

methode ist es von Bedeutung, dass nur das freie Cholesterin, nicht aber die Ester des Cholesterins die Reaktion zeigen. Die lockeren Additionsverbindungen zwischen Cholesterin und Fettsäuren verhalten sich ebenso wie freies Cholesterin. Man kann also so auf einfache Weise Cholesterin und Cholesterinester unterscheiden. Auch eine Trennung von Cholesterin und Cholesterinestern ist auf diesem Wege möglich, wenigstens in denjenigen Fällen, wo nicht gleichzeitig grosse Mengen Fett vorhanden sind.

Die bekannte Reaktion der Milchsäure nach Uffelmann mit Eisenchlorid und Phenol geben nach H. Kühl¹⁾ auch andere aliphatische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure. Man stellt die Reaktion am besten an mit 5 *ccm* einer noch auf das 10-, respektive 100-fache verdünnten, kalt gesättigten Salizylsäurelösung (statt des Phenols), einem Tropfen einer Eisenchloridlösung 5:100 und wenigen Tropfen der zu untersuchenden Lösung. Die Reaktion ist um so empfindlicher, je verdünnter die Lösungen der Reagenzien sind.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Über Arsen. Zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen löst C. E. Carlson²⁾ den mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in Äther. Aus der gelb gefärbten Lösung scheidet sich das Arsen bald in Flocken ab. Ein Zusatz von Alkohol oder Chloroform befördert diese Abscheidung. Es lassen sich so noch 0,005 *mg* Arsen nachweisen. Will man dasselbe quantitativ bestimmen, so oxydiert man die aus Arsentrisulfid bestehenden Flocken zu Arsenpentoxyd, reduziert mit schwefliger Säure und titriert mit Jodlösung. Ähnlich wie Arsensulfid verhalten sich auch Quecksilbersulfid, Bleisulfid und Kupfersulfid.

C. Mai³⁾ hat ein Verfahren ausgearbeitet, um Arsen in Friedhoferde nachzuweisen und zu bestimmen und so folgen-

¹⁾ Milchwirtsch. Zentralblatt **6**, 61.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **68**, 243; durch Chem. Zentralblatt **81**, 11, 1503.

³⁾ Pharm. Zentralhalle **50**, 169.

schwere Irrtümer auszuschliessen, die bei der Untersuchung nachträglich ausgegrabener Leichen entstehen könnten.

Man rührt 200—250 *g* des Bodens mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,123) zu einem dünnen Brei und lässt unter Zusatz von 1—2 *g* Kaliumchlorat und einigen Tropfen Eisenchloridlösung 24 Stunden in der Kälte stehen, während welcher Zeit man ab und zu umrührt. Der Zusatz von Kaliumchlorat und der von Eisenchlorid regelt sich einerseits nach dem Humusgehalt, andererseits nach dem Eisengehalt des betreffenden Bodens. Nach weiterem einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird filtriert, und aus dem Filtrat das Arsen in Verbindung mit dem Eisen als Ferriarseniat mittels Ammoniaks ausgefällt. Zum qualitativen Nachweis kann der entstandene Niederschlag direkt im Marsh'schen Apparat geprüft werden.

Die quantitative Bestimmung geschieht am besten mit Hilfe des von Mai und Hurt¹⁾ angegebenen, elektrolytischen Verfahrens, mit welchem noch 0,02 *mg* Arsen ermittelt werden können. Mai macht am Schluss seiner Arbeit noch darauf aufmerksam, dass auch von den metallenen, immer Arsen enthaltenden Bestandteilen des Sarges etwas in's Innere desselben gelangen und zu irrtümlichen Resultaten Veranlassung geben könnte. Jedenfalls dürfte eine Untersuchung der Knochen, die das Arsen aus dem Organismus schnell aufnehmen, nicht unterlassen werden.

Zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen Arsen hat R. Bensemann²⁾ einen Apparat konstruiert, der eine Abänderung des Marsh'schen Apparates darstellt. Betreffs der Einzelheiten verweise ich auf das Original. Erwähnen möchte ich nur, dass das Reduktionsrohr 5 Ausbauchungen hat, von denen während des Versuchs drei glühend gehalten werden, um so auch das Entweichen der geringsten Spur Arsen unmöglich zu machen. Die quantitative Bestimmung geschieht durch Vergleich mit Spiegeln, die aus bekannten Mengen Arsenrioxyd erhalten worden sind.

Zur Zerstörung der organischen Substanz, besonders von Farbstoffen, beim Nachweis von Arsen gibt Bensemann folgendes Verfahren an. Man schmelzt ein Gramm der zu untersuchenden Substanz mit 5—6 *g* einer Mischung von 1 Teil arsenfreiem Kaliumnitrat und 2 Teilen wasserfreiem und arsenfreiem Natriumkarbonat in einer Platinschale bei

¹⁾ Diese Zeitschrift 44, 321.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 22, 1804.

Weissglut. Die Schmelze bringt man mit wenig heissem Wasser in eine Porzellanschale und verdampft unter Zusatz von 50—60 *ccm* 25-prozentiger Schwefelsäure, bis fast keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Die Lösung des Rückstandes in Wasser, die man am besten auf ein Volumen von 100 *ccm* bringt, kann nun direkt zur Anstellung des Versuchs benutzt werden.

G. Romijn¹⁾ hat einen Marsh'schen Apparat konstruiert, der es gestattet, 6 Versuche neben einander vorzunehmen und noch $\frac{1}{10}$ *mg* Arsenitrioxyd in 3—5 Minuten nachzuweisen. Betreffs der Einzelheiten muss ich auch hier auf das Original verweisen.

F. M. Perkin und J. Goode²⁾ stellen sich den für die Gutzeit'sche Probe erforderlichen Wasserstoff so her, dass sie Magnesiumpulver und Chlorammon, die beide natürlich vorher auf Arsen geprüft sein müssen, mit Wasser zu einem dünnen Teig verarbeiten und in einem Apparat eine 10-prozentige Kupferchlorürlösung darauf einwirken lassen. Der so erhaltene Wasserstoffstrom bleibt lange konstant und ist frei von Phosphorwasserstoff. Zum Nachweis des Arsens bedienen sie sich eines Filtrierpapiers, das erst mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Quecksilberbromid, welches sie dem Quecksilberchlorid seiner grösseren Empfindlichkeit wegen vorziehen, getränkt ist und vor dem Gebrauch in konzentrierte Salzsäure getaucht wird.

Den mikrochemischen Nachweis von Arsen nach Sjollemas³⁾ hat C. H. Nieuwland⁴⁾ unter Anwendung verschiedener Substanzen und Versetzen derselben mit geringen Mengen Kaliumarsenitlösung kontrolliert. Von flüssigen Substanzen, Milch, Harn, Bier, wandte er 20—100 *ccm*, von festen Substanzen, Weizen, Rinderfett, Baumwolle, 2 *g* an, verdampfte sie mit 1 *g* Magnesiumoxyd und 10 *ccm* Kalkwasser zur Trockene, veraschte und nahm mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1:7) auf. Die so erhaltene Lösung konnte direkt zum Arsennachweis benutzt werden. Von $\frac{5}{100}$ *mg* Arsen an lassen sich so unzweideutig nachweisen, und zwar hat die Sjollemas'sche Reaktion vor der Gutzeit'schen, der sie zwar an

1) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **16**, 301.

2) Pharm. Journ. 1906, S. 555; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **44**, 317.

3) Vergl. diese Zeitschrift **47**, 726.

4) Chem. Weekbl. **5**, 558; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **20**, 723.

Genauigkeit etwas nachsteht, den Vorteil, dass Verwechslungen des Arsens mit Antimon und Phosphor bei ihr nicht eintreten können.

Der Nachweis von Arsen in Geweben¹⁾ kann auf mikrochemischem Wege auch in der Weise geführt werden, dass man die Untersuchungsobjekte, nachdem sie 1 bis 2 Tage mit Formaldehydlösung behandelt sind, klein zerschnitten 4 Tage mit frischem, arsenfreiem Schwefelwasserstoffwasser bei 70—80° stehen lässt. Dann filtriert man und bettet nach dem Auswaschen mit Alkohol in Zelloidin. Bei Anwesenheit von Arsen lassen sich in den mikroskopischen Schnitten, die vorher zur Entfernung des Schwefeleisens in verdünnte Salzsäure getaucht sind, die Arsentrisulfidkristalle deutlich erkennen.

D. Vitali²⁾ hat Untersuchungen über das Verhalten des Arrhenals im Marsh'schen Apparate angestellt. Das Arrhenal $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2$ bewirkt in dem Reduktionsrohr schwarze Ringe wie die Kakodylverbindungen, unterscheidet sich von diesen aber insofern, als es keine weissen, nach Knoblauch riechenden Dämpfe entstehen lässt. Platinchlorid verhindert das Entstehen der Ringe. Weitere Unterscheidungsmerkmale der beiden Arsenverbindungen sind folgende:

Fügt man das Bougault'sche Reagens (2 g Natriumsuperoxyd, 1 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,17) zu Arrhenal, so entsteht in der Kälte eine zunächst weisse, dann rot und gelb werdende Trübung, die sich beim Erwärmen grau färbt und schliesslich ein braunes Pulver bildet. Mit Kakodylsäure gibt das Bougault'sche Reagens nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine milchige Trübung, nach 12—18 Stunden eine gelbliche Kruste mit stark reizendem Geruch.

Mit dem Bettendorff'schen Reagens bildet das Arrhenal im Gegensatz zur Kakodylsäure keine Dämpfe. Erhitzt man länger, so entsteht ein zunächst weisses, dann zitronengelbes Sublimat.

Als Reagens für Kakodylsäure und Kakodylverbindungen gibt J. Bougault³⁾ eine Lösung von unterphosphoriger Säure in Salzsäure an.

Behandelt man einen Kubikzentimeter einer wässrigen Lösung eines Kakodylates mit 10 *ccm* des Reagenses in einem Reagierzylinder und verschliesst, so entwickelt sich auch noch bei Anwesenheit von 0,5 *mg*

1) Pharm. Weekbl. 1907; durch Pharm. Zentralhalle 48, 995.

2) Boll. chim. farm. 42, 643; durch Chemiker-Zeitung 27, R. 314.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. 17, 97; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 6, 987.

Kakodylat der intensive Geruch desselben. Nur bei Anwesenheit grösserer Mengen scheidet sich Arsen ab, während bei so behandelten Methylarsinaten der Geruch nicht auftritt, die Abscheidung des gesamten Arsens aber sofort erfolgt.

John Marshall¹⁾ macht darauf aufmerksam, dass man wässrige Lösungen von Arsenitrioxyd nicht über Tierkohle filtrieren darf, da 1 g getrocknete Tierkohle 0,6 mg, 1 g ungetrocknete 2,78 mg arsenige Säure zurückhalten.

Über die Verteilung des Arsens im Körper nach einer Vergiftung hat M. G. Denigès²⁾ Versuche angestellt und gefunden, dass die Leber und die Nieren am meisten, das Gehirn, entgegen der Ansicht von Scolosuboff, am wenigsten davon enthielt.

M. L. Barthe³⁾ bestätigt auf Grund eigener Forschungen diese Angaben. Auch er hat wie E. Pollacci⁴⁾ nach Vergiftungen die Hauptmengen des Arsens im Magen und den Eingeweiden, im Gehirn dagegen gar kein Arsen oder nur ganz geringe Spuren feststellen können.

In Bezug auf das im menschlichen Körper vorhandene normale Arsen gibt A. J. Kunkel⁵⁾ an, dass dasselbe wegen seiner äusserst minimalen Spuren bei Vergiftungen zu Verwechslungen keinen Anlass geben kann.

Hinweisen möchte ich noch auf eine Arbeit von Otto Rosenheim⁶⁾ über den Einfluss der Gegenwart von Selen beim Nachweis von Arsen. Für die gerichtliche Chemie dürfte aber ein solcher Fall wohl fast nie in Frage kommen.

1) Amer. Journ. Pharm. **22**, 191; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 986.

2) Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux **45**, 201.

3) Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux **47**, 167.

4) Corso di chimica medica farmaceutica e fisiologica 2. Aufl., 1907, S. 424.

5) Zeitschrift f. physiol. Chemie **44**, 511; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 1547.

6) Chem. News **83**, 277.

Berichtigungen.

In dieser Zeitschrift **50**, 103, Anmerkung 1 muss es heissen „(1897)“, statt „(1997)“; in demselben Jahrgang, Seite 124, Anmerkung 1 lies „**49**, 380“ statt „**41**, 380“.