

lere Differenz aus den zehn Bestimmungen 0,047 %, Ergebnisse, mit denen auch ein anspruchsvoller Analytiker zufrieden sein kann. Die Gottlieb'sche Methode der Fettbestimmung in Milch läßt sich, mehr oder weniger modifiziert, mit Vorteil auf sämtliche Erzeugnisse des Molkereibetriebes ausdehnen, wie sie auch schon an vielen milchwirtschaftlichen Versuchsstationen seit Jahren als genauestes und sicherstes Verfahren der Fettbestimmung in Milch u. s. w. angewendet wird. Weibull¹⁾ machte schon im Jahre 1898 den Vorschlag, das Gottlieb'sche Verfahren als Einheitsmethode für MilCHFettbestimmungen einzuführen, ein Vorschlag, dem sich H. Weigmann wenigstens mit bezug auf die Fettbestimmung von Centrifugenmagermilch anschloß, und die Versuchsstation für Molkereiwesen in Kiel hat sich, wie die mitgeteilten Arbeiten erweisen, bemüht, die Anwendung des Gottlieb'schen Verfahrens auch auf die Erzeugnisse der Milch soviel wie möglich auszudehnen.

Hesse empfiehlt sie sogar als Universalmethode für sämtliche Molkereierzeugnisse, eine Ansicht, der man ruhig beistimmen kann.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 413.

Quantitative Arsenbestimmung für forensisch-chemische Zwecke.

Von

C. Mai.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München¹⁾.

Als Vorbedingung für den Nachweis und insbesondere für die quantitative Bestimmung des Arsens in Leichenteilen u. s. w. galt bisher die vollkommene Zerstörung der organischen Substanz.

An Verfahren hierzu ist bekanntlich zwar kein Mangel, doch zeichnet sich keines davon durch besondere praktische Brauchbarkeit und Annehmlichkeit in der Ausführung aus; sie sind im Gegenteil alle mehr oder weniger umständlich und zeitraubend, oder sonstwie nicht einwandfrei.

Am meisten benutzt wird wohl die Einwirkung von naszierendem Chlor aus Salzsäure und Kaliumchlorat nach v. Babo-Fresenius, ein Verfahren, dem indessen verschiedene Mängel anhaften; einmal sind zur Zerstörung größerer Materialmengen, wie sie in der gerichtlichen Praxis meist vorliegen, sehr große Mengen Salzsäure und Kaliumchlorat erforderlich, sodaß die Flüssigkeiten sich öfters in einen Krystallbrei von Chlorkalium verwandeln und andererseits ist das Arbeiten damit überhaupt nicht gerade zu den angenehmen Operationen zu rechnen und die entweichenden Mengen freien Chlors erfordern eine außerordentlich gut wirkende Abzugsvorrichtung.

Ein weiter vielfach geübtes Verfahren beruht auf der Anwendung von Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure; auch hierbei sind zur völligen Zer-

¹⁾ Die Mitteilung war auf der am 2. und 3. Juni d. J. in Dresden stattgehabten Versammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zum Vortrag bestimmt, der leider damals ausfallen mußte.

störung von nur einigermaßen großen Materialmengen und namentlich von fetthaltigen Geweben sehr große Säuremengen, eine verhältnismäßig sehr lange Einwirkungsdauer und eine sehr wirksame Abzugsvorrichtung zur Bewältigung der Säuredämpfe erforderlich. Das gleiche gilt für die Anwendung von Schwefelsäure, die nach Art des bekannten Kjeldahl-Verfahrens ebenfalls zur Zerstörung der organischen Substanz empfohlen worden ist.

Allen diesen Verfahren gemeinsam ist ferner die Gefahr des Hineingelagens von Arsenspuren in die Untersuchungsgegenstände durch die erforderlichen großen Reagensmengen, und dies um so mehr, als in den wenigsten Fällen die Arbeit mit der Zerstörung der organischen Substanz beendet ist, sondern sich an diese noch weitere Operationen anschließen, wie Fällung mit Schwefelwasserstoff, Lösen des Schwefelwasserstoffniederschlags in Ammoniak, Verschmelzen des Abdampfückstandes mit Soda und Salpeter u. s. w.

Bei der Ausmittlung des Arsens in gerichtlichen Fällen sollte prinzipiell darauf gesehen werden, mit möglichst wenigen und einfachen Operationen und vor allem mit geringen Reagensmengen auszukommen und insbesondere auch nur solche Reagentien zu verwenden, die sich mit Sicherheit verhältnismäßig leicht arsenfrei erhalten lassen.

Wie schon früher mitgeteilt wurde¹⁾, ist es beim qualitativen Arsennachweis nicht unbedingt erforderlich, die Oxydation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz, der namentlich das Fett den größten Widerstand entgegensetzt, zu treiben. Es zeigte sich nun, daß auch zur quantitativen Bestimmung des Arsens die völlige Zerstörung der organischen Substanz umgangen werden kann.

Zuerst wurde versucht, das Arsen aus den Untersuchungsobjekten, wie sie in der Praxis gewöhnlich vorliegen, also Magen, Darm, Muskeln, den großen Drüsen Leber, Nieren, Milz u. s. w. durch direkte Destillation mit Salzsäure als Trichlorid zu verflüchtigen. Das Ziel ist aber auf diesem Wege nicht zu erreichen; auch dann nicht, wenn der Masse Eisenchlorid zugesetzt oder Schwefelsäure in das Destillationsgefäß getropft wird. Das Destillat ist unter diesen Umständen nämlich immer durch organische Substanz mehr oder weniger braun gefärbt und an seiner Oberfläche findet sich je nach der schon mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Fäulnis der zu untersuchenden Massen eine größere oder geringere ölige Schicht. Das Arsen geht nur sehr unvollständig dabei über.

Leicht und vollständig gelingt dagegen die Abscheidung des Arsens, wenn man die organische Substanz bis zur Entstehung einer harten Kohle zerstört und diese dann der Destillation mit Salzsäure unterwirft.

Zu diesem Zwecke werden die entsprechend zerkleinerten Massen zunächst durch Eintrocknen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade von der Flüssigkeit, gewöhnlich Weingeist, worin sie zur Untersuchung eingesandt werden, befreit, nötigenfalls nochmals zerkleinert und dann unter Zusatz von etwa dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure, die mit 5% Schwefelsäure versetzt ist, in der gleichen Schale bis zur völligen Verflüssigung, die verhältnismäßig sehr schnell eintritt, im Wasserbade erwärmt. Darauf bringt man die Flüssigkeit, je nach ihrer Menge auf einmal, oder in mehreren Portionen nacheinander in eine kleinere Porzellanschale und erhitzt darin

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1106.

zuerst im Sandbade und schließlich auf freiem Feuer solange, bis alle Säure verschwunden und eine harte, glasige Kohle entstanden ist, die sich leicht aus der Schale entfernen und in Pulver verwandeln läßt. Dieses gibt man nun mit dem 5–6-fachen Gewicht Salzsäure (1,19) in einen Rundkolben aus Jenaer Glas und destilliert über freiem Feuer etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des Volumens unter Benutzung eines gutwirkenden Kühlers ab. Man kann dann sicher sein, daß alles Arsen als Trichlorid in die Vorlage übergegangen ist. Der Zusatz eines Reduktionsmittels ist dabei unnötig, da wie früher schon gezeigt wurde¹⁾, das Arsenpentoxyd durch Kohle und Salzsäure leicht zu Trioxyd reduziert und als Trichlorid verflüchtigt wird. Das Destillat versetzt man mit etwa $\frac{1}{4}$ Raumteil rauchender Salpetersäure, engt das Gemisch in einem kleinen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade nach und nach bis fast zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand vorsichtig mit etwas Schwefelsäure bis zum Auftreten starker Nebel. Der Schaleninhalt wird schließlich nach entsprechendem Verdünnen und Nachspülen mit Wasser in den Hahntrichter des von C. Mai und H. Hurt²⁾ beschriebenen Apparates gebracht und hierin die Bestimmung des Arsens vollendet.

Ein Meerschweinchen von 0,320 kg Gewicht erhielt morgens 8 Uhr 1 cg Arsen-trioxyd als wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit der Schlundsonde; um 12 Uhr war es, obwohl sehr matt, noch nicht eingegangen und wurde durch Zertrümmern des Schädels getötet. Nach dreitägigem Liegen an der Luft wurde es dann in der beschriebenen Weise behandelt; die schließlich erhaltene schwefelsaure Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt und davon 10 ccm = 0,2 mg As_2O_3 elektrolysiert, wobei 0,182 mg As_2O_3 wiedergefunden wurden.

Auch in einer Reihe von praktischen Fällen wurde die Brauchbarkeit des Verfahrens erprobt, als dessen Hauptvorteil neben der Einfachheit in der Ausführung die Beschränkung der sonst erforderlichen großen Zahl der Reagentien auf nur drei anzusehen sein dürfte.

Die erwähnte elektrolytische Arsenbestimmungsweise hat sich bisher in der Praxis gleichfalls durchaus bewährt und es hat sich kein Anlaß zu irgend einer Abänderung ergeben.

Es zeigte sich, daß die Gegenwart von Saccharose und Invertzucker, Oxal-, Essig- und Weinsäure im Kathodenraum die Bestimmung in keiner Weise beeinflußt. Ebenso beeinträchtigen kleine Mengen Salzsäure das Ergebnis nicht, dagegen sind größere Mengen Salzsäure im Kathodenraum zu vermeiden. Unbedingt abwesend sein müssen aber Oxydationsmittel, namentlich Salpetersäure, da schon durch Spuren davon die erhaltenen Zahlen bedeutend erniedrigt werden.

Harn darf, wie früher schon erwähnt, nicht direkt elektrolysiert werden, da auch bei Abwesenheit von Arsen Reduktion der Silberlösung dabei eintritt; er ist vielmehr vorher unter Zusatz von rauchender Salpetersäure einzudampfen, der Rückstand bis zum Auftreten von Nebeln mit Schwefelsäure zu erhitzen und nach der Verdünnung mit Wasser in den Kathodenraum zu bringen.

Herrn cand. chem. J. Filchner möchte ich für die bei Ausführung der Versuche geleistete wertvolle Unterstützung auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1603.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 193.