

noch höchst undeutlich zeigen, da ferner bei Fäulniss von Methämoglobinlösungen im zugeschmolzenen Rohr zunächst ein Zusammenfließen von II und III zu einem breiten Absorptionsbande, wie es dem reducirten Hämoglobin entspricht, ohne Veränderung des Streifens I im Roth eintritt, und letzterer Streifen erst lange nach völligem Verbrauch des vorhandenen Sauerstoffs verschwindet. Es sieht daher Araki nur den Streifen im Roth (I) als für Methämoglobin charakteristisch an.

Das durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff dunkelgrün gewordene Blut zeigt im Roth zwischen C und D einen breiten Absorptionsstreifen (I), welcher sich bei näherer Betrachtung als aus zwei dunkleren Zonen (Ia und Ib) bestehend erweist, die durch einen minder beschatteten Zwischenraum getrennt sind, ferner Absorptionsstreifen im Grün, welche entweder dem Oxyhämoglobin oder dem reducirten Hämoglobin entsprechen und nur durch sehr anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abfiltriren der entstandenen Niederschläge zum Verschwinden zu bringen sind. Geringer Natronzusatz ändert an dem beschriebenen Spectrum nichts. Stärkerer Zusatz lässt nur die Streifen im Roth unverändert. Zufügung von Schwefelammonium ruft dann das Spectrum des Hämochromogens hervor.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

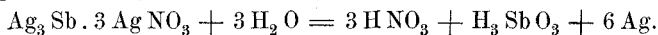
Ueber den Nachweis kleinster Mengen Arsen hat F. A. Flückiger *) eine Abhandlung veröffentlicht. Die geringsten Mengen Arsen werden an der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat, beziehungsweise Quecksilberchlorid, erkannt. Zur Ausführung der Reaction verfährt man, wenn es sich um den Nachweis der allergeringsten Spuren Arsen handelt, nach Gutzeit's Angaben so, dass man das wie gewöhnlich entwickelte arsenhaltige Wasserstoffgas auf Papier wirken lässt, welches mit einer concentrirten Auflösung von Silbernitrat **) betupft ist. Die betupfte Stelle färbt sich bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff gelb. Der gelbe Fleck wird bei Einwirkung von Wasser schwarz durch Abscheidung von Silber; war das Silbernitrat in mehr als seinem gleichen

*) Arch. d. Pharm. 227, 1.

**) 1 Theil Silbernitrat in 0,7—1 Theil Wasser gelöst.

Gewichte Wasser gelöst gewesen, so entsteht von vornherein ein schwarzer Fleck. Schwefel- und Phosphorwasserstoff wirken ähnlich, während Antimonwasserstoff sich etwas abweichend verhält. Th. Poleck und K. Thümmel*) haben diese Reaction schon vor längerer Zeit studirt, und fanden, dass bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die concentrirte Lösung des Silbernitrats eine Doppelverbindung des Schwefelsilbers mit Silbernitrat ($\text{Ag}_3\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$) entsteht, ganz ähnlich den von H. Rose und von Jacobsen beschriebenen Doppelverbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilber-Nitrat (und -Sulfat). Der gelbe Fleck des Silber-Sulfid-Silber-Nitrates wird durch Wasser zunächst nicht verändert, ein prägnanter Unterschied gegenüber den durch Arsenwasserstoff hervorgebrachten gelben Flecken. Letztere bestehen aus Arsen-Silber-Silbernitrat ($\text{Ag}_3\text{As} \cdot \text{AgNO}_3$). Phosphorwasserstoff verhält sich gegen concentrirte Silbernitratlösung und damit benetztes Papier in jeder Beziehung wie Arsenwasserstoff, die entstehende gelbe Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$ **).

Antimonwasserstoff färbt die mit concentrirter Silbernitratlösung betupfte Stelle an ihrer Pheripherie dunkelbraunroth bis schwarz, während sich die Mitte des Fleckens entweder gar nicht oder nur schwach grau färbt, saure Reaction annimmt und durch Ammoniak geschwärzt wird. Ist die Silberlösung verdünnter — 1 Theil Silbernitrat auf 2 Theile Wasser — so wird der Spiegel braunroth; bei einem Theil Nitrat in 3 und mehr Theilen Wasser wird er schwarz. Es entsteht hierbei Antimon-Silber-Silbernitrat ($\text{Ag}_3\text{Sb} \cdot 3\text{AgNO}_3$), welches durch Wasser nach Maassgabe der folgenden Gleichung zersetzt wird:



*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 2435; Archiv d. Pharm. **222**, 1.

**) Verfasser machen bei Besprechung der Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser auf das Verhalten des Phosphorsilbers zu Wasser aufmerksam. Wird Phosphorsilber aus etwa 3 procentiger Lösung von Silbernitrat durch Phosphorwasserstoff gefällt, so bildet sich zunächst schwarzes Phosphorsilber, während sich in der Flüssigkeit weder phosphorige Säure noch Phosphorsäure nachweisen lässt. Bleibt jedoch der Niederschlag nur kurze Zeit in Berührung mit der Flüssigkeit, so zersetzt er sich, seine Farbe geht in die graue des reducirten Silbers über, und in der Flüssigkeit nimmt die Menge der Phosphorsäure beständig zu, ein Verhalten, welches bei toxikologischen Untersuchungen zur Vorsicht mahnt, um geringe Mengen Phosphor bei Benutzung der Blondlot-Dusart'schen Methode nicht zu übersehen.

Setzt man ein mit concentrirter Silbernitratlösung betupftes Papier der Einwirkung von reinem Wasserstoff aus, so bildet sich nach einiger Zeit um den Fleck ein schwach bräunlich gefärbter Ring, während der innere Raum ungefärbt bleibt. Befeuchtet man einen solchen Fleck mit Wasser, so bleibt er ungefärbt, röthet aber blaues Lackmuspapier.

Hiernach sind nur die durch Phosphorwasserstoff verursachten Flecke nicht zu unterscheiden von den durch Arsenwasserstoff hervorgebrachten. Da jedoch die Phosphorwasserstoff eventuell entwickelnden Verbindungen leicht durch Chlor oder Brom*) oxydirt und damit unschädlich gemacht werden können, während die Reaction des Arsens durch solche Oxydation nicht verhindert wird, so eignet sich das Verfahren vorzugsweise zum Nachweis geringer Spuren Arsen. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure können (wie bekannt und von der Pharmakopöe vorgeschrieben) durch Zusatz von einigen Tropfen Jodlösung bis zur Gelbfärbung entfernt werden. Im Uebrigen müssen natürlich auch bei dieser Arsenprobe alle Bedingungen wie bei der Benutzung des Marsh'schen Apparates eingehalten werden; namentlich sind salpetersaure Salze im Untersuchungsobject vorher zu beseitigen. Was die Empfindlichkeit der Reaction betrifft, so geben 0,006 *mg* arseniger Säure (0,005 *mg* As) nach 15—20 Minuten noch einen deutlich erkennbaren gelben Fleck, welcher durch Wasser, wenn auch nicht schwarz, so doch braun gefärbt wird. Nach Otto soll mit Hülfe des Marsh'schen Apparates noch 0,01 *mg* Arsen nachweisbar sein, während die Verfasser erst bei 0,04 *mg* Arsen einen deutlichen Spiegel im Glasrohr erhalten konnten, mit welchem jedoch weitere Versuche zur Feststellung der Identität nicht mehr angestellt werden konnten.

Flückiger macht nun darauf aufmerksam, dass zum Gelingen der Reaction die Entwicklung des Arsenwasserstoff haltenden Gases nicht zu stürmisch erfolgen dürfe, damit das Gas nicht dem Reactionspapier zu viel Wasser zuführe, weil in diesem Falle die Entstehung der charakteristischen eigelben Färbung verhindert werden und sogleich eine dunkle Färbung eintreten würde. Er empfiehlt ferner, die Silberlösung (welche er gesättigt anwendet) nach dem Vorschlage Reichardt's**)

*) Flückiger empfiehlt besonders die Anwendung des Broms; ein Ueberschuss desselben wird nach Beckurts (Jahresberichte der Pharmacie 1885, S. 236) durch Zusatz von Phenol als Tribromphenol gefällt, und ist daher leicht zu beseitigen.

**) Archiv d. Pharm. 221, 591.

mit Salpetersäure anzusäuern, um die Reduction des Nitrates durch den Wasserstoff zu verhindern. *)

Flückiger ist auf Grund seiner Versuche der Ansicht, dass der Marsh'sche Apparat weitaus nicht so geringe Mengen Arsen nachweist als die Gutzeit'sche Reaction und daher letzterer weichen müsse, wo es sich um den Nachweis kleinster Spuren Arsen handle.

Die von Reinsch angegebene Abscheidung des Arsens aus stark salzsaurer Lösung durch Kupfer besitzt lange nicht die Schärfe des Arsen-Nachweises mittelst Silbernitrats. Die von Bettendorff empfohlene Abscheidung des Arsens mittelst Zinnchlorürs (oder besser Stanniols) ist auch nur einer beschränkten Anwendung fähig, da sie stark salzsaurer Lösung voraussetzt. Das Magnesium des Handels fand Flückiger stets arsen- beziehungsweise schwefelhaltig und daher zum Nachweise des Arsens nicht geeignet. Uebrigens gelingt es auch nicht immer, ein völlig arsenfreies Zink zu beschaffen.

Zur Entwicklung des Arsenwasserstoffs aus alkalischer Lösung empfiehlt Flückiger das Natriumamalgam. **) 1—2 g desselben veranlassen in Wasser eine ruhige, gleichmässige, lang andauernde Ausgabe von Wasserstoff, welche zum Nachweis eines Gehaltes an Arsenwasserstoff geeignet ist. Für feinere Versuche empfiehlt sich jedoch die Entwicklung mit Natrium-Amalgam nicht, weil der Nachweis des Arsens in diesem Falle nicht ganz so scharf gelingt, wie bei Entwicklung des arsenwasserstoffhaltigen Gases mit Hülfe von Säuren.

Flückiger hat nun auch das Silbernitrat durch das bekanntlich ähnlich sich verhaltende Quecksilberchlorid ersetzt. Ein mit diesem Reagens ***) betupfter Streifen Filtrirpapier färbte sich durch die Einwirkung von Arsenwasserstoff anfangs schön gelb, bei längerer Einwirkung braun; der gelbe Fleck ist jedoch niemals so lebhaft und intensiv wie der mit Silbernitrat zu erzielende Fleck. Die Färbung des Sublimates wird jedoch — und das ist ein grosser Vorzug dieses Reagens' gegenüber dem Silbernitrat — weder durch Licht noch durch Wasser

*) Die weiteren ausserordentlich detaillirten Angaben Flückiger's über die von ihm befolgte Art und Weise der Anstellung der Reaction in allen Handgriffen sind wohl hauptsächlich für pharmaceutische Kreise von Interesse und dürften denselben im Originale leicht zugänglich sein.

**) Dasselbe wird dargestellt, indem man 50 Theile Quecksilber unter Paraffin auf 95° erwärmt und allmählich unter Umrühren 1 Theil Natrium in kleinen Stückchen einträgt. Beide Bestandtheile sind im Handel leicht arsenfrei zu haben.

***) Gleichgültig, ob gesättigte Lösung oder Lösung in 50 Theilen Wasser.

verändert. *) Mit Sublimatpapier liess sich noch $\frac{1}{500}$ mg Arsen erkennen. Die Probe ist also dem Marsh'schen Verfahren überlegen, wenn sie auch nicht die Schärfe des Nachweises mittelst Silbernitrats erreicht. Antimonwasserstoff färbt Sublimatpapier graubraun**), Spuren Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff geben gefärbte Flecke. Die störenden Verbindungen würden also bei Anwendung von Sublimatpapier ebenso auszuschliessen sein wie bei Anwendung von Silbernitrat-Papier.

Die Anwendung des Arsennachweises für die verschiedenen praktischen Zwecke ergibt sich hiernach von selbst. Von Wichtigkeit ist nur noch, was Flückiger besonders betont, dass das zu dieser überaus scharfen Arsen-Probe zu verwendende Zink wirklich rein — auch frei von Schwefel — sei. Die Reinheit des Zinks soll man daran erkennen, dass 10 g desselben mit verdünnter Salzsäure ein Gas entwickeln, welches nach zweistündiger Einwirkung (bei Lichtabschluss) weder Silbernitratpapier noch Sublimatpapier verändert.

Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren zum Nachweis von Arsen in Tapeten und Gepinnsten empfohlenen Methoden hat Nicolai Jorban***) ausgeführt. Ich begnüge mich damit auf diese Arbeit, sowie auf die Mittheilungen von E. Ludwig und J. Mauthner†) über den gleichen Gegenstand hier aufmerksam zu machen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Zinns ist von J. Bongartz und Alex. Classen††) neu bestimmt worden. Die bis jetzt ausgeführten Versuche zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des Zinns beschränken sich meistens auf die Ueberführung von mehr oder weniger reinem Zinn in die einzig feuerbeständige Verbindung desselben, das Zinnoxyd.

*) Durch tagelange Einwirkung grellsten Sonnenscheines kann der Fleck übrigens doch zum Verschwinden gebracht werden.

**) Jedoch nur bei grossen Mengen; 1 cc einer einprocentigen Brechweinsteinlösung, mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, entwickelte schon ein Gas, welches Sublimatpapier nicht mehr färbte, durch Hinzufügung von 1 cc Fünftausendstel-Normallösung der arsenigen Säure wurde alsbald der gelbliche Fleck erhalten.

***) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1889.

†) Wiener klin. Wochenschrift 1890, No. 36; im Sonderabdruck eingesandt.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 21, 2900.