

mit dem Ammon einzugehen, die an der Luft schliesslich wieder zersetzt werden. Wendet man concentrirte Lösungen an, so ist nach einer halben bis ganzen Stunde der Rückstand ausgezeichnet zu dem Versuch geeignet.

Zum Ueberfluss habe ich schliesslich noch aus chemisch reinem, rectificirtem, durch die Elementaranalyse geprüften Caprinsäure-Aethyläther nach der Zersetzung mit Kalilauge die Säure abgeschieden, und diese in der oben angegebenen Weise geprüft. Die prachtvollsten Myelinformen wurden auch hier massenhaft erhalten. Auf Grund dieser Versuche muss ich meinen früheren Ausspruch, dass das sog. Myelin keine chemische Form, sondern ein physikalisches Phänomen ist, in jeder Beziehung aufrecht erhalten, auch zweifle ich nicht, dass ausser den bis jetzt bekannten Körpern noch manche andere die charakteristischen Formen bei gleicher oder ähnlicher, vielleicht auch sehr verschiedener Behandlungsweise liefern werden.

Virchow's Myelin und Meckel's Speckstoff sind, so lange als für ihre Existenz keine weiteren Beweise als die mikroskopischen Formen beigebracht werden können, aus der Reihe der chemischen Stoffe zu streichen, und ebensowenig wie die Myelinformen die Anwesenheit der Oel-Caprin und Caprylsäure beweisen, kann aus ihrem Auftreten auf das Vorhandensein von Cholesterin oder Protagon geschlossen werden.

---

## Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Von

**R. Fresenius.**

### I. Quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Giftes, insbesondere des Arsens.

Schon in der 1844 von L. von Babo und mir veröffentlichten Abhandlung: „Ueber ein neues unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen \*)“ wird auf die Wichtigkeit hingewiesen, bei gericht-

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 49. 307.

lich-chemischen Untersuchungen das Gift nicht nur nachzuweisen, sondern auch, soweit thunlich, seiner Menge nach zu bestimmen. Diese Ansicht war damals keineswegs die allgemein angenommene, wie man recht deutlich aus der Zusammenstellung der bis zum Jahre 1842 bekannt gewordenen Methoden zur Auffindung des Arsens in gerichtlichen Fällen ersehen kann, die in dem verdienstlichen Werkchen von Duflos und Hirsch „das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organischen Körpern, Breslau bei F. Hirt 1842“ § 25—32 gegeben ist. Jetzt ist die Wichtigkeit einer wenn auch nur annähernden Gewichtsbestimmung eines aufgefundenen Giftes zu grösserer Geltung gekommen, vergleiche van Hasselt „Handbuch der Giftlehre“, bearbeitet von Henkel 1. 93, — J. J. Otto „Anleitung zur Ausmittlung der Gifte“, 3. Auflage, p. 3 u. Andere, — und wenn es auch auf den ersten Blick so scheint, als sei die Kenntniss des in einer Leiche noch vorhandenen Giftes ohne rechte Bedeutung, da man ja nicht wissen könne, ein wie grosser Theil des in den Körper gelangten durch Erbrechen etc. wieder entleert worden sei, so wird man doch bei tieferem Eingehen in die Sache finden, dass die annähernde Kenntniss des noch vorhandenen Giftes immer von Belang, oft aber zur Ermittlung des wahren Sachverhaltes absolut nothwendig ist.

Um die letzte Behauptung zu begründen, führe ich aus meiner Praxis die Resultate einer wichtigen gerichtlich-chemischen Untersuchung an, welche auch noch in anderer Beziehung manches Interessante bietet.

Am 28. Januar 1860 starb Johann Wirth zu Eschbach, nachdem er sich zuvor öfters unwohl befunden hatte. Da man damals der Meinung war, der Tod sei ein natürlicher gewesen, so wurde die Leiche begraben. Nach vier Jahren entstand in Folge von Aeusserungen des Schwiegersohnes von Joh. Wirth der Verdacht, der letztere könne vergiftet worden sein, und zwar war in diesen Aeusserungen auf die Wittwe des Verstorbenen als die Thäterin hingedeutet worden. — Die Wittwe wurde in Folge dessen verhaftet, die Leiche auf Antrag des Staatsanwaltes am 11. Februar 1864 ausgegraben und mir Herz und Leber, sowie Magen, Gedärme und Bauchfell, nicht minder Erde, welche oberhalb des Sarges und solche, welche unter dem Sarge gelegen hatte, zur Untersuchung auf Gifte, insbesondere auf Arsenik, übergeben.

1. Der Geruch des Magens, der Gedärme und des Bauchfelles war stark moderig. Magen und Gedärme konnten im Einzelnen nicht mehr sicher unterschieden werden, relativ wohl erhalten dagegen zeigte sich das Muskelfleisch sammt äusserer Bauchhaut. Die ganze Masse hatte etwas Weiches, sie war zum Theil weiss, fett- oder wachs-

artig. Arsenige Säure in Pulver fand sich nicht, wohl aber gelang es mir nach dem von v. Babo und mir angegebenen Verfahren aus der Hälfte der oben genannten Leichentheile 0,0035 Grm. reines Dreifach-Schwefelarsen abzuscheiden.

Dasselbe löste sich in Ammoniak klar. Die Lösung, mit etwas kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, lieferte einen Rückstand, von dem ein Theil mit Cyankalium und kohlensaurem Natron im langsamen Kohlensäurestromer erhitzt einen schönen und deutlichen Arsenspiegel gab.

2. Herz und Leber verbreiteten einen fauligen, widerlichen Geruch. Beide Organe waren ganz weich und liessen sich sehr leicht zerschneiden; ihre Farbe war dunkelbraun. Kleinere beigemengte mehr hautartige Stücke waren schwarz. — Aus der Hälfte dieser Organe wurden nach der oben genannten Methode 0,047 Grm. reines Dreifach-Schwefelarsen erhalten.

3. Da sich arsenige Säure in fester Form (in Stückchen oder Pulver) nicht gefunden hatte, und das angewandte Verfahren die Verbindungsform, in welcher das Arsen vorhanden war, nicht erkennen liess (denn beim Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kali geht ja das Arsen aller Arsenverbindungen in Arsensäure über), hielt ich es für entsprechend, ein Viertel des Magens, der Gedärme und des Bauchfelles einem dialytischen Versuche zu unterwerfen, um dadurch auch über die Verbindungsform des Arsens Aufschluss zu erhalten. Der Versuch wurde ganz nach dem Graham'schen Verfahren ausgeführt, wie ich es in meiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 12. Auflage, § 224“ beschrieben habe. Nach 24 Stunden wurde das in dem äusseren Gefässe befindliche Wasser auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest eingedampft, der Rückstand mit etwas Salzsäure angesäuert und in die kalte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es entstand bald eine gelbliche Trübung, dann ein sehr geringer, etwas schmutzig gelber Niederschlag; derselbe wurde nach dem Absitzen abfiltrirt. Er löste sich leicht und vollständig in wässrigem Ammoniak. Die Lösung wurde unter Zusatz eines Körnchens von kohlensaurem Natron eingedampft und der Rückstand nach dem oben beschriebenen Reductionsverfahren weiter behandelt; er lieferte einen deutlichen und schönen, aber etwas schwachen Arsenspiegel. — Aus dem Umstande, dass bei dem dialytischen Versuche unter Anwendung von reinem Wasser Arsen die feuchte Membran des Dialysators durchdrungen hatte, ergab sich, dass in den fraglichen Leichentheilen (Magen, Gedärme und Bauchfell) das Arsen in einer in Wasser löslichen Form vorhanden war, und aus dem baldigen Gefälltwerden der auch nach dem Concentriren immer

noch relativ sehr verdünnten und nur ganz wenig Arsen enthaltenden, angesäuerten, kalten Lösung durch Schwefelwasserstoff folgte, dass die lösliche Arsenverbindung arsenige Säure und nicht Arsensäure war.

4. In der Erdprobe, welche über dem Sarg weggenommen worden war, wie in der von einer Stelle unter dem Sarge wurde, obgleich Quantitäten von  $\frac{1}{2}$ —1 Pfund in Arbeit genommen worden waren, Arsenik nicht gefunden.

Das Gesamtergebniss dieser Untersuchung und die daraus sich ergebenden Schlussfolgerungen waren somit folgende:

a) In den der Untersuchung unterworfenen Theilen der Leiche des Joh. Wirth von Eschbach ist Arsenik enthalten gewesen.

b) Aus dem in 3 angeführten dialytischen Versuche folgt, dass das im Magen und den Gedärmen mit Bauchfell enthaltene Arsenik als arsenige Säure vorhanden war. Die Menge des Arsens ist daher auf diese Verbindungsform zu berechnen.

c) Die Menge des im Magen, den Gedärmen und dem Bauchfell gefundenen Arsens, von der untersuchten Hälfte auf's Ganze berechnet, entspricht 0,00563 Grm. arseniger Säure. — Die Menge des in Herz und Leber gefundenen Arsens, von der Hälfte auf's Ganze berechnet entspricht 0,0756 Grm. arseniger Säure. — In der Gesamtmenge der mir übergebenen Leichentheile waren somit  $0,00563 + 0,0756 = 0,08123$  Grm. = 1,309 Gran enthalten.

d) Waren aber schon in den untersuchten Leichentheilen fast  $1\frac{1}{3}$  Gran arsenige Säure, so kann mit positiver Gewissheit geschlossen werden, dass in der ganzen Leiche eine noch erheblich grössere Menge enthalten gewesen ist.

Nachdem so der geschöpfte Verdacht, der Tod des Joh. Wirth sei in Folge einer Vergiftung erfolgt, volle Bestätigung erhalten hatte, erinnerte man sich, dass auch ein 11 Monate altes Söhnchen der Eheleute Wirth, Namens Heinrich Wirth, rasch gestorben sei. Um festzustellen, ob auch bei diesem etwa ein Giftmord vorliege, wurden auch dessen Ueberreste einer gerichtlich-chemischen Untersuchung unterworfen. Die Leiche war am 17. April 1858 auf dem Kirchhofe zu Laubach beerdigt worden und wurde am 12. April 1864 wieder ausgegraben. Der kleine Sarg fand sich im Ganzen wohl erhalten, nur war im Deckel ein 6 Zoll langes Loch eingefault, durch welches Erde in den Sarg hineingefallen war. Dieselbe wurde möglichst entfernt. Ein Leichengeruch war nicht mehr zu bemerken. Die Bekleidung der Leiche war theilweise völlig mürbe und durch Fäulniss zersetzt, doch zeigten sich namentlich die beiden wollenen Strümpfchen gut erhalten.

Unter dem Kopf des Kindes befanden sich Ueberreste eines wahrscheinlich mit Heu gefüllten Kissens, der Boden des Sarges war mit Hobelspänen bedeckt. Nach möglichster Entfernung der Ueberreste der Bekleidung zeigte sich, dass die Weichtheile der Leiche völlig in eine bräunlich schmierige, humusartige Substanz übergegangen waren, auch lagen alle Knochen aus ihrer Verbindung abgelöst da. Ich erhielt zur Untersuchung 8 verschiedene versiegelte Töpfe. I enthielt Erde, welche über, II solche, welche unter dem Sarge gelegen hatte, III die Reste der die Brusthöhle bildenden Knochen und der dazwischenliegenden humusartigen Substanz, untermischt mit in den Sarg gefallener Erde, — IV die die Bauchhöhle einschliessenden Knochen sammt humusartigen Resten und Erde, — V die Reste des Kleidchens und die Strümpfchen, — VI Backenknochen und Rippen mit dem Anscheine nach krystallinischen Niederschlägen, VII Hobelspäne aus dem Sarg und ein Stück des nicht mit Farbe angestrichenen Sargbodens, VIII ein Stück des Kopfendes des Sargs, das mit Farbe angestrichen erschien.

Da das Verfahren der Untersuchung von dem im vorher besprochenen Falle angewandten nicht wesentlich abwich, so beschränke ich mich darauf die Zusammenstellung der wichtigeren Resultate und die Schlussfolgerungen mitzutheilen, welche den Werth der Gewichtsbestimmung der gefundenen kleinen Arsenmenge deutlich erkennen lassen:

1. In den der Untersuchung unterworfenen Ueberresten der Leiche des Heinrich Wirth, welche gemengt mit Erde, Holzspänen und vermoderten Kleiderüberresten der Untersuchung unterworfen wurden, fand sich eine geringe Menge Arsenik. Auf arsenige Säure und vom untersuchten Theil auf den ganzen Inhalt der Töpfe III, IV und VI berechnet, betrug die Menge 3,22 Mgrm, oder fast genau  $\frac{1}{20}$  Gran. — Andere Metallgifte fanden sich im Sarginhalte nicht, denn die aufgefundenene Spur Kupfer war nicht grösser, als man sie in menschlichen Organen meist zu finden pflegt.

2. Die in 1 genäunte geringe Menge Arsenik befand sich in dem Sarginhalte in einem in Wasser nicht löslichen Verbindungszustand (wie diess durch einen besonderen dialytischen Versuch ermittelt worden war).

3. Die Erde, welche oberhalb des Sarges von dem Kirchhofe zu Laubach weggenommen worden war, enthielt eine höchst geringe, aber in grösseren Particen deutlich nachweisbare Menge Arsenik.

4. Die Ockerfarbe, mit welcher der Sarg äusserlich angestrichen war, enthielt ebenfalls eine geringe Menge Arsenik. Der noch vor-

handene Farbenüberzug auf einem Stückchen von 16 Quadratcentimetern oder  $1\frac{4}{5}$  Nassauischen Quadratzollen betrug, auf weissen Arsenik berechnet, 1,37 Mgrm. gleich 0,022 Gran oder fast  $\frac{1}{50}$  Gran.

5. Da ein 6 Zoll langes Stück des Sargdeckels eingefault war, so kann oder muss vielmehr geschlossen werden, dass mit dem verfaulten Holze und der factisch in den Sarg gefallenen, Spuren von Arsenik enthaltenden Erde, die ebenfalls etwas Arsenik enthaltende Ockerfarbe, mit welcher der Sarg äusserlich angestrichen war, sich dem Sarginhalte mehr oder weniger beimischte. Kann nun auch vermuthet werden, dass eine Portion derselben beim Herausnehmen des grössten Theiles der eingefallenen Erde wieder entfernt worden sei, so ist doch anzunehmen, dass leicht ein Ueberrest, wie er etwa einem Stückchen von 3—4 Quadratzollen entsprach, bei dem Sarginhalte geblieben sei.

6. Da nun der Arsenikgehalt in der so bei den Leichentheilen gebliebenen Anstrichfarbe sammt dem der eingefallenen und nicht wieder entfernten Erde dem etwa gleich zu setzen ist, welcher im ganzen Sarginhalte gefunden wurde, und da sich in Betreff des Zustandes, in welchem die geringe Menge Arsenik im Sarginhalte sich vorfand, gegenüber dem, in welchem das Arsen in Erden und Ockerfarben vorkommt, ein Unterschied nicht nachweisen liess, so berechnete nichts zu der Annahme, es sei der Tod des Heinrich Wirth durch Beibringen von Arsenik erfolgt.

Die Ergebnisse der Untersuchung führten somit zu dem Schlusse, der Vater, Joh. Wirth, sei durch arsenige Säure vergiftet worden, das Söhnchen, Heinrich Wirth, aber nicht. — Diese Schlüsse fanden vollste Bestätigung in dem Geständniss, welches die Wittve des H. Wirth vor den Geschwornen ablegte. Sie hatte ihrem Manne zu wiederholten Malen weissen Arsenik in Kaffee beigebracht. Da er aber den Bodensatz nicht mittrank, so wurde er daraufhin immer nur krank; der Tod erfolgte erst, als sie ihm das Gift in einer dicken Suppe gab. Das Söhnchen Heinr. Wirth dagegen hatte die Frau nicht vergiftet.

## II. Zur Behandlung des rohen (mit organischen Substanzen etc. verunreinigten), durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages.

Bei der von L. v. Babo und mir angegebenen, in I bereits erwähnten Methode, Metallgifte, insbesondere Arsen, in Leichentheilen etc. aufzufinden und zu bestimmen, wird bekanntlich der aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltene, noch mit viel organischer Materie und Schwefel verunreinigte Niederschlag dadurch gereinigt, dass

derselbe nach vollständigem Auswaschen und Trocknen sammt dem Filter mit reiner rauchender Salpetersäure oxydirt wird, dass man dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit reinem Schwefelsäurehydrat erhitzt, bis alle organische Materie zerstört ist. Beim Behandeln des schwarzen Rückstandes mit Salzsäure und Wasser erhält man dann eine nicht oder kaum gefärbte Lösung, in der das Arsen nunmehr als arsenige Säure enthalten ist und aus der es, falls andere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle nicht zugegen sind, durch Schwefelwasserstoff als reines Arsensulfür ausgefällt werden kann.

Wenn das Erhitzen des kohligen, noch viel freie Schwefelsäure enthaltenden Rückstandes bei einer  $170^{\circ}$  C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird, so geht — davon hatten wir uns gleich bei Aufstellung der Methode überzeugt — keine arsenige Säure durch Verflüchtigung verloren. — Häufig aber wird das Erhitzen nicht unter genauer Beobachtung der Temperatur, sondern im Sandbade oder auf einer heissen Eisenplatte vorgenommen und aus Besorgniss, es möchte sich bei etwas erhöhter Temperatur Arsen verflüchtigen, nicht hinlänglich gesteigert, um den gewünschten Zweck zu erreichen.

Um mich über diese Frage genauer zu belehren, habe ich die nachfolgenden Versuche angestellt:

Von einer wässrigen Lösung von arseniger Säure wurden 10 CC., enthaltend 0,1705 Grm. arsenige Säure, unter Zusatz von reinem Schwefelsäurehydrat und von Abschnitten von schwedischem Filtrirpapier verdampft. Den Rückstand erhitzte man auf dem Sandbade, bis die Schwefelsäure eben anfang sich zu verflüchtigen.

10 CC. derselben Lösung von arseniger Säure behandelte man in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede, dass schliesslich der Rückstand erhitzt wurde, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe entwichen:

Die Rückstände wurden nun mit Wasser behandelt, die Lösungen filtrirt, doppelt kohlensaures Natron bis zum Vorwalten zugefügt und die arsenige Säure nach Zusatz von dünnem Stärkekleister mit Jodlösung maassanalytisch bestimmt. Man gebrauchte beim ersten wie beim zweiten Versuch 33,0 CC. Jodlösung und es war diess eine der vorhandenen arsenigen Säure genau entsprechende Menge. Es folgt hieraus, dass man bei der genannten Operation getrost erhitzen kann, bis Schwefelsäuredämpfe sich reichlich entwickeln, ohne besorgen zu müssen arsenige Säure durch Verflüchtigung zu verlieren.

### III. Arsenhaltiges kohlensaures Natron.

Seit die Schwefelsäure zum grössten Theil aus durch Rösten von Schwefelkiesen erzeugter schwefliger Säure bereitet wird, enthält — da

die Kiese selten ganz arsenikfrei sind — fast alle Schwefelsäure, welche im Grosshandel vorkommt, und ebenso die rohe Salzsäure, welche ja mittelst der arsenhaltigen Schwefelsäure bereitet wird, Arsen, — und da diese beiden Säuren bei Darstellung vieler Präparate Verwendung finden, kann man bei gerichtlichen Untersuchungen in umfassender und sorgfältiger Prüfung der anzuwendenden Reagentien gar nicht mehr vorsichtig genug verfahren, um dessen gewiss zu sein, dass gefundenes Arsen nicht etwa aus den angewandten Reagentien stamme.

Gelegentlich einer solchen Prüfung aller bei einer kürzlich ausgeführten gerichtlichen Untersuchung zur Verwendung zu bringenden Reagentien fand ich nun auch, dass ein als chemisch rein bezogenes kohlsaures Natron eine geringe Menge Arsen enthielt, so zwar, dass es — mit Cyankalium im langsamen Kohlensäurestrom geglüht — deutliche Spuren eines Arsenspiegels lieferte. Als 5 Grm. desselben in Wasser gelöst und mit reiner Salzsäure übersättigt wurden, erhielt ich bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 70° C. erhitzte Lösung deutliche gelbe Flöckchen. Nach dem Auswaschen löste man sie in Ammoniak, verdampfte die Lösung mit einen Körnchen kohlsaurem Natron zur Trockne und erhielt beim Erhitzen des Rückstandes mit einer arsenfreien Mischung von Cyankalium und kohlsaurem Natron im Kohlensäurestrom einen relativ starken und sehr schönen Arsenspiegel. Der Sicherheit halber wurde von derselben Salzsäure, welche zum Uebersättigen gedient hatte, eine der angewandten gleiche Menge nach geeignetem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand keine Spur eines gelben Niederschlages und die bei der andern Fällung erhaltene geringe Menge Arsen entstammte somit unzweifelhaft dem kohlsauren Natron.

Aus 100 Grm. wasserfreiem schwefelsaurem Natron, wie es aus den Sulfat-Oefen kommt, erhielt ich bei gleicher Prüfungsweise einen ganz starken Arsenspiegel, zum sicheren Beweis, dass nicht der ganze Arsengehalt der Schwefelsäure als Chlorarsen verflüchtigt wird und sich der Salzsäure beimischt. — Folgeweise enthält auch die aus solchem Sulfat bereitete Soda-Schmelze Arsenverbindungen und das Vorhandensein geringer Spuren in der Soda kann dann nicht mehr befremden. — Aus je 100 Grm. käuflicher krystallisirter Soda von 2 verschiedenen Fabriken erhielt ich nach obigem Verfahren, wenn auch nicht sehr starke, doch sehr deutliche Arsenspiegel.

Ich habe geglaubt auf diese Sache besonders aufmerksam machen zu müssen, weil man bisher im kohlsauren Natron einen Arsengehalt wohl kaum glaubte vermuthen zu dürfen, auf dass bei gericht-



lichen Untersuchungen die sorgfältige Prüfung auch dieses Reagens nicht unterlassen werde. — Zur Reduction des Schwefelarsens bedient man sich zweckmässig eines zuvor im verschlossenen Porzellantiegel zusammengeschmolzenen und genügend lange und stark erhitzten Gemenges von 3 Theilen kohlensaurem Natron mit 1 Theil Cyankalium, weil man nach solcher Vorbereitung sicher sein kann, dass das Reducionsmittel arsenfrei ist. Die geschmolzene Masse giesst man in einen Porzellanscherben aus, zerreibt sie und hebt das Pulver in einem wohl zu verschliessenden Gläschen auf.

#### IV. Wird Phosphorsäure durch nascirenden Wasserstoff reducirt?

W. Herapath\*) hat bekanntlich angegeben, dass Phosphorsäure durch Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt werde, so dass das entweichende Gas Phosphorwasserstoff enthalte. Neubauer hat bereits im V. Bd. dieser Zeitschrift Pag. 470 darauf aufmerksam gemacht, wie befremdend diese Resultate seien, und dass sie im directen Widerspruche mit denen ständen, welche Neubauer und ich bei einer gerichtlichen Untersuchung erhielten, bei welcher wir faule menschliche Eingeweide (in denen ja doch phosphorsaure Salze nicht fehlen konnten) zur Entscheidung der Frage, ob darin phosphorige Säure zugegen sei, tagelang mit reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure behandelten, ohne dass wir in vorgeschlagener Silberlösung irgendwie Phosphorsilber bekamen.

Schon gleich nach Erscheinen der Herapath'schen Mittheilung liess ich den Gegenstand von zweien meiner Schüler getrennt bearbeiten, aber keiner derselben erhielt ein Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, obgleich ganz beträchtliche Mengen phosphorsaurer Salze in die Entwicklungsflaschen gebracht worden waren. Um aber jeder Ungewissheit ein Ende zu machen, stellte ich noch den folgenden genauen Versuch mit gewogenen Substanzmengen an.

100 Grm. granulirtes Zink wurden in einer mit Trichterröhre und Gas-Ableitungsrohr versehenen Kochflasche. (I) mit Wasser übergossen und unter Zusatz reiner verdünnter Schwefelsäure in der Art langsam gelöst, dass der Lösungsact fast 2 Tage dauerte. Das entwickelte Wasserstoffgas passirte zunächst eine kleine Wasser enthaltende Wasch-

\*) Pharm. Journ. and Transact. 1865. VII. p. 57.

flasche, dann 2 Uförmige Röhren, welche eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd enthielten.

Zu gleicher Zeit wurden in einem zweiten ganz ebenso eingerichteten Apparate (II.), in welchen man 10 Grm. gewöhnliches krystallisiertes phosphorsaures Natron gebracht hatte, 100 Grm. desselben Zinks mit Hülfe einer ganz gleichen Menge derselben verdünnten Schwefelsäure in gleicher Weise aufgelöst. Das entwickelte und durch Wasser gewaschene Gas passirte ebenfalls zwei U-förmige Röhren und in diesen befand sich eine gleiche Menge derselben Silberlösung.

In der dem Apparate I. zugewandten U-förmigen Röhre bildete sich ein geringer schwarzer Niederschlag, in der vom Apparate abgewandten ein geringer, dem Glas adhärender Anflug, — ganz die gleichen Erscheinungen zeigten auch die U-förmigen Röhren des Apparates II.

Man filtrirte den Inhalt der Röhren des Apparates I. wie den der Röhren des Apparates II. durch kleine Filterchen von mit Säure und Wasser ausgezogenem schwedischem Filtrirpapier, wusch mit Wasser aus, trocknete die Filterchen und behandelte sowohl diese als die in den Röhren gebliebenen Ansätze mit ein wenig rother rauchender Salpetersäure, verdampfte damit fast zur Trockne, nahm die Rückstände mit Wasser auf, vereinigte die Lösungen mit den erst abfiltrirten, fällte das Silber mit einer eben zureichenden Menge von Salzsäure aus, filtrirte, verdampfte unter Zusatz von einigen CC. Salpetersäure fast zur Trockne und versetzte die Flüssigkeiten, von denen die vom Apparate II. stammende — sofern mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoff entwichen wäre — dessen ganzen Phosphorgehalt als Phosphorsäure hätten enthalten müssen, mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon. — Es entstand bei 18 Stunden lang fortgesetzter Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur weder in der vom Apparate I. noch in der vom Apparate II. stammenden Lösung ein gelber Niederschlag, also enthielten beide keine Phosphorsäure; erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade bildeten sich geringe gelbe Niederschläge, welche sich — wie zu vermuthen — bei näherer Prüfung als aus arsenmolybdänsaurem Ammon bestehend erwiesen. Sie waren in beiden Flüssigkeiten gleich stark. Die geringen schwarzen Niederschläge in der Silberlösung rührten somit von der Einwirkung geringer Spuren von Arsenwasserstoff, nicht aber von Phosphorwasserstoff her und es folgt somit aus den beschriebenen Versuchen mit Gewissheit, dass nascirender Wasserstoff Phosphorsäure nicht reducirt und dass selbst dann keine Spur Phosphorwasserstoff entsteht, wenn man eine grosse Menge eines phosphorsauren Salzes in einen Wasserstoff-

entwickelungsapparat bringt. Es behält somit die Methode, Substanzen auf einen Gehalt an phosphoriger Säure zu prüfen, wie solche von Neubauer und mir im 1. Bande dieser Zeitschrift S. 352 angegeben ist, ihre volle Sicherheit.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

---

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffes durch Beimischung von chemisch indifferenten Gasen. W. Müller hat \*) die Versuche von Gay-Lussac\*\*) und Regnault\*\*\*), aus denen hervorgeht, dass ein Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf Eisenoxyduloxyd in Eisen und Eisen in Eisenoxyduloxyd ganz bei derselben Temperatur überführt, und dass die Wirkung nur abhängig ist von der relativen Menge des Wasserstoffes und des Wasserdampfes, wiederholt, um das Verhältniss aufzufinden, in welchem durch diese beiden Körper weder Oxydation noch Reduction eintritt, und festzustellen, ob die mechanische Anziehungskraft des Wasserdampfes die Einwirkung des Wasserstoffes abschwächt oder ob dieser Erfolg anderen Ursachen zuzuschreiben ist. Eine an einer Seite geschlossene Glasröhre wurde rechtwinkelig gebogen und mit Wasser gefüllt, nachdem in den abgeschlossenen Schenkel eine kleine Menge metallisches Eisen gebracht war. Während die Oeffnung der Röhre nun durch Wasser abgesperrt war, wurde der andere Schenkel erhitzt. Es bildete sich Wasserdampf und später auch Wasserstoff, wie bei der Abkühlung der Röhre erkannt wurde. Nachdem der Stand des Wassers,

---

\*) Pogg. Ann. CXXIX, p. 459.

\*\*) Ann. de chim. et phys. I, p. 33.

\*\*\*) Ebendasselbst LXII, p. 372.