Flückiger als Ergebnisse seiner Beobachtung zusammengestellt hat.³ Da nur mit festen Substanzen operiert wird, zeichnet sich die Modifikation durch die Sauberkeit der Ausführungen aus, die bei Anwendung von Fließpapier gänzlich fehlt; auch ist das Reaktionsprodukt direkt in einem

¹ Anleitung zur Ausmittelung der Gifte 1884, p. 171.

² l. c. p. 12.

³ l. c. p. 29.

geeigneten leicht aufzubewahrenden Gefäße gesammelt, um nach Belieben jederzeit wieder verwertet werden zu können.

Für den systematischen Gang bei der Auffindung der Metallgifte gibt Otto's viel benutztes Werk an, daß die Elemente Arsen, Antimon und Zinn durch Verschmelzen ihrer mit Salpetersäure oxydierten Sulfide mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium und durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser etc. getrennt werden sollen. Die Annahme ist dabei, daß neben Arsen kein Antimon in die wässrige Lösung übergehe. Indes auch für den Fall läßt Otto das Gas noch eine neben Chlorcalcium Natronkalk enthaltende Röhre passieren, um etwa gebildetes Antimonwasserstoffgas zu zerstören. Aus solcher Vorsichtsmaßregel folgt, daß das Gasgemisch aus Zink und Schwefelsäure auf Zusatz der wässrigen und durch Schwefelsäure eingedampften Lösung der Schmelze der Sulfide nicht unmittelbar auf das Silbernitrat einwirken darf. Auch hier ist eine Natronkalk-Chlorcalciumröhre unumgänglich notwendig, wenn alle Vorsichtsmaßregeln beachtet werden sollen. Flückiger gibt dieses zwar nicht an, jedoch ist zu berücksichtigen, daß Flückiger überhaupt nicht von der obigen Trennung spricht und daß darum auch bei Flückiger's Vorschlag in der forensisch-chemischen Analyse das Einschalten einer Natronkalkschicht unumgänglich notwendig ist. Denn auch Antimonwasserstoff¹ gibt mit Silbernitrat eine gelbe Verbindung, die zu Täuschungen führen könnte.

Ob in Wirklichkeit beim Auslaugen der Arsen- und Antimon-schmelze kein Antimon gelöst wird, wurde durch das im folgenden Abschnitt angegebene Verfahren zu ermitteln gesucht.

Mit Hilfe des beschriebenen Apparates konnte $\frac{1}{1000}$ mg arsenige Säure mit Deutlichkeit nachgewiesen werden, denn als 2 ccm Arsenlösung, welche, wie angegeben, $\frac{1}{100}$ mg As_2O_3 gelöst enthielten, auf 20 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt wurden und von dieser Lösung 2 ccm in den Entwicklungskolben gebracht waren, zeigte sich die Silberreaktion nach wenigen Minuten. 2 ccm der verdünnten Arsenigsäurelösung entsprechen aber $\frac{1}{1000}$ mg As_2O_3 .

2. Über den Nachweis des Antimons.

Die große Verbreitung der Kenntnisse von der giftigen Wirkung der Arsenverbindungen und die große Verbreitung der Arsenverbindungen in

¹ Archiv d. Pharm. 1884, p. 1 bis 20; Berl. Ber. 17, Ref. 85.

der Natur waren der Grund für die erhebliche Erweiterung der Litteratur über den chemischen Nachweis des Arsens. Bei allen Studien ging man von dem Gedanken aus, das Arsen in unbedingt reinem Zustande als solches oder in einer Verbindungsform zu erhalten, wo jede Täuschung durch das in manchen Reaktionen übereinstimmende Antimon ausgeschlossen blieb. Die sozusagen positiven Eigenschaften des Arsens und seiner Verbindungen blieben maßgebend. Die Flüchtigkeit des Arsens, die arsenlösenden Eigenschaften gewisser Reagentien, die Löslichkeit des arsensauren Natriums, die Beständigkeit des Arsenwasserstoffs beim Leiten über Ätzkali u. s. w. waren die Unterscheidungsmerkmale, die man zur Trennung und zur Erkennung des Arsens und des Antimons heranzog. Bei ihnen allen treten die Eigenschaften des Arsens hauptsächlich in den Vordergrund, weswegen der Arsennachweis bei Gegenwart von Antimon erleichtert ist. Für den Fall jedoch, daß es sich um den Nachweis kleiner Mengen von Antimon handelt, lassen sie sich auch durch den negativen Ausfall der Reaktion zum Antimonnachweis benutzen, wenn in geschickter Weise mehrere solcher Reaktionen mit einander kombiniert sind, während für den Fall, daß kleine Mengen von Antimon neben (auch reichlichen Mengen von) Arsen aufgefunden werden sollen, sie zum Teil nicht benutzbar sind. Nur die von Fresenius studierte Antimonreaktion mit metallischem Zink auf dem Platinblech führt am raschesten zum Ziele. Fresenius¹ fand, daß in 2 ccm Flüssigkeit, welche ca. 0,0001 g Antimon neben 0,01 g Arsen enthielt, auf dem Platin nach 15 bis 20 Minuten sich das Antimon durch den braunschwarzen Anflug auf dem Platinblech zu erkennen gab. In Anbetracht der geringen Auswahl unter den Antimonreaktionen ist es darum auffallend, daß man für den forensischen Nachweis des Antimons noch nicht die sonst in der qualitativen Analyse übliche Methode mit Jodkalium zu Hilfe nahm, die darauf beruht, daß Antimonsäure aus Jodkalium Jod ausscheidet. In den beiden Werken von Otto und Dragendorff findet sich hierüber nichts erwähnt.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Antimonsäure, z. B. die Weinsäure enthaltende des als Reagens benutzten antimonsauren Kaliums, mit Stärkekleister und Jodkalium, so bildet sich je nach der Menge der Antimonsäure sofort oder nach kurzer Zeit blaue Jodstärke:

An Stelle der Salzsäure läßt sich auch die Schwefelsäure benutzen.

¹ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, p. 447.

So einfach und so empfindlich diese Reaktion ist, so knüpfen sich an die Möglichkeit ihrer Ausführung doch eine Reihe von Erörterungen, die im folgenden vor der Beschreibung der Empfindlichkeitsgrenze dargelegt werden sollen. Denn wenn in dem systematischen Gange der Auffindung der Metallgifte das Verfahren von C. Meyer eingeschlagen wird, die Sulfide nach vorheriger Oxydation mit Salpetersäure mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium zu verschmelzen, die Schmelze mit Wasser auszuziehen und so das lösliche arsensaure Natrium von dem unlöslichen antimonsauren Natrium und dem Zinnoxid zu trennen, so sind die Fragen gestellt, ob 1. der Rückstand von antimonsaurem Natrium gleich geeignet zur Prüfung mit Jodkalium ist, und 2. wie sich etwa vorhandenes Zinnoxid bei der Prüfung verhalten wird. Da die Trennung des Arsens von dem Antimon vollständig sein soll, insofern alles Arsen in Lösung geht und alles Antimon ungelöst bleibt, so kommt das Verhalten der Arsensäure, welche in saurer Lösung aus Jodkalium ebenfalls Jod ausscheidet, außer Frage, und nur das eine bleibt noch beachtenswert, daß Kupferlösungen durch Jodkalium unter Bildung von Kupferjodür und freiem Jod gefällt werden. Bei Gegenwart von Kupfer läßt sich also die Jodkaliumreaktion nicht ausführen; von der Abwesenheit des Kupfers, dessen Sulfid bekanntlich wie die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Schwefelammonium (etwas) löslich ist, muß man vorher somit überzeugt sein. Eine Täuschung durch Arsensäure kann niemals eintreten, da Arsen schon vorher in dem Marsh'schen Apparate aufgefunden werden muß.

Wie bei allen Reaktionen, welche auf die Bildung von Jodstärke hinauslaufen, Abwesenheit eines zweiten Jod ausscheidenden Körpers vorausgesetzt ist, so muß auch hier alles ausgeschlossen sein, was durch gleichartige Zersetzung die Beobachtung hindert. Hierzu gehört das neben dem Jodkalium häufig auftretende jodsaure Salz. Selbst in angesäuerter Jodkaliumlösung entsteht durch Stärkelösung nach einiger Zeit fast regelmäßig eine violette Färbung. Darum gibt entweder das augenblickliche Verhalten einer auf Antimonsäure zu prüfenden Flüssigkeit bei gleichzeitiger Gegenprobe mit demselben Jodkalium und derselben Säure oder der Unterschied in dem Verhalten des fraglichen Körpers und der Gegenprobe während einer kurzen gleichen Zeit durch den Vergleich den Ausschlag. Dieses gilt für alle derartigen Reaktionen ohne Ausnahme. Auf solche Eventualität wurde bei allen folgenden Versuchen Rücksicht genommen. — Außer dem jodsauren Kalium kommt

das salpetrigsaure Natrium in Betracht, dessen Bildung bei obigem Schmelzverfahren jedesmal stattfindet. Man sollte meinen, daß es als lösliches Salz neben dem arsensauren Natrium in Lösung übergehe. Aber bei allen Versuchen, welche ich anstellte, fand ich, daß dieses nicht zutrifft. Als 2 Teile antimonsaures Kalium mit 4 Teilen kohlen-saurem Natrium und 8 Teilen salpetersaurem Natrium verschmolzen und die Schmelze lege artis mit Wasser ausgezogen war, erhielt ich stets einen Rückstand von antimonsaurem Natrium, in dem salpetrige Säure angenommen werden durfte. Wenigstens gab der Säureauszug der Schmelze stets mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure die Blaufärbung, wenn auch das letzte ablaufende Filtrat nicht so reagierte. Ob sie hervorgerufen wurde durch Salpetersäure oder salpetrige Säure, und ob überhaupt manchmal nur oder niemals ein von solchen Säuren freier Antimonrückstand resultiert, kann hier gleichgültig sein. Ihr Vorkommen zeigt, daß neben der Jodkaliumreaktion auch die Reaktion mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt werden muß, auch dann noch, wenn zur Entfernung der Salpetersäure oder salpetrigen Säure das antimonsaure Natrium mit konzentrierter Schwefelsäure soweit erhitzt wurde, daß sich Schwefelsäure-Dämpfe verflüchtigen.

Bezüglich des Verhaltens des Zinnoxids ist zu beachten, daß Zinnchlorid aus Jodkaliumlösung kein Jod frei macht. Aber die Möglichkeit, daß beim Erhitzen der Zinnchloridlösung sich etwas Zinnchlorür bilden könnte, infolgedessen bei Gegenwart von Antimonsäure die Schärfe der Jodkaliumreaktion beeinträchtigt würde, war vorhanden. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen einer mit Salzsäure angesäuerten Zinnchloridchlorammoniumlösung war keine Reduktion zu Zinnchlorür zu bemerken. Die Probe wurde mit verdünnter Jodjodkaliumlösung, mit Quecksilberchlorid und mit Brucin ausgeführt. Letztere Reaktion ist zwar weniger empfindlich als die zweite. Für etwas reichlichere Mengen von Zinnchlorür läßt sie sich aber benutzen; auch ist sie ja ursprünglich zum Nachweis von Brucin bestimmt. Man erwärmt etwas Brucin mit wenig starker Salpetersäure bis zur Gelbfärbung und setzt dann etwas von der auf Zinnchlorür zu prüfenden Flüssigkeit zu. Eine Violett-färbung zeigt Zinnchlorür an.

Demnach sind die beiden oben angeregten Fragen erledigt.

Zur Prüfung der Reaktion auf ihre Empfindlichkeit wurden 0,436 g antimonsaures Kalium mit Hilfe von etwas Weinsäure zu 500 ccm

gelöst und von dieser Lösung wurden wieder 20 ccm mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt. Unter der Voraussetzung, daß das antimonsaure Kalium die Formel $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ ($= 544,2$) hat, entspricht somit jeder Kubikcentimeter der verdünnten Antimonlösung 0,00001744 g Antimoniat oder 0,00000782 g met. Antimon.

Wurden 2 ccm der letzteren Antimonlösung mit etwas Jodkaliumlösung (ca. 1 : 5 bereitet) zusammengebracht, so zeigte sich Gelbfärbung und nach Zusatz von Wasser (ca. 10 ccm) trat auf weiteren Zusatz von Stärkelösung Blaufärbung ein. Zusatz von Säure war nicht notwendig, da die Flüssigkeit schon Säure enthielt; trotzdem wurde jedesmal etwas verdünnte reine Schwefelsäure zur Mischung der Antimonlösung und des Jodkaliums zugegeben. Auch trat deutliche Blaufärbung ein, als das Antimonsalz zuerst mit ca. 10 ccm Wasser noch verdünnt wurde, die Jodkaliumlösung und die Schwefelsäure zugesetzt war und das ganze etwa 1 Minute gestanden hatte. Der Zusatz der Stärkelösung fand zuletzt statt. Bei größerer Verdünnung der Antimonlösung nimmt die Reaktion an Empfindlichkeit ab. Als Grenze kann man darum vorteilhaft 0,00001564 g Antimon in 10 ccm Lösung ansehen, oder allgemein das Verhältnis 1 Teil Antimon in 633 000 Teilen Lösung, welches die Reaktion zur empfindlichsten macht. Als Grenze der von ihm studierten Reaktion (vergl. oben) gibt Fresenius 1 : 30 000 an.

Mit so großen Verdünnungen wird man in der Praxis wohl selten zu rechnen haben, und vielleicht niemals, wenn vorher eine Trennung des Arsens vom Antimon bewirkt wurde. In solchen Fällen dürfte es auch zweifelhaft sein, ob nicht Spuren von Arsen, wenn solches sonst aufgefunden wurde, die Reaktion veranlaßt hätten. Überhaupt soll durch das beschriebene Verfahren nichts verdrängt, sondern nur erweitert werden. Darum wird in allen Fällen die Reaktion nur Bedeutung haben, wenn, wie immer bei analytischen Untersuchungen, alles andere für ihre Richtigkeit spricht.

Zur Ausführung der Reaktion wird der Rückstand von dem Auslaugen der Schmelze der Sulfide nach gehörigem Auswaschen durch Dekantieren mit konzentrierter Schwefelsäure soweit eingedampft, daß sich Schwefelsäuredämpfe verflüchtigen. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und prüft nach dem Absetzen die klare überstehende Flüssigkeit mit Diphenylamin. Bleibt das Ganze unverändert (Antimonsäure bläut Diphenylamin, Schwefelsäure nicht), so löst man den Rückstand in der schwefelsauren Flüssigkeit mit etwas Weinsäure. War schon

etwas Schmelzrückstand beim Dekantieren auf das Filter gelangt, so spritzt man denselben entweder ab oder verfährt mit ihm in geeigneter Weise nach Gutdünken. Die weinsaure Antimonlösung bringt man mit etwas Jodkaliumlösung zusammen, verdünnt, wenn notwendig, noch mit Wasser und setzt etwas Stärkelösung zu. Blaufärbung zeigt Antimon an. Zu gleicher Zeit macht man mit ebensoviel Jodkalilösung, Schwefelsäure, Wasser und Stärkelösung die Gegenprobe. Selbstverständlich kann man auch mit der Lösung des durch Reduktion erhaltenen Antimons die gleiche Prüfung machen. Freies Chlor darf aber nicht zugegen sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch geprüft, ob beim Ausziehen der Schmelze der Sulfide kein Antimon in Lösung gehe. Otto verneint dieses;¹ seine Prüfung geschah mit dem Marsh'schen Apparate. Der wässrige Auszug genannter Schmelze des Kaliumantimoniats mit Natriumsalpeter und Soda wurde mit reiner Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Diphenylamin geprüft. Sie gab keine Blaufärbung. Als die Lösung aber mit Jodkalium und Stärkekleister zusammengebracht wurde, zeigte sich Antimonsäure, da die Gegenprobe unverändert blieb. Arsensäure war ausgeschlossen, da das angewandte antimonsaure Kalium arsenfrei war. Die Prüfung wurde ausgeführt mit Silbernitrat- und Sublimatpapier. Das mit Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas liefs sowohl bei Anwendung obiger Lösung wie einer sehr verdünnten Lösung von antimonsaurem Kalium das Sublimatpapier unverändert, während das Silberpapier sofort charakteristisch gefärbt wurde. Diese Reaktion, welche auch H. Rose beschreibt,² ist gleichfalls von Flückiger³ benutzt worden, um das Arsen im Brechweinstein erkennen zu können. Zur größeren Sicherheit, daß kein Arsen gegenwärtig war, wurde das Gas noch zunächst durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre geleitet und das hieraus ausströmende mit Silbernitrat- und Sublimatpapier wieder geprüft. Beide Papiere blieben unverändert.

Man sieht hieraus, wie notwendig es ist, das auf Arsen zu prüfende Gas durch eine Schicht von Natronkalk zu leiten.

¹ Otto, Ausmittelung der Gifte, 1884, p. 164.

² Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, I, p. 932.

³ Archiv d. Pharm. 1889, p. 26.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es sonst üblich ist, die Schmelze der Sulfide mit einer Mischung von Wasser und Alkohol auszuziehen, um einer Lösung des antimonsauren Natriums vorzubeugen. Otto erwähnt solche Art der Extraktion nicht. H. Rose,¹ von welchem die ähnliche Vorschrift der Trennung der Oxyde des Arsens, Antimons und Zinns durch Verschmelzen mit Natronhydrat herrührt, gibt sie an. Ebenso Fresenius in seiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, worin die hier besprochene Methode der Trennung ebenfalls vorgeschrieben ist.

Über Kunstwein.

Von Carl Buisson-Emmendingen.

Seit etwa 4 Jahren hat sich an verschiedenen Orten des badischen Oberlandes, vornehmlich im Breisgau, ein ganz neuer, gewinnbringender Industriezweig aufgethan, die fabrikmäßige Herstellung eines Getränkes, das den Wein zu ersetzen berufen sein soll und den Namen „Kunstwein“ führt. Diese Herren Fabrikanten sind mit wenigen Ausnahmen aus dem Stande der Weinhändler, will sagen Weinschmierer, hervorgegangen, vielmehr hervorzugehen durch allerlei Umstände genötigt worden.

Während man früher den Weinpantchern, sei es mangels gesetzlicher Unterlage, oder aber weil man früher wissenschaftlich eine tatsächliche Vermischung von Kunst- mit Naturwein nicht mit positiver Sicherheit nachzuweisen vermochte, in seltenen Fällen wirksam beikommen konnte — und dies überhaupt nur dann, wenn ziemlich grobe Verfälschungen vorlagen —, so ist man doch heutzutage zuverlässig im Stande, Kunst- von Traubenwein und auch Gemenge von beiden sicher zu erkennen. Die vielfachen mehr oder weniger hohen gerichtlichen Strafen, von denen solche ereilt wurden, denen der Nachweis erbracht ward, daß sie an Stelle des geforderten und bezahlten Traubenweins ein künstliches Surrogat geliefert, datieren dank dem Nahrungsmittelgesetz und den vervollkommneten Untersuchungsmethoden des Weins erst aus den letzten Jahren. Solche unsicheren Zustände ließen es nicht mehr sehr verlockend erscheinen, Kunstwein für reelle Ware zu vertreiben, das

¹ Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, II, p. 429.