Zeitschrift: Bericht über die Thätigkeit der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft

Herausgeber: St. Gallische Naturwissenschaftliche Gesellschaft

Band: 22 (1880-1881)

Artikel: Ueber einige neue chemische Apparate [Schluss]

Autor: Kaiser, J. A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-834673

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 20.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

VI.

Ueber einige neue chemische Apparate.

Von

Dr. J. A. Kaiser.

Mit Abbildungen von Ingenieur G. Kühlenthal.

(Schluss).*

8.

Der Apparat zur Ausscheidung des Arseniks mit nachfolgender quantitativer Bestimmung

ist in einer Handskizze auf Taf. 7 in $^1/_6$ der natürlichen Grösse abgebildet. Beschrieben, aber nicht abgebildet ist er schon früher in der *wissenschaftlichen Beigabe zum Programm der St. Gallischen Kantonsschule für das Schuljahr 1875 auf 76,* S. 6 u. ff., sowie auch in *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 14. Jahrg.*, S. 255 u. ff. An den zwei genannten Orten findet sich auch, im unmittelbaren Anschluss an jene Beschreibung, eine ausführliche Darlegung meines Verfahrens, *welches im Wesentlichen eine Combination des Verfahrens von Schneider und Fyfe mit demjenigen von Danger und Flandin ist,* indem es dem ersteren die Idee entnimmt, *das Arsenik als Chlorarsenik abzudestilliren,* mit dem letzteren dagegen den Gedanken gemein hat, sich *zur radicalen Zerstörung der organisirten Substanz* vor-

* Vgl. Bericht für 1879/80, pg. 347—413.

zugsweise des in dieser Richtung als das wirksamste bekannten Agens, der *concentrirten Schwefelsäure,* zu bedienen. Die Art, wie diese beiden Grundgedanken mit einander verknüpft und praktisch verwerthet sind, ist nun von der Tendenz beherrscht, einen Theils *die nöthigen Operationen so einfach als möglich zu gestalten,* und andern Theils *den Erfolg nach jeder Richtung sicher zu stellen*, so dass die *Anwesenheit* und die *Abwesenheit* der *geringsten* Menge von Arsenik mit gleich *überzeugender Schärfe* bewiesen wird.

Obgleich ich nun einfach auf die oben citirten Publicationen verweisen könnte, so scheint mir doch ein solches Vorgehen gegenüber den zahlreichen und sehr verschiedenen Berufsrichtungen angehörenden Lesern dieses Jahresberichtes nicht statthaft. Ist doch jenes Kantonsschul-Programm nur wenig über specifisch *pädagogische* Kreise hinausgedrungen und ist wohl auch anzunehmen, dass Fresenius' vortreffliche Zeitschrift, als zu speciell chemisch, von *Medicinern* wenig und von *Juristen* gar nicht gelesen werde. Und doch hat ein möglichst *beweiskräftiges* Verfahren der Ermittelung des Arseniks für Diese nicht weniger Interesse, als für den Chemiker. Von diesen Erwägungen geleitet, reproducire ich hier das Wesentlichste des bereits publicirten Textes, übergehe aber ganz die auch in Fresenius' Zeitschrift nur im Auszuge mitgetheilte *geschichtliche Einleitung* und die dort ebenfalls nur verkürzt gegebenen *experimentellen Belege,* glaube aber *beide* in der Programmarbeit behandelten *forensischen Fälle,* von welchen ich in Fresenius' Zeitschrift nur den ersten publicirt habe, mittheilen zu sollen, einmal, weil sie unter sich reine Gegenstücke bilden und als solche auf's Vortheilhafteste sich gegenseitig ergänzen, und dann, weil sie von nicht blos chemischem, sondern von allgemein menschlichem Interesse sind. Denn wie es wahrlich nicht das niedrige Gefühl der

Schadenfreude ist, das uns Gefallen an der Tragödie finden lässt, so sind es ebenso wenig Neugierde und Genuss am Skandal, die uns das Studium (ich sage nicht die Lectüre) von Criminalgeschichten so werthvoll erscheinen lassen.

A. Beschreibung von Apparat und Verfahren.

Der hiezu benützte *Apparat* besteht aus *drei* Haupttheilen, einer grösseren Kochflasche als *Entwicklungsgefäss,* einer kleineren als *Vorlage* und einem Kugel-Apparat als zweitem und hauptsächlichen *Condensator*. Auf die grössere Flasche wird vermittelst eines Kautschukstopfens ein knieförmiges, einen Winkel von beiläufig 45° einschliessendes Glasrohr aufgesetzt. Die kleinere Kochflasche dagegen trägt in der einen Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens ein knieförmiges Glasrohr mit einem Winkel von beiläufig 135° (Supplement zu 45°), welches bis in die Mitte des Bauches führt und — um das Abtropfen zu erleichtern — unten abgeschrägt ist. Der Kugel-Apparat stimmt genau mit demjenigen, welchen *Varrentrapp* und *Will* für die Stickstoffbestimmung angegeben haben, überein, nur hat er eine zwei bis vier Mal grössere Capacität. Auch ist dessen Zuleitungsrohr im äusseren Drittel so gebogen, dass es senkrecht in die zweite Oeffnung des Kautschukstopfens der Vorlage eingesetzt werden kann. Die Verbindung zwischen dem Ableitungsrohre des Entwicklungsgefässes und dem Zuleitungsrohre der Vorlage wird mittelst eines guten dickwandigen Kautschukschlauches hergestellt. Derselbe muss so lang sein, dass eine drehende Bewegung des Entwicklungsgefässes in horizontaler Ebene, unbeschadet der Standfestigkeit des übrigen Apparates, möglich ist. Der Boden des Entwicklungsgefässes ist höchstens durch ein Drahtsieb vor der un-

mittelbaren Einwirkung der Flamme eines einfachen Bunsen'-schen Gasbrenners geschützt. Es gewährt dies gegenüber einem Sandbade den Vortheil, dass man die Wärmezufuhr jeden Augenblick beherrscht. Die Vorlage wird von einer federnden Klammer, welche mit Hülfe einer Doppelmuffe an der gleichen Stativsäule befestigt wird, an der auch der Ring für das Entwicklungsgefäss angeschraubt ist, getragen, und der Kugel-Apparat erhält den nöthigen Stützpunkt in einem passend ausgeschnittenen, auf einem daruntergeschobenen kleinen Tischgestell liegenden Stücke Kork oder Holz. Da es zwecklos ist, die Vorlage besonders kühl zu halten, so darf man um so mehr die Längen-Dimensionen der verbindenden Glasröhren so wählen, dass das Entwicklungsgefäss und die Vorlage ziemlich nahe zusammen zu stehen kommen, als bei unserem Verfahren nie eine grosse Heizflamme zur Anwendung gelangt.

Die *Beschickung* des Apparates wird in der Art ausgeführt, dass *zuerst* das *Untersuchungsobject* in das Entwicklungsgefäss gebracht (wobei eine weitergehende Zerkleinerung desselben, als zum Hineinbringen unbedingt nöthig ist, überflüssig erscheint), und darauf allmälig *reine Schwefelsäure* zugesetzt wird. Dabei das Entwicklungsgefäss in kaltes Wasser zu stellen, erscheint nur dann angezeigt, wenn das Untersuchungsobject *eine ausnahmsweise grosse Menge Chlornatrium* enthalten sollte. Die Vorsichtsmassregel der gleichzeitigen Abkühlung ist also ganz überflüssig, ja sogar im Widerspruche mit dem angestrebten Zwecke — rasche Zerstörung der organisirten Substanz —, wenn der entleerte Magen oder die Leber des Vergifteten das Untersuchungsobject bilden sollte. Die *Quantität* und der *Concentrationsgrad* der zu verwendenden Säure richtet sich nach der Beschaffenheit des Untersuchungsobjectes. Man trachte darnach, dass das schliess-

lich resultirende Gemenge auf *einen* Gewichtstheil Wasser *gegen drei* Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure enthält und dabei doch *flüssig genug* ist, um ohne Bedenken erwärmt werden zu dürfen. Man thut desshalb (aber auch nur dann, wenn man wegen Anwesenheit von viel Chlornatrium befürchten muss, es könnte sich bei der eintretenden Erwärmung Chlorarsenik verflüchtigen) gut, sich neben der concentrirten auch solche Schwefelsäure vorräthig zu halten, die mit $^1/_6$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist (wie man sie gewöhnlich bei der Darstellung des Salzsäuregases benützt). Man wird dann je nach dem Wassergehalt und der physikalischen Beschaffenheit (Dichtigkeit, Porosität) des Untersuchungsobjectes entweder Säure von der einen oder aber von der anderen Stärke, oder auch von beiden zugleich verwenden. Nachdem die Schwefelsäure zugesetzt worden, lässt man das Ganze noch wenigstens 12 Stunden stehen. Es gewährt dies den nicht unwesentlichen Vortheil, dass dadurch der Schwefelsäure Gelegenheit geboten wird, schon *vor der Destillation* eine mächtig zerstörende Wirkung auf die vorhandene organisirte Substanz auszuüben. Es werden bei dieser Behandlung animalische Organe *gänzlich zergehen,* so dass das Geschäft der mechanischen Zerkleinerung derselben unter allen Umständen bedeutend, nicht selten sogar, wie z. B. bei einem Magen, auf Null reducirt ist. Das hat aber nicht allein den Vortheil, dass hiedurch dem Experten eine oft höchst eckelhafte Operation ganz oder theilweise erspart wird, sondern dass auch die Sicherheit des Verfahrens steigt. Denn man wird zugeben müssen, dass die Reinlichkeit in der Ausführung und folglich auch die Sicherheit in dem Erfolg bei allen chemischen Untersuchungen Schritt hält mit der Vereinfachung der nöthigen Operationen. — Erst *zuletzt* wird das *Chlornatrium* hinzugefügt. Wendet

man dasselbe von der Beschaffenheit, die es durch Schmelzen und nachfolgendes Ausgiessen auf eine Metallplatte erhält, und blos zerstückelt, nicht pulverisirt, an, und ist der bisherige Inhalt des Entwicklungsgefässes, wie es nach der vorhin gegebenen Vorschrift nicht anders sein kann, bis wenigstens auf die Zimmertemperatur erkaltet, so kann man sicher sein, dass auf Zusatz des neuen Gemengtheiles keine Spur von Gasentwicklung eintreten wird. Man nimmt so viel Kochsalz, dass der Boden des Entwicklungsgefässes gerade davon bedeckt ist. Stücke, deren grösste Dimension ein cm beträgt, scheinen mir die angemessensten zu sein. — In die *Vorlage* wird ein $0,_1$—$0,_2$ g wiegender Krystall von *chlorsaurem Kali* gebracht und endlich der *Kugel-Apparat* mit einer doppelt so grossen Anzahl cm^3 *destillirten Wassers* beschickt, als man g Kochsalz in's Entwicklungsgefäss gebracht hat.

Ist der ganze Apparat beschickt und zusammengefügt, so kann man zur *Erwärmung des Entwicklungsgefässes* schreiten. Es darf dies nur auf sehr kleiner Flamme geschehen, damit keine stürmische Gasentwicklung stattfinde. Durch Verkleinerung oder gänzliche Entfernung der Heizflamme, namentlich aber dadurch, dass man das Entwicklungsgefäss in einem in horizontaler Ebene liegenden Kreise bewegt, lässt sich das Uebersteigen in den meisten Fällen leicht vermeiden. Uebrigens ist der Versuch der Hauptsache nach doch nicht als missglückt zu betrachten, wenn auch — was aber einem aufmerksamen Experimentator nur selten begegnen wird — ein geringes Uebersteigen in die Vorlage stattgefunden haben sollte. Das Erwärmen wird nicht lange über den Zeitpunkt hinaus fortgesetzt, *wo kein Chlornatrium mehr in dem Entwicklungsgefässe beobachtet wird,* weil sonst eine massenhafte Bildung von schwefliger Säure eintreten würde. Es verräth sich dies durch das immer stärker werdende Auftreten eines

weissen Rauches, durch die Entfärbung des vorher durch die Einwirkung der Salzsäure auf das chlorsaure Kali in der Vorlage grün gewordenen Inhaltes des Kugel-Apparates, zuletzt sogar durch den an der Spitze des letzteren deutlich wahrzunehmenden charakteristischen Geruch der schwefligen Säure selber. Vom Chlorarsenik wird bei richtiger Beschickung des Entwicklungsgefässes nur ein kleiner Bruchtheil in der Vorlage zurückgehalten. Weitaus der grössere Theil gelangt bis in den Kugel-Apparat. Hier und in der Vorlage findet aber in Folge der bei Gegenwart von Wasser oxydirenden Wirkung des Chlors eine *Ueberführung des Chlorarseniks in Arsensäure* statt. Wenn nicht zu wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist, wird neben dem Chlorarsenik fast nur Salzsäuregas aus dem Entwicklungsgefäss austreten. Der Inhalt des Kugel-Apparates erwärmt sich in Folge der chemischen Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf das Wasser — das ist die Bildung der *eigentlichen Salzsäure* nach *Thomsen* — erheblich, und in der Vorlage wird während der ganzen Destillation das Fallen auch nicht *eines* Tropfens beobachtet. Dagegen wird die Quantität des in der Vorlage sich ansammelnden Destillates um so bedeutender ausfallen, je mehr Wasser im Vergleich zur Schwefelsäure in dem Entwicklungsgefässe enthalten ist.

Nach beendigter Destillation kann man, wenn dieselbe unter *normalen* Verhältnissen stattgefunden und die Vorlage folglich sozusagen leer geblieben ist, sofort zur Untersuchung des Inhaltes des Kugel-Apparates schreiten. Anderen Falls, wenn in der Vorlage sich so viel Destillat vorfinden sollte, dass der Boden derselben wenigstens einige mm hoch damit bedeckt erscheint, so wird die Verbindung zwischen Entwicklungsgefäss und Vorlage in der Art gelöst, dass man den verbindenden Kautschukschlauch an dem Zuleitungsrohr der *Vorlage* stecken lässt. Nachdem derselbe ver-

mittelst eines Quetschhahnens verschlossen worden, erwärmt man die Vorlage so lange auf äusserst kleiner Flamme, und ohne dass diese den Boden jener berühren würde, bis das Stück chlorsaures Kali zergangen und auch die grünliche Färbung verschwunden sein wird. Auch kann man in die Vorlage, wenn nöthig, noch mehr chlorsaures Kali bringen, was, wenn dasselbe in schmalen, länglichen Stücken, nach vorheriger Entfernung des Kautschukschlauches, mit Hülfe einer Pincette in das Zuleitungsrohr eingeschoben wird, wiederum, ohne den Apparat weiter auseinander nehmen zu müssen, auszuführen leicht möglich ist. Nun wird man die Vorlage, nachdem man zuvor den Kautschukschlauch mit dem Quetschhahnen über die Einmündung des Zuleitungsrohres gestülpt hat, zuerst wieder nur ganz gelinde, später aber bis zum Sieden erhitzen, so dass die vom Chlor herrührende Färbung völlig verschwinden, schon vorher aber die Umwandlung allfällig noch vorhandenen Chlorarseniks in Arsensäure sich vervollständigen wird. Ist die so erhaltene arsensäurehaltige Flüssigkeit, was unter solchen Verhältnissen sehr häufig der Fall ist, durch darauf schwimmende fettartige Stoffe verunreinigt, welche mit grösster Hartnäckigkeit dem Angriffe des Chlors widerstehen, entfernt man dieselben am einfachsten durch Filtriren. Das Fett bleibt am Papierfilter hängen.

Uebrigens sind die soeben dargelegten Verhältnisse, wie wiederholt angedeutet, *durchaus nicht die normalen.* Hat man mit dem Zusatze von Schwefelsäure nicht gegeizt, so wird man von all' diesen Weitläufigkeiten verschont bleiben und nur noch — was natürlich in allen Fällen zu geschehen hat — nöthig haben, den in eine Kochflasche übergeführten Inhalt des Kugel-Apparates durch Kochen vom Chlor zu befreien. Eine Verflüchtigung von Chlorarsenik ist dabei

nicht zu befürchten. Nach *Schacht* (Arch. Pharm. [2], 76, pg. 139) wird erst bei 113—113,5° ein arsenhaltiges Destillat erhalten, wenn eine salzsaure Lösung von arseniger Säure mit chlorsaurem Kali erwärmt wird. Und *H. Rose* findet, dass nur in dem Falle sich Spuren von Arsenik verflüchtigen können, wo das chlorsaure Kali nach und nach zugesetzt werde, *insofern dabei die Destillation beginne, bevor die Ueberführung des Chlorarseniks in Arsensäure vollendet sei.* Endlich beweisen die auf Veranlassung von *Fresenius* durch *A. Souchay* (Zeitschrift analyt. Chem., I, 447) ausgeführten Versuche, dass, wenn eine Lösung von Arsensäure in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. destillirt wird, das Destillat, selbst wenn schon mehr als die Hälfte übergegangen ist, wenig mehr als 0,1 % des vorhandenen Arseniks enthält.

Man wird sich nun, falls man in dieser Richtung nicht schon von vorneherein einen Anhaltspunkt besitzt, in erster Linie Kenntniss davon verschaffen müssen, ob man es überhaupt mit Arsenik und wenn ja, mit wie viel etwa zu thun habe. Zu diesem Zwecke wird man einen kleinen Theil des zuvor *abgewogenen* Inhaltes des Kugel-Apparates in den Apparat von Marsh bringen und demselben bei nur *schwach* oder gar nicht eintretender Reaction noch mehr, unter Umständen den ganzen Rest, endlich auch den Inhalt der Vorlage nachgiessen. Bei *stärkerer* Reaction wird man dagegen passend mit einem anderen Theile des Destillates eine andere empfindliche Reaction auf Arsenik anstellen. Als solche empfiehlt sich diejenige mit *Schwefelwasserstoff,* wobei man aber in gebührender Berücksichtigung der Thatsache, dass das Arsenik nunmehr als Arsensäure in der Flüssigkeit enthalten ist, letztere unmittelbar vor dem Einleiten des Gases bis zum Kochen erwärmen wird. Unserem Verfahren sich noch unmittelbarer anschmiegend, als die Reaction mit Schwefel-

wasserstoff, ist der von *Bettendorff* (Zeitschrift anal. Chem., IX, pg. 105, aus Zeitschr. Chem. [N. F.] V, pg. 492] vorgeschlagene Nachweis des Arseniks. Derselbe besteht darin, dass zu der Lösung der arsenigen Säure oder Arsensäure in Salzsäure *Zinnchlorür,* das ebenfalls in Salzsäure gelöst ist, gesetzt wird. Es entsteht ein brauner, voluminöser Niederschlag von zinnhaltigem Arsenik. Die *Concentration der Salzsäure* ist dabei von entscheidender Bedeutung. Die Salzsäure muss wenigstens ein specifisches Gewicht von $1,_{123}$ haben, wenn die Fällung eine vollständige sein soll. Man wird also die Quantität des Wassers im Kugel-Apparat und des Kochsalzes im Entwicklungsgefäss entsprechend bemessen müssen. Sollte endlich bei der ersten Probe im Marshischen Apparat eine *sehr starke* Reaction erhalten worden sein, so kann man das Arsenik durch Fällung der Arsensäure nach dem Verfahren von *Levol* als *arsensaure Ammon-Magnesia* quantitativ bestimmen.

Ich bin dabei stets so verfahren, dass ich die Flüssigkeit in einem in ein Wasserbad eingesenkten Becherglase vollständig eindampfte. Es verflüchtigt sich sämmtliche Salzsäure, und es bleibt blos ein Gemisch von *Arsensäure* mit in der Regel sehr wenig, bei zu lange fortgesetzter Destillation dagegen entsprechend mehr *Schwefelsäure* — herrührend von der Oxydation der gebildeten schwefeligen Säure — zurück. Hiezu setzt man *verdünntes Ammoniak* (1 Theil Ammoniakflüssigkeit von $0,_{96}$ spec. Gew. und 3 Theile Wasser), worauf eine klare, farblose Lösung erhalten werden soll, aus welcher man endlich mit der bekannten *Magnesia-Mixtur* (nach Fresenius 1 Theil krystallisirte schwefelsaure Magnesia, 1 Theil Chlorammonium, 8 Theile Wasser und 4 Theile Ammoniakflüssigkeit von $0,_{96}$ spec. Gew.) die Arsensäure fällt. Nachdem dann das Becherglas über Nacht, mit einer gut schlies-

senden Kappe aus Kautschuk oder dickem Pergamentpapier bedeckt, gestanden ist, wird dessen Inhalt auf ein gewogenes Filter gebracht und das Filtrat direct in einen graduirten Glascylinder laufen gelassen. Man wird darin, nachdem sämmtliche Mutterlauge durchfiltrirt, das Niveau ablesen und darauf mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak den Niederschlag so lange auswaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, in eine mit Salpetersäure versetzte, auch nach Zusatz der Probe noch *sauer befundene* Lösung von Silbernitrat gebracht, keine Trübung mehr bewirkt. Endlich wird der Niederschlag bei 105° in dem unter III beschriebenen Trocken-Apparate völlig getrocknet und zu dem Gewichte desselben auf je 16 cm^3 *erstes* und doppelt so viel *zweites* Filtrat ein mg addirt. Ich ziehe das Verfahren, zunächst die Salzsäure vollständig durch Verdampfen zu beseitigen, dem freilich kürzeren, wo die stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und dann sofort zur Fällung der Arsensäure mit Magnesia-Mixtur geschritten wird, entschieden vor. Denn in diesem Fall ist, wie ich mich durch einen Parallelversuch überzeugte, wegen des ungeheuren Ueberschusses von *Chlorammonium,* die Fällung eine weniger vollständige. Dabei verkenne ich zwar keineswegs, dass auch das Verfahren der gänzlichen Verjagung der Salzsäure nicht ganz fehlerfrei sein mag, indem ein geringer, durch Verflüchtigung bewirkter Verlust an Arsenik nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt. Allerdings sind die oben berührten Versuche von Souchay hier nicht ganz massgebend, indem bei denselben die Flüssigkeit in einer Retorte fortwährend im Sieden erhalten wurde und der Siedepunkt der Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 bekanntlich bei 110° liegt, während beim Verdampfen in einem in ein Wasserbad eingesenkten Becherglase eine Temperatur herrscht, die tiefer

steht als die Siedetemperatur des Wassers. Was dann die Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia in einer concentrirten Lösung von Salmiak betrifft, möge man die exacten, von *Fresenius* (Zeitschr. anal. Chem., III, pg. 208) und von *Puller* (a. a. O., X, pg. 55) gemachten Erhebungen vergleichen. Statt die *arsensaure Ammon-Magnesia* bei 105° zu trocknen und dann mit *einem Aequivalent Wasser* in Rechnung zu bringen, kann man sie auch unter den von *Wittstein* (a. a. O., II, pg. 19. Vgl. auch *Puller* a. a. O., X, pg. 62), angegebenen Vorsichtsmassregeln in *pyroarsensaure Magnesia* überführen.

Ich halte es im Allgemeinen nicht für zweckmässig, den Inhalt des Kugel-Apparates mit demjenigen der Vorlage zu vermischen, sondern ziehe es vor, den ersteren zuerst für sich allein weiter zu verarbeiten. Denn einmal enthält derselbe ja unter normalen Verhältnissen stets die *Hauptmasse* des vorhandenen Arseniks, und dann kömmt dasselbe dort zugleich im *reinsten Zustande* vor. Dagegen mag man immerhin bei quantitativen Bestimmungen, nachdem zuvor der Inhalt der Vorlage, resp. das Spülwasser aus derselben *für sich allein* vollständig eingedampft, der Abdampfrückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt und die nunmehr erhaltene Lösung, wenn nöthig — ein Fall, der beim Inhalte des Kugel-Apparates nie vorkömmt — *filtrirt* worden ist, den schliesslich auf Zusatz der Magnesia-Mixtur entstandenen Niederschlag zu dem aus dem Inhalte des Kugel-Apparates erhaltenen auf das gleiche Filter bringen.

Um sich Kenntniss davon zu verschaffen, *ob durch die erste Destillation alles vorhandene Arsenik ausgeschieden worden ist,* wird man derselben nach Zusatz einer neuen, etwa halb so starken Dosis Kochsalz und einer entsprechenden Quantität Schwefelsäure *eine zweite* und dieser nöthigenfalls auch eine dritte folgen lassen. Die Ausbeute an Arsenik

wird dabei, wenn bei der ersten Destillation nicht ganz unverhältnissmässig wenig Kochsalz verwendet worden ist, oder aber bezüglich des Vertheilungs- und Löslichkeitszustandes des Arseniks nicht ganz aussergewöhnliche Verhältnisse bestanden haben, ungleich geringer oder auch geradezu gleich Null ausfallen.

Wenn es nun einerseits als ein Vorzug der soeben beschriebenen Untersuchungs-Methode betrachtet werden muss, dass dieselbe gestattet, das Arsenik — wenn auch nicht theoretisch, doch praktisch — durch einen einzigen Process in einer Verbindungsform, der *Arsensäure,* auszuscheiden, die verschiedene qualitative Nachweisungen und quantitative Bestimmungen zulässt, so möchte ich anderseits ein besonderes Gewicht darauf legen, dass dabei ein Apparat zur Anwendung gelangt, der von dem Augenblick an, wo er mit dem Untersuchungsobject beschickt ist, bis zu demjenigen, wo das Gift in eine bestimmbare Form übergegangen, so zu sagen ganz geschlossen ist. Denn eben darin liegt ja der Hauptgrund, warum die Nachforschung nach Arsenik für eine so heikle, ja peinliche Aufgabe gehalten wird, dass man sich dabei so sehr davor in Acht zu nehmen hat, selber etwas vom gesuchten Stoff in die Analyse zu bringen. Welche Vortheile aber in dieser Beziehung ein *geschlossener Apparat* vor einem *offenen,* eine *einfache, kurz dauernde Operation* vor einem *viel Zeit beanspruchenden System von solchen* voraus hat, das bedarf wahrlich keiner weiteren Begründung. Dagegen kann ich nicht umhin, mich hier noch über einen Punkt, dem man meiner Ansicht nach immer *noch lange nicht* die ihm zukommende Bedeutung beimisst, etwas näher auszusprechen: *die Prüfung des Apparates und der Reagentien.* Es ist bekanntlich vorgeschlagen worden (Wöhler, Mineral-Analyse, pg. 224), nur *neue,*

ungebrauchte Geräthschaften zu benützen und jedes Reagens einzeln in der Quantität von *wenigstens einer Unze* und während *wenigstens einer halben Stunde* im Apparat von Marsh auf Arsenik zu prüfen. Man sieht aber leicht ein, dass, abgesehen von den äusseren Schwierigkeiten und Hemmnissen, mit denen die Befolgung der ersten Anforderung verknüpft sein kann, und der für den Fall, dass die Reagentien rein sind, unnöthigen Umständlichkeit, die eine nothwendige Folge der Berücksichtigung der andern ist, die gewissenhafteste Befolgung beider Vorschriften keineswegs absolute Sicherheit gewährt. Denn wenn es auch sehr wenig wahrscheinlich ist, dass eine noch nie gebrauchte chemische Geräthschaft mit Arsenik verunreinigt sei, so ist dies denn doch nicht über jedem Zweifel erhaben, und wenn man glaubt, eine halbstündige Prüfung eines Reagens im Marshischen Apparate sei genügend, so befindet man sich geradezu im Irrthum. Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Salzsäure unter solchen Umständen keine wahrnehmbare Spur eines Arsenikspiegels erzeugt, während doch ein ganz merklicher nach $^5/_4$stündiger Prüfung zum Vorschein kömmt. Durch Zusatz von neuen Mengen *Salzsäure* und fortgesetztes Glühen würde man den Anflug von dem nun einmal in solcher Salzsäure, wenn auch nur in minimer Menge, vorkommenden Arsenik immer dicker und deutlicher erhalten können. Welche Garantie hat nun derjenige, welcher solche Salzsäure bei einer Untersuchung auf Arsenik verwendet, *wo die Salzsäure in Masse zur Verwendung gelangt,* wie bei dem Verfahren von Fresenius und Babo, oder demjenigen von Schneider und Fyfe nach den Modificationen von Penny und Wallace, Liebig, Ludwig? Bei der vorausgegangenen halbstündigen Prüfung hat er keinen merklichen Arsenikspiegel erhalten; sicherlich wird er aber — sorgfältige

Arbeit selbstverständlich vorausgesetzt — einen solchen, selbst wenn im corpus delicti keine Spur dieses Giftes vorhanden wäre, bei der Endprüfung bekommen. Denn das in der *ungleich grösseren* für die Hauptuntersuchung verwendeten Menge Salzsäure vorhanden gewesene Arsenik *muss ja nothwendig durch den Gang der Untersuchung selbst concentrirt worden sein.* Was hier über die Prüfung speciell der Salzsäure gesagt ist, gilt natürlich von jedem Reagens, dessen massenhafte Verwendung für die betreffende Methode charakteristisch ist, also namentlich auch von dem Kochsalz und der Schwefelsäure, wie solche sowohl bei dem ursprünglichen Verfahren von Schneider und Fyfe, als auch bei der Modification von Sonnenschein und der von mir vorgeschlagenen verwendet werden. Denn das liegt ja geradezu *im Wesen* jedweder Methode der Nachforschung nach Arsenik, dass dieses, *indem es von einer grossen Masse fremder Substanz getrennt, zugleich auf ein relativ kleines Volumen eingeengt wird.*

Vollkommene Sicherheit ist auf keinem andern Wege erreichbar, *als dass der Apparat und die Reagentien vor der Hauptuntersuchung* **vollkommen gleich** *wie bei dieser behandelt, die Reagentien also auch in* **gleicher Quantität** *angewendet werden.* Einzig und allein ein solcher *Parallel-Vorversuch,* der sich von dem Hauptuntersuch lediglich dadurch unterscheidet, dass dabei das corpus delicti fehlt, ist im Stande, jene *volle Gewissenberuhigung* zu gewähren, die für den Experten nicht nur dringend wünschbar, sondern geradezu *absolut nothwendig* ist.

Das *Charakteristische* der von mir vorgeschlagenen Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe liegt offenbar neben dem Umstande, *dass das abdestillirte Chlorarsenik schon im Destillations-Apparate selbst in Arsensäure über-*

geführt wird, hauptsächlich darin, *dass dabei ein sehr bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure zur Anwendung gelangt.* Insofern kann mein Verfahren als eine Combination desjenigen von Schneider und Fyfe mit demjenigen von *Danger* und *Flandin* bezeichnet werden. Die Befürchtung, es könne sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz schweflige Säure bilden, verliert ihre Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die schweflige Säure durch das Chlor in der Vorlage sogleich wieder zu Schwefelsäure oxydirt werden muss. Ueberdies wird man bei einiger Ueberlegung leicht finden, dass die Hoffnung, es entstehe gar keine schweflige Säure, wenn Chlornatrium und Schwefelsäure zu gleichen Aequivalenten verwendet werden, nicht genügend begründet ist. Denn was sollte die Schwefelsäure zwingen, ihre Thätigkeit auf das Kochsalz zu beschränken und nicht auch gleichzeitig auf die organischen Stoffe (deren verschiedene substantielle Natur zudem auch nicht ganz gleichgültig sein dürfte) einzuwirken? Auch die *Aussicht,* sich später ganz mit dem Natron zu einem neutralen Salze verbinden zu können, dürfte sie kaum davon abhalten, die unmittelbar mit ihr in Berührung stehenden organischen Theilchen unter allen Umständen zu verschmähen und — mit kluger Voraussicht — geduldig auf die ferner liegenden Chlornatrium-Molecule zu warten, sintemalen und alldieweilen ihr diese ja doch nicht entgehen könnten. Doch es ist hohe Zeit, dass wir das Gebiet des zweckbewussten Handelns, welches wir die Molecule, indem wir den logischen Consequenzen einer uns nicht genügend begründet erscheinenden Behauptung nachgingen, einen Augenblick haben betreten lassen müssen, wieder ausschliesslich seinem einzigen rechtmässigen *geistigen* Eigenthümer, unter gebührender Entschuldigung für die begangene Grenzverletzung, überlassen und mit dem *That-*

sächlichen vorlieb nehmen. Richtig ist nun allerdings, dass der Zeitpunkt, wo das letzte Chlornatrium verschwindet, insofern einen *Wendepunkt* in der Bildung von schwefliger Säure bezeichnet, als dann dieser Process aus einem in bescheidenstem Massstabe nebenbeilaufenden, was er bis jetzt gewesen, in rapider Entwicklung zu einem prädominirenden anwächst. Ich glaube dies in unmittelbaren Causalzusammenhang bringen zu sollen mit dem der Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung auf dem Fusse nachfolgenden *Steigen der Temperatur*. Eine *massenhafte* Bildung von schwefliger Säure sollte man nun allerdings, wie schon oben anempfohlen worden ist, nicht aufkommen, bezw. — denn namentlich bei quantitativen Bestimmungen wird man sich hüten müssen, in's entgegengesetzte Extrem zu verfallen und zu bald aufzuhören — *nicht zu lange gewähren lassen.* Denn lässt sich auch die gebildete schweflige Säure mit Leichtigkeit wieder zu Schwefelsäure oxydiren und ebenso auch die durch die schweflige Säure reducirte Arsensäure *reconstituiren,* so lässt sich dann doch die so in's Destillat gebrachte Schwefelsäure nicht wie die Salzsäure blos durch Eindampfen im Wasserbad entfernen. Das Vorkommen von sehr viel freier Säure in dem mit verdünntem Ammoniak zu behandelnden Abdampf-Rückstand scheint mir nun aber principiell ungehörig.

Soll ich zum Abschlusse der Behandlung der von mir in Vorschlag gebrachten wesentlichen Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe noch *die Vortheile recapituliren,* die dieselbe gewährt, so sind es folgende:

1. Das Arsenik darf im *elementaren Zustande* oder aber *in was immer für einer chemischen Verbindungsform* — als sog. Suboxyd, arsenige Säure, Arsensäure, Arsenit, Arsenat, Schwefelarsenik — ebenso auch im Zustande *verschiedener*

physikalischer Zertheilung — gelöst, ungelöst, gepulvert, in Stücken — in dem Untersuchungsobject enthalten sein, ohne dass desshalb der *Haupterfolg* eigentlich in Frage gestellt wäre. Der Einwand, dass gerade diese vielseitige Leistungsfähigkeit der Methode den Nachtheil habe, dass man nicht erfahre, in welchem Zustande das Arsenik im Untersuchungsobject enthalten sei, fällt dahin, wenn man bedenkt, dass man nicht *alles* verfügbare Material für *einen* Versuch wird verwenden wollen, und dass der Erfolg verschiedener aufeinander folgender Destillationen auf den Zustand, in dem das Arsenik vorkömmt, immerhin Licht zu werfen geeignet ist.

2. Der *wichtigste chemische Process,* die Ausscheidung von *so viel Arsenik* aus dem Untersuchungsobject, *als nöthig* ist, um die Gegenwart desselben *mit Sicherheit nachzuweisen,* vollzieht sich *in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit* (sicher innert einer Stunde).

3. Die *Verbindungsform,* in der das Arsenik *schon im Destillations-Apparat selbst* übergeht, gestattet *verschiedenerlei qualitative Nachweisungen und quantitative Bestimmungen.*

4. Das Verfahren bietet, wenn *Apparat* und *Reagentien* zuvor der von mir unbedingt verlangten *methodischen Prüfung* unterstellt worden sind, *die denkbar grösste beruhigende Gewähr, dass man den zu suchenden Stoff nicht selber in die Analyse hinein gebracht habe.*

5. Der nöthige *Apparat* ist von *einfachster* Construction und die Bestandtheile dazu *leicht zu beschaffen.*

B. Zwei forensische Fälle.

Von den *vier* Fällen wirklicher oder blos behaupteter Arsenikvergiftung, in denen ich von der zuständigen Behörde beauftragt war, Leichentheile und Anderes chemisch zu untersuchen, will ich hier *zwei* mittheilen, zunächst einen (den

einzigen von der Art, der mir vorgekommen) mit *negativem* und dann einen mit *positivem Resultate.* Dabei halte ich es für angemessen, Namen sowohl von Personen, als von Orten zu verschweigen, da der Zweck meiner Mittheilung unmöglich der sein kann, die Personen der Unglücklichen, denen ihre Strafe schon geworden ist, oder gar deren unschuldige Angehörige der Oeffentlichkeit zu denunciren.

Ein Fall mit negativem Resultate.

Ein Mann hatte seine Frau beschuldigt, dass sie ihr monataltes Kind mit Fliegenpapier vergiftet habe. Es lagen indess im Hinblick auf das Vorleben des Mannes schon a priori Gründe zur Annahme vor, dass die schwere Anschuldigung unreinen Motiven entsprungen und objectiv unbegründet sei. Von dieser Anschauung geleitet, ordnete die Behörde vorläufig nur die Verhaftung des Mannes an, zugleich aber auch die Exhumation der Kindsleiche, welche bereits ein Jahr auf dem Kirchhof gelegen hatte. Die Leichenreste, sowie auch ein noch vorhandenes Stück des quästionirlichen Fliegenpapiers wurden Sanitätsrath *C. Rehsteiner,* Apotheker in St. Gallen, und mir mit dem Auftrage übergeben, über diese Objecte „einen chemischen Untersuch walten zu lassen“ und ein Gutachten einzureichen. Und letzteres lasse ich hiemit seinem wesentlichen Wortlaute nach folgen.

Gutachten.

„Zur Untersuchung lagen vor:

I. Die Ueberreste einer Kindsleiche.

II. Ein Stück Fliegenpapier.

I.

Währenddem der Sarg noch gut erhalten war, befand sich die Leiche selber im Zustande fortgeschrittener Ver-

wesung. Alle Weichtheile waren zerflossen und bildeten ein braunes, namentlich von den noch unzerstörten Linnen aufgesogenes, von zahlreichen Würmern belebtes Liquidum. Wir suchten namentlich denjenigen Theil zu bekommen, welcher aus den Unterleibsorganen entstanden sein musste. Einige Knochen — ebenfalls ganz durchfeuchtet — und Schnitzel von dem mittleren Theile des Sargbodens wurden beigefügt. Dies bildete unser Untersuchungsmaterial, bei der einen Probe 116, bei der andern 104 Gramm wiegend.

Bezüglich der einzuschlagenden Methode schien uns der möglichst direct auf's Ziel — Aufsuchung von arseniger Säure — losgehende Weg und eine auf die Spitze getriebene Sorgfalt bei den vorzunehmenden Operationen durch die vorliegenden Verhältnisse geboten zu sein. Denn was zunächst die Natur des aufzusuchenden Giftes betrifft, so war, wie aus II hervorgeht, *nur arsenige Säure* indicirt, und bezüglich des Verfahrens mussten die oben bezeichneten Grundsätze angesichts einer wahren Häufung von Schwierigkeiten aufgestellt werden. Denn wenn sonst bei Arsenikvergiftungen meist ein sehr grosser Ueberschuss des Giftes angewendet wird, was selbstverständlich die Auffindung desselben erleichtert, so war dies hier durchaus nicht anzunehmen, da dasselbe nicht in Substanz, sondern, wie II beweist, im Zustande bedeutender Verdünnung gereicht worden sein musste. Hiezu kommt noch, dass für ein monataltes Kind jedenfalls schon ein kleiner Bruchtheil der für einen Erwachsenen nöthigen Dosis tödtlich sein muss. Eine dritte Schwierigkeit endlich lag in dem Zustande der Leiche. Die im Ganzen verarbeiteten 220 Gramm, wenn auch die Hauptmasse des vorhandenen untersuchungswürdigen Materials ausmachend, bestanden doch grossentheils aus Linnen und konnten so nur wenig von dem ursprünglichen Kinds-

körper enthalten. Aus dem Allem mussten wir den Schluss ziehen, es könne überhaupt nur noch sehr wenig Gift vorhanden sein, und hieraus weiter folgern, dass die Prüfung der anzuwendenden Reagentien mit nicht geringerer Schärfe vorzunehmen sei, als die Untersuchung des Hauptobjectes selber.

Wir begnügten uns desshalb keineswegs mit der Einhaltung der bekannten von Autoritäten empfohlenen Vorsichtsmassregeln, als da sind: Benützung eines eigenen, vorher grundmässig gereinigten, mit einem Extraschlosse versehenen Locales, Gebrauch neuer Utensilien, Prüfung der unverarbeiteten Reagentien während nur einer halben Stunde etc. — wir steckten uns vielmehr das besondere Ziel, *die für den Hauptversuch bestimmten Gefässe und Stoffe bei der Prüfung ganz den gleichen Bedingungen zu unterwerfen, wie später in Verbindung mit den Leichenresten.* Wir verfuhren folgendermassen:

Das Untersuchungsobject wurde unmittelbar aus dem Sarge in eine tubulirte Retorte gegeben und etwas mehr als die gleiche Menge Steinsalz und so viel Wasser beigefügt, dass die Masse gerade davon bedeckt war. Die Retorte setzten wir luftdicht mit einer doppelt tubulirten Vorlage und diese ebenso mit einem weiten Glasrohr in Verbindung. Letzteres mündete in ein Gefäss mit destillirtem Wasser. Zu dem Retorteninhalt liessen wir vermittelst eines Trichterrohrs allmälig concentrirte Schwefelsäure fliessen, im Ganzen ein Aequivalent auf ein Aequivalent Chlornatrium. Später wurde erhitzt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Masse in der Retorte völlig schwarz geworden. Diese Operation wurde aber erst vorgenommen, nachdem in dem *gleichen* Apparat die *gleiche* Menge von den *gleichen* Reagentien in *gleicher* Weise behandelt worden und das in der

Vorlage gesammelte Destillat, in den Marshischen Apparat gebracht, während $^5/_4$ Stunden keinen Anflug in der Glühröhre erzeugt hatte. Ein solcher entstand nun, als das Destillat des eigentlichen Untersuchungsobjectes während der gleichen Zeit der Prüfung unterworfen wurde. Es war derselbe sehr schwach und hatte dem Aussehen nach eine gewisse Aehnlichkeit mit einem beginnenden, bezw. sehr dünnen Spiegel von Arsenik. Die nähere Untersuchung zeigte dann freilich die völlige Abwesenheit dieses Stoffes. Der Anflug verdankte seine Existenz nur kohligen, organischen Materien, die bei der Destillation mit in die Vorlage übergegangen.

Mit der Erlangung dieses negativen Resultates hielten wir aber unsere Aufgabe keineswegs für vollständig gelöst. Da die Ansicht ausgesprochen worden, organische Stoffe könnten, in den Marshischen Apparat gebracht, die Bildung von Arsenwasserstoff hindern oder die Abscheidung oder deutliche Erkennung des Arseniks unmöglich machen, so stellten wir zu unserer Gewissensberuhigung noch einen Nachversuch an. Wir brachten das Destillat von der andern Probe — gefärbt und eigenthümlich riechend, gerade wie das erstere — in den Apparat von Marsh und setzten dann noch ein Milligramm arsenige Säure zu. Nach weniger als einer Viertelstunde schon begann der Anflug, und wir erhielten bei einstündigem Glühen einen Arsenikspiegel, den wir der Tit. Behörde vorzulegen uns erlauben. Denn es wird dieselbe aus der Betrachtung dieser sehr deutlichen Reaction, wie wir, den Schluss ziehen, dass, wenn auch nur $^1/_{10}$ mg arsenige Säure in dem für eine Probe verwandten Untersuchungsmaterial vorhanden gewesen wäre, es uns unmöglich hätte entgehen können. Die Kindsreste enthalten demnach kein Arsenik, wohl aber

II.

das Fliegenpapier. Das uns zugesandte Stück hatte eine Länge von 280—286 und eine Breite von 185—192 mm. Die Untersuchung desselben wurde von Einem von uns allein ausgeführt, da bei quantitativen Analysen nicht wohl zwei zusammen arbeiten können. Es wurden indess zwei Untersuchungen und zwar nach verschiedenen Methoden angestellt. Das Resultat derselben war, dass das Papier $2{,}_{37}$ %, folglich das vorhandene Stück im absoluten Gewichte von $4{,}_{005}$ Grm. $0{,}_{0949}$ Grm. arsenige Säure enthalte.

Im Juli 1867."

Auf das vorstehende Gutachten hin liess der Angeklagte *seine* Anklage, als falsch und blos in seinem durch Eifersucht verwirrten Gemüthszustande wurzelnd, fallen. Er büsste mit zweijähriger Zuchthausstrafe.

Wie man aus der Beschreibung des von uns in diesem Falle eingeschlagenen Verfahrens ersehen haben wird, wurde bei der Marshischen Probe ein schwacher, kohliger Anflug erhalten. Wenn nun auch ein solcher nur bei gänzlichem Mangel an Erfahrung und Vorsicht mit einem schwachen Arsenikspiegel verwechselt werden könnte, so schien es mir doch, dass es zum Mindesten nicht ganz reinlich sei, einer solchen Eventualität nicht von vorneherein möglichst vorzubeugen. Und dies führte denn auf die oben beschriebene wesentliche Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe.

Ich kann auch, indem ich nach langer Zeit dieses Gutachten wieder lese, die Bemerkung nicht unterdrücken, dass es correcter gewesen wäre, das schliesslich zugesetzte mg arsenige Säure, statt direct zum Destillat, vielmehr zur zweiten Hälfte des Untersuchungsobjectes selbst zu setzen. Indessen hat diese nachträgliche Berichtigung eine blos formelle

Bedeutung. Denn ich muss auf Grund der seither von mir angestellten sehr zahlreichen Versuche es nicht nur für höchst wahrscheinlich, sondern geradezu vollkommen sicher bezeichnen, dass das dem Untersuchungsobjecte zugesetzte Arsenik bei der *lange unterhaltenen* Destillation und der *gewaltigen Menge von Steinsalz ganz* in's Destillat hätte übergehen müssen.

Beachtenswerth bei obigem Falle will mir auch der Umstand vorkommen, dass in der verwesenden Leiche für zahlreiche Würmer (deren kräftige, aber vergebliche Versuche, aus dem Bereiche des zerstörenden chemischen Processes herauszukommen, mir noch lebhaft in Erinnerung sind) die *nothwendigen Lebensbedingungen gegeben gewesen sein müssen.* Hätte dies auch der Fall sein können, wenn Arsenik — selbst nur in geringer Menge — zugegen gewesen wäre?

Ein Fall mit positivem Resultate.

Ein Mann, der einen Anderen beseitigen wollte, wusste sich eine — wie auf Grund der unten mitzutheilenden Untersuchungsresultate angenommen werden muss — nicht unbeträchtliche Menge arseniger Säure zu verschaffen. Er brachte dieselbe in ein kleines Säcklein, wo sie dann in der Folge für einen Rest Mehl gehalten worden sein muss. Damit schickte er einen Bekannten, einige Pfund Mehl zu holen und darauf zu einigen Bäckern, um aus dem Mehl einen sog. Eierzopf backen zu lassen. Es wollte aber kein Bäcker darauf eingehen, einer so geringen Quantität Mehl halber einen besonderen Teig anzumachen, so dass der verbrecherische Plan, den Verhassten durch das Danaergeschenk eines vergifteten „Eierzopfes“ aus der Welt zu schaffen, vereitelt war. Um so besser sollte dafür ein anderes, noch grösseres

Verbrechen gelingen. In seinem unbegreiflichen moralischen Stumpfsinn überliess nämlich der Uebelthäter das Mehl Demjenigen, welcher dasselbe in seinem Auftrage gekauft hatte, einem bejahrten, in bescheidenen Vermögensverhältnissen lebenden Manne. Als sich dieser nicht lange darauf eine Mehlsuppe bereiten liess, wozu von dem geschenkten Mehl verwendet wurde, erkrankte er und starb. Zwei Frauenspersonen wachten und beteten bei der Leiche. Die Frau des Verstorbenen setzte ihren Gästen „einen Kaffee“ vor, welchem sie aus besonderem Wohlwollen für die ihrem frommen Dienste obliegenden Personen eine sog. Kratzeten, d. i. eine zerhackte Omelette, beifügte. Hiezu wurde wieder von dem verhängnissvollen Mehl gebraucht. Es starben Beide. Der übrig gebliebene Rest des Mehles aber, welches nun doch allgemach Verdacht erregt zu haben scheint, wurde aus der Schublade, in die es aus dem Säcklein übergeführt worden war, in den Abtritt geworfen.

Drei Menschen waren so der Gewissenlosigkeit eines andern, welchem sie nichts zu Leide gethan, zum Opfer gefallen. Welche Ausdehnung müsste aber erst das unverschuldete Unglück angenommen haben, wenn einer der angefragten Bäcker auf das Gesuch eingegangen, aber, um nicht wegen der unbedeutenden Menge Mehl einen besondern Teig anzumachen, dasselbe mit einer grössern Menge andern Mehls verbacken hätte?

Das Ende der Tragödie — doch nein, die Handlungsweise unseres „Helden“ hat zwar gewiss etwas sehr *Trauriges,* aber absolut nichts *Tragisches* an sich — das Ende der Criminalgeschichte aber war, dass der Verbrecher sich in der Untersuchungshaft erhängte.

Auch die diesen Fall beschlagende chemische Untersuchung habe ich in Verbindung mit Sanitätsrath *Rehsteiner*

ausgeführt, und lasse ich hiemit das von uns bei der Tit. Sanitätscommission eingereichte bezügliche Gutachten seinem wesentlichen Inhalte nach folgen.

Gutachten.

„Zum Zwecke chemischer Untersuchung standen zu unserer Verfügung:

I. Leber, Magen und ein Theil der Gedärme des ver-verstorbenen N. N.
II. Die gleichen Organe der verstorbenen M. M.
III. Magen und Gedärme der verstorbenen M'. M'.; alle diese menschlichen Ueberreste im Zustande beginnender Fäulniss.
IV. Mehl, „dem Abtrittrohr enthoben, mit etwas Koth vermischt".
V. Mehl, an den Wandungen einer Schublade haftend, und
VI. Zwei Omelettestückchen (sog. Kratzeten).

1. Qualitative Analyse.

Was zunächst die Natur des vorhandenen Giftes betrifft, so musste uns, obgleich über die Erscheinungen, unter denen die Verunglückten gestorben, nichts angegeben worden, doch schon der Umstand, dass auch anderwärts (erst kürzlich wieder in Würzburg) Mehl mit arseniger Säure vergiftet worden, ein Verfahren, das sich dem Verbrecher, abgesehen von der hohen Giftigkeit dieses Stoffes, schon desshalb empfiehlt, weil durch den Arsenikzusatz weder das Aussehen noch der Geschmack des Mehles eine merkliche Veränderung erleidet, den Gedanken wach rufen, es dürfte wohl auch hier der Liebling der Giftmischer Verwendung gefunden haben.

Wir begannen desshalb unsere praktischen Arbeiten mit der Aufsuchung von Arsenik im Untersuchungsobject VI, wozu wir indess nur eines der beiden kleinen Omelettestücke, ca. 3,3 Grm. wiegend, verwendeten. Das Resultat entsprach unserer Erwartung mehr als vollständig, indem eine geradezu überraschend starke Reaction auf Arsenik erhalten wurde. Darauf wiesen wir das Vorhandensein des letzteren noch im Magen von I, in der Leber von II, im Magen und Darminhalt von III, endlich im Mehl IV und V nach. Von I, II und III wurde nur ein Theil des vorhandenen Materials, von I 57 — den *corrodirten* Theil bildend — von II 45,5 und von III 44 Grm. in Arbeit genommen. Das Gesammtgewicht des Untersuchungsobjectes IV dagegen betrug nur 0,6 und dasjenige von V 2 Grm., so dass beide Quantitäten ganz — selbstverständlich aber jede für sich — verarbeitet werden mussten. Als sichtbare Resultate dieser sechs Untersuchungen legen wir der Tit. Behörde vor:

Von I einen Arsenikspiegel in einem zugeschmolzenen Glasrohr.
„ II zwei Arsenikspiegel in einem zugeschmolzenen Glasrohr.
„ III zwei Arsenikspiegel in einem zugeschmolzenen Glasrohr.
„ IV zwei Arsenikspiegel in einem zugeschmolzenen Glasrohr.
„ V einen zu zwei Ringen von arseniger Säure oxydirten Arsenikansatz in einem Glasrohr, und
„ VI einen Arsenikspiegel (VI, a) in einem Glasrohr und Arsenflecken (VI, b) auf einem Porcellanscherben.

Wir sind bei unserer Untersuchung nach der schon früher von uns benützten Methode, welche nach unserer

Ansicht nicht nur schneller zum Ziele führt, als irgend eine andere, sondern auch grössere Sicherheit gewährt, verfahren. Das Verfahren besteht darin, dass das Untersuchungsobject mit mindestens der gleichen Gewichtsmenge geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und so viel Schwefelsäure, als zur nicht ganz vollständigen Zerlegung des letztern nöthig ist, destillirt und, was in die Vorlage übergegangen, direct in den Marshischen Apparat gebracht wird. Diese Operation wurde aber bei I, II und III — den Leichenbestandtheilen — und VI — dem Omelettestückchen — erst vorgenommen, nachdem in dem *gleichen* Destillationsapparat von dem *gleichen geschmolzenen* Kochsalz mit der *gleichen* Schwefelsäure vor *jeder* der vier Hauptprüfungen in *gleicher* Weise behandelt worden war und das Destillat, in den Apparat von Marsh gegeben, selbst nach mehr als einstündigem Glühen keine Spur von Arsenikanflug bewirkt hatte.

2. Quantitative Analyse.

Die überraschend starke Arsenikreaction, die mit dem einen Omelettestückchen erhalten worden, liess hoffen, dass im zweiten sich die *Menge* des Giftes werde bestimmen lassen. Diese quantitative Analyse wurde von Einem von uns in der Weise ausgeführt, dass aus $2,_{638}$ Grm. des Backwerkes das Arsenik als Chlorarsenik abdestillirt, dieses durch chlorsaures Kali in Arsensäure übergeführt und letztere endlich als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt und gewogen wurde. Von diesem Salze wurden erhalten $0,_{2302}$ Grm., was $0,_{1199}$ Grm. arseniger Säure entspricht. Berechnen wir diese Quantität auf 100, so bekommen wir $4,_{54}$ %, einen wahrhaft enormen Giftgehalt, der schon den Genuss *eines* Bissens der untersuchten Speise für einen gewöhnlichen Menschen tödtlich machen musste.

Im April 1868."

Auch bezüglich dieses Gutachtens sehe ich mich zu einigen nachträglichen Bemerkungen veranlasst.

Zunächst kann ich nicht umhin, mich dem s. Z. von Professor *Schwarzenbach* in Bern anlässlich eines bekannten Criminalprocesses ausgesprochenen Wunsche anzuschliessen, es möchten doch die Aerzte in den Fällen, wo sie Grund haben, eine Vergiftung anzunehmen und desshalb die Mithülfe des Chemikers ansprechen, dem letzteren nicht vorenthalten, *was für Gifte* ihrer Meinung nach überhaupt *indicirt* sind. Es beruht auf total falschen Voraussetzungen, wenn man durch geheimnissvolles Stillschweigen über bereits festgestellte Thatsachen von dem Chemiker ein vorurtheilsfreieres Gutachten erhalten zu können vermeint.

Wenn von dem auf Arsenik untersuchten Magen gerade der *corrodirte* Theil in Arbeit genommen wurde, so liegt der Grund darin, dass ich schon in einem früheren Falle, wo ich den Magen eines in Folge von Arsenikgenuss Gestorbenen zu untersuchen hatte, die angegriffenen Theile der Magenwandung *besonders stark arsenikhaltig* gefunden hatte.

Endlich wird man beachten, dass auch das in diesem zweiten Falle von uns eingeschlagene Verfahren — abgesehen von der *methodischen* Prüfung von Reagentien *und Apparat* — das *ursprüngliche Schneider'*sche ist. Die oben beschriebene von mir in Vorschlag gebrachte wesentliche *Modification* desselben ist das Resultat von zahlreichen *nachträglichen* Versuchen, welche von mir angestellt wurden, in der Absicht, das Verfahren zu verbessern.

C. Ueber den Nachweis anderer metallischer Gifte neben Arsenik.

Dragendorff bezweifelt zwar in der *zweiten* Auflage seines vortrefflichen Werkes *„Die gerichtlich-chemische Ermittelung*

von Giften, St. Petersburg, 1876" bei der Besprechung des Verfahrens von *Schneider und Fyfe* nicht mehr, wie er es in der *ersten* Auflage gethan, ob, selbst bei ziemlich lange fortgesetzter Destillation, die Verflüchtigung des Arseniks eine vollständige sei, bemerkt auch, dass die mitunter beobachtete Wiederbildung von Schwefelarsenik im Halse der Retorte resp. des Destillir-Apparates bei *meiner* Modification nicht vorkommen dürfte, hält aber sein früheres Bedenken aufrecht, dass der Ausscheidung allfällig vorhandener anderer giftiger Metalle die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem schwefelsaurem Natron, die denselben beigemengt sein würden, nicht günstig seien, und schliesst die Beschreibung meines Verfahrens mit dem Ausspruche: *„Wenn man nur Arsenik suchen will, so ist diese Methode gewiss sehr zu empfehlen."*

Indem ich selber umgekehrt von der Ansicht ausging, dass der Nachweis allfällig zugegener anderer giftiger Metalle keineswegs mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden sein könne, und, wenn auch auf der einen Seite allerdings durch die bedeutende Quantität sauren schwefelsauren Natrons *und* die noch bedeutendere *freier Schwefelsäure* erschwert, dafür auf der andern Seite durch den Zustand *vollständiger Zerstörung,* in welchem sich die *organisirte Substanz* befindet, erleichtert sein müsse, veranlasste ich *Dr. G. Ambühl,* früher mein Schüler, damals städtischer Reallehrer, jetzt Kantonschemiker, in dieser Richtung Versuche anzustellen, welche Versuche zugleich zeigen sollten, dass die Ausscheidung des Arseniks nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren andern Händen nicht minder gut gelinge, als den meinigen. Denn Das ist in meinen Augen ein Prüfstein für jede Methode, dass sie auch andern Männern vom Fach keine *besondern* Schwierigkeiten bereite und dadurch

des Charakters einer individuellen Specialität oder gar Virtuosität entkleidet werde. Ich gebe nun im Nachfolgenden an der Hand der mir von Dr. Ambühl übergebenen schriftlichen Notizen eine kurze Darlegung dieser im Laboratorium der Kantonsschule ausgeführten Analysen.

Versuch 1. Das Entwicklungsgefäss war *beschickt* mit 20 g *Weissbrod,* 25 cm^3 Wasser, 80 cm^3 Schwefelsäure, 20 g Chlornatium, ferner 1) *0,025 g arseniger Säure,* 2) *0,230 g krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxid* und 3) *0,285 g Quecksilberchlorid.*

Die Erwärmung dauerte eine Stunde. Der Rückstand im Entwicklungsgefässe wurde mit heissem Wasser extrahirt, das Extract auf 800 cm^3 verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Schwefelmetalle in Salzsäure gelöst. Sodann wurde das Quecksilber mit phosphoriger Säure als Chlorür und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer gefällt und letzteres in Kupferoxyd übergeführt. — Die im Destillat enthaltene Arsensäure wurde nach dem oben angegebenen Verfahren als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt.

So wurden schliesslich gefunden:

1) 0,0423 Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend 0,02204 *Arsentrioxid* = *88,2* % der zugesetzten Menge,

2) 0,0809 Hydrargyrochlorid, entsprechend 0,0929 *Hydrargyrichlorid* = *32,6* % der zugesetztenMenge, und

3) 0,0675 Cuprioxid, entsprechend 0,2120 kryst. *Cuprisulfat* = *92,2* % der zugesetzten Menge.

Versuch 2. Beschickung: 33 g vom *Mastdarm* eines Ochsen, 65 cm^3 Schwefelsäure, 15 g Chlornatrium, ferner *1) 15 cm^3* einer wässerigen Lösung, *die im cm^3 0,000982 g arsenige Säure* enthielt, *2) 0,263 g* krystallisirtes *essigsaures Bleioxid,* und *3) 0,341 g* krystallisirtes *schwefelsaures Zinkoxid.*

Die Destillation dauerte diesmal nur eine halbe Stunde. Der Rückstand wurde wieder mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug auf 800 cm^3 verdünnt, hierauf mit siedender Sodalösung gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Gelöste nochmals, zum Zwecke der Fällung des Zinks, mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, das Ungelöste dagegen, vereint mit dem eingeäscherten ersten Extractions-Rückstande, mit siedender Sodalösung aufgeschlossen, das entstandene kohlensaure Bleioxyd in Salpetersäure gelöst und schliesslich mit Schwefelsäure gefällt.

So wurden gefunden:

1) $0,_{0268}$ g Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend $0,_{01396}$ *Arsentrioxid* = $94,_8$ % der zugesetzten Menge,

2) $0,_{1041}$ g Plumbumsulfat, entsprechend $0,_{1302}$ kryst. *Plumbumacetat* = $49,_5$ % der zugesetzten Menge, und

3) $0,_{0927}$ Zinkoxid, entsprechend $0,_{3280}$ kryst. *Zincumsulfat* = $96,_2$ % der zugesetzten Menge.

Versuch 3. Beschickung: $0,_{2986}$ g Quecksilberchlorür, $0,_{4185}$ g krystallisirtes *essigsaures Bleioxyd,* im Uebrigen ganz wie beim vorigen Versuche.

Nachdem die Destillation 50 Minuten lang unterhalten war, fanden sich im Entwicklungsgefässe die drei Stücklein, in denen das Quecksilberchlorür zugesetzt worden war, vollkommen intact vor (sie wogen $0,_{2983}$ g). In das wieder auf 800 cm^3 gebrachte Filtrat vom Destillations-Rückstande wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung wieder mit Schwefelsäure gefällt. Der unlösliche Rückstand dagegen wurde eingeäschert und dann wie bei Versuch 2 in reines Sulfat übergeführt.

Gefunden:

1) $0,_{0280}$ g Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend $0,_{01459}$ *Arsentrioxid* = *99,*$_0$ % der zugesetzten Menge,

2) $0,_{0900}$ Plumbumsulfat, entsprechend $0,_{23766}$ kryst. *Plumbumacetat* = *56,*$_8$ % der zugesetzten Menge, wovon $1,_5$ % aus dem Filtrate und $55,_3$ % aus dem unlöslichen Rückstande stammend.

Versuch 4. Beschickung: 30 g *Ochsenleber,* 70 cm³ Schwefelsäure, 15 g Chlornatrium, ferner *1) 15 cm³* von der bei Versuch 2 angegebenen *Lösung von arseniger Säure* und *2) 0,*$_{4047}$ *g Quecksilberchlorür.*

Nach einer Destillation von 55 Minuten wurde der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt, in das auf 800 cm³ gestreckte Extract Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag in Königswasser gelöst und nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der unlösliche Rückstand dagegen wurde in Wasser suspendirt und zuerst Chlor und dann nach vorausgegangener Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Gefunden:

1) $0,_{0266}$ g Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend $0,_{01386}$ *Arsentrioxid* = *94,*$_1$ % der zugesetzten Menge,

2) $0,_{3418}$ Hydrargyrisulfid, entsprechend $0,_{3993}$ *Hydrargyrochlorid* = *98,*$_7$ % der zugesetzten Menge.

Versuch 5. Beschickung: 20 g *Weissbrod,* 80 cm³ Schwefelsäure, 20 g Chlornatrium, ferner *1) 25 cm³* der *Arsenik-Lösung* und *2) 0,*$_{2652}$ *g Zinn,* als Chlorür.

Nachdem die Erwärmung erst 25 Minuten gewährt, trat Uebersteigen ein, wesshalb der Versuch unterbrochen werden musste. Dennoch war derselbe in der Hauptsache gelungen. Denn es wurden, nachdem in das wässrige Filtrat des Rückstandes Schwefelwasserstoff eingeleitet und das

gebildete Zinnsulfür durch Salpetersäure in Zinnoxid übergeführt worden war,

Gefunden:

1) $0,_{0460}$ g Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend $0,_{02397}$ *Arsentrioxid* = *97,*$_6$% der zugesetzten Menge, und

2) $0,_{3133}$ Stannioxid, entsprechend $0,_{2465}$ *Stannum metallicum* = *92,*$_9$% der zugesetzten Menge.

Versuch 6. Beschickung: 30 g *Schweinemagen,* 70 cm^3 Schwefelsäure, 15 g Chlornatrium, ferner *1) 15 cm*^{3} *Arsenik-lösung* und *2) 0,*$_{2506}$ *g Brechweinstein.*

Obgleich bei diesem Versuche das Destillat nicht weiter untersucht wurde, bietet er doch insofern Interesse, als im Rückstande nach zweimaliger Fällung mit Schwefelwasserstoff und Oxydation durch Salpetersäure $0,_{0926}$ Stibtetroxid, entsprechend $0,_{2009}$ *Kaliumstiboxyltartrat* = *80,*$_2$% der zugesetzten Menge wiedergefunden worden sind.

Wir sehen, die *Ambühl*'schen Versuche bieten, was von ihnen in Aussicht genommen war: sie sind für's Erste eine schöne Bestätigung eines Theiles meiner frühern Versuche, indem sie zeigen, wie schnell, vollständig und verhältnissmässig leicht das als arsenige Säure vorkommende Arsenik nach der von mir angegebenen Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe von einem grossen Ueberschusse organischer Substanz befreit werden könne, für's Zweite beweisen sie aber auch, dass es bei diesem Verfahren, trotz des störenden Vorkommens einer so bedeutenden Menge von saurem schwefelsaurem Natron und ganz freier Schwefelsäure, doch gelingt, die wichtigsten andern giftigen Metalle in solcher Quantität auszuscheiden, dass es kaum denkbar ist, es könnte je ein solches, wenn auch nur in geringer Menge zugegen, dem darnach Forschenden ganz entgehen.

9.

Der Apparat zum schnellsten und sichersten Nachweise des Arseniks in forensischen Fällen

ist bereits in meiner oben citirten ersten Abhandlung über den Nachweis des Arseniks angekündigt, aber ausdrücklich nur als *Vorlesungs-Apparat.* In der That beabsichtigte ich mit demselben ursprünglich nicht mehr als eine möglichst anschauliche und überzeugende Demonstration des verwickelten chemischen Processes, wobei der Apparat „an seinem einen Ende das Arsenik als arsenige Säure aufnimmt und, nachdem er es zuerst den Stoffwechsel in Chlorarsenik und dann in Arsenwasserstoff hat durchmachen lassen, schliesslich am andern Ende als metallisches Arsenik wieder abgibt, und das Alles innert einer Stunde". Indem ich nun bestrebt war, das Experiment dadurch noch instructiver zu machen, dass ich eine sehr grosse Masse fremder organischer Substanz, als Begleiterin des Arseniks, mit einlud, dass ich ferner die Menge des letzteren bis auf 1 mg arsenige Säure reducirte, dass ich endlich auch die methodische Prüfung von Apparat und Reagentien, auf welche ich so grosses Gewicht lege, mit in den Rahmen des Experimentes hineinzog, näherte ich mich den praktischen Verhältnissen, wie sie bei einem Vergiftungsfalle vorkommen, immer mehr, gelangte aber dabei zugleich zur Ueberzeugung, dass meine *über meinen eigenen Apparat,* aber mit einem Seitenblicke auf *Selmi,* welcher nach der von *H. Schiff* der deutschen chemischen Gesellschaft (5, 289) übermachten Correspondenz einen ähnlichen Apparat zur Auffindung kleiner Mengen Arsenik angegeben hat, über dessen Construction aber Schiff nichts mittheilt, sondern diesfalls auf die (mir nicht zugänglichen) Acten der Akademie in Bologna verweist, ge-

machte Bemerkung, dass ein solcher combinirter Apparat, weil wesentlich für Vorlesungszwecke berechnet, gerade desshalb nicht zugleich auch für Ernstfälle geeignet sein könne, auf einer falschen Voraussetzung beruhe. Denn wenn es auch im Allgemeinen nicht bestritten werden kann, dass die Construction von Apparaten zum Zwecke der *Demonstration,* also von *Lehrmitteln,* mit Rücksicht auf die gänzliche Verschiedenheit des angestrebten Zieles, eine wesentlich andere sein müsse, als diejenige von Apparaten zum Zwecke der *Forschung,* also von eigentlichen *wissenschaftlichen Apparaten,* so kann doch im Besonderen der Fall eintreten, dass ein und derselbe Apparat in beiden Richtungen benützt werden kann, wenn auch allerdings in der einen Richtung mit mehr Vortheil, als in der andern. Und dieser Fall tritt nun bei meinem Apparate wirklich ein und zwar in dem Sinne, dass derselbe *in der Form, die er schliesslich erhalten hat,* in erster Linie für die Auffindung des Arseniks in Ernstfällen sich empfiehlt und erst in zweiter Linie für Vorlesungszwecke, in welcher Beziehung er doch an Lector, Assistent und Auditorium Anforderungen stellt, die über die allgemein gewohnten etwas hinausgehen. Ich bin also von meiner ursprünglichen Meinung, dass ein solcher combinirter Apparat nothwendig zunächst für Veranschaulichungszwecke berechnet sei, auf dem langgestreckten Wege einer in der Ausführung sehr zahlreicher Experimente mit fortwährend wechselnden Einzelheiten bestehenden Erfahrung gründlich abgekommen, wie denn auch aus der aphoristischen Notiz von Schiff keineswegs hervorgeht, dass Selmi seinen Apparat überhaupt für Veranschaulichungszwecke habe benützen wollen. Gehen wir nach diesem „peccavi“, von welchem ich mich unmöglich dispensiren durfte, nunmehr zur *Beschreibung meines Apparates* über, welcher auf Taf. 7,

als Handskizze behandelt, in $^1/_6$ der natürlichen Grösse abgebildet ist.

Eine dünnwandige, am besten böhmische Kochflasche, die bis zum Halse ca. 350 cm^3 fasst, steht auf einem Ringe des *ersten Stativs* ohne Drahtnetzunterlage und zwar in solcher Höhe über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, dass, wenn die Flamme desselben auf 6 cm gestellt ist, deren Spitze immer noch nicht den Boden der Flasche berührt. Diese Kochflasche dient als *Entwicklungsgefäss für den Chlorwasserstoff,* im weiteren Verlaufe unserer Beschreibung und Erörterung kurzweg als „Entwicklungsgefäss" bezeichnet. Auf sie ist ein einfach durchbohrter Kork aufgesetzt, welcher von tadelloser Qualität, dicht schliessend und doch leicht aufsetzbar und abnehmbar sein muss. In dem Korke steckt eine Glasröhre, die im Licht 7 mm weit ist und um einen Winkel von beiläufig 135° gebogen ist. Sie steht mit Hülfe eines Kautschukschlauches in Verbindung mit einer gleichcalibrigen andern Glasröhre, die aber einen Winkel von blos ungefähr 45° (Suppl. zu 135, also gerade mit umgekehrter Winkelvertheilung, als wie beim ersten Arsenik-Apparat) einschliesst, in der obern Hälfte ihres langen Schenkels zu drei Kugeln von beiläufig $2^1/_2$ cm Durchmesser ausgeblasen ist und in der untern Hälfte durch den auf die *Wasserstoff-Entwicklungsflasche* aufgesetzten Kork hindurch bis unter die halbe Höhe der Flasche hinabreicht. Es ist durchaus wesentlich, dass der beide Glasröhren verbindende Kautschukschlauch dickwandig und zwischen den Enden der beiden Glasröhren, an welche er nicht nur einfach angestülpt, sondern zugleich auch noch beidseits angeschnürt ist, einige cm lang sei, ähnlich wie bei meinem ersten Arsenik-Apparate. Die schon vor der Zusammenstellung des Apparates mit 80—100 g granulirtem, *völlig arsen-*

freiem Zink und 40, resp. 50 cm^3 destillirtem Wasser beschickte Wasserstoff-Entwicklungsflasche im Folgenden kurzweg „Wasserstoffflasche“ genannt, ist ein verhältnissmässig hoher Glascylinder, der bis zum Halse ca. 150 cm^3 fasst. Der Hals ist nach unten schwach konisch verjüngt. Durch die zweite Durchbohrung seines Korkstopfens geht ebenfalls eine Glasröhre mit drei Kugeln und 45grädigem Bugwinkel hindurch, endigt aber mit ihrem unten abgeschrägten Ende schon dicht unter dem Kork. Ihr oberer, kürzerer Schenkel steht durch einen kurzen Kautschukschlauch in Verbindung mit einem kleinen *Kalihydratrohr* und dieses mit seinem angeblasenen dünnen Stiele unter einem stumpfen Winkel (ca. 135°) mit dem entsprechenden Stiele eines um weniges längeren *Chlorcalciumrohres.* Dieses wird durch eine federnde Klammer am *dritten Stativ* festgehalten, wie die Wasserstoffflasche, welche überdies auch noch durch die Bodenplatte unterstützt ist, durch eine Klammer am *zweiten Stativ.* Am *vierten Stativ* endlich ist eine *rostartige Vorrichtung* mit vier je $10^1/_2$ cm von einander abstehenden und $^1/_2$ cm starken einarmigen Hauptträgern und einem um ein Drittel näher angebrachten Nebenträger festgeschraubt. Die nahezu an den Enden dieser Träger eingeschnittenen rundlichen Vertiefungen dienen nun als bequemes und sicheres Lager für die *Glühröhre,* bestehend aus möglichst schwer schmelzbarem, ächt böhmischem Glase, 55 cm lang, *nur 3 mm im Licht,* 1 mm wandstark, am äusseren Ende zu einer kleinen Oeffnung ausgezogen, am inneren Ende mit Hülfe eines kurzen Kautschukschlauches mit der gleichcalibrigen Ansatzröhre des Chlorcalciumrohres in Verbindung. Am vierten Stativ sind zugleich *die für zwei gewöhnliche Bunsen'sche Brenner nöthigen Träger* angebracht. Man kann hiezu zwei Gabeln verwenden, voraus-

gesetzt, dass man über zwei ungleich hohe Brenner verfüge, deren Höhendifferenz übereinstimmt mit derjenigen der beiden Gabelmuffen, oder aber man bringt, wie es unsere Figur zeigt, nebst einer Gabel noch einen gewöhnlichen Tragring kleinen Formates mit drei radial einwärts vorspringenden Stützpunkten an, wo man dann Brenner von gleicher Höhe, unbeschadet der gleichen Höhenlage der beiden Glühflammen, verwenden kann.

Wir wollen nun den Versuch beschreiben, wie er als *Vorlesungs-* oder auch als *Uebungsversuch* ausgeführt wird.

Wir setzen voraus, es sei der ganze Apparat zusammengefügt *bis auf die Verbindung zwischen dem Entwicklungsgefäss und der Wasserstoffflasche.* Das Ausflussrohr des ersteren hänge sammt Kork an dem Einflussrohr der letzteren herunter, während das *jetzt noch leere* Entwicklungsgefäss auf dem Tische steht. Dort hat man ferner aufgestellt:

1) einen Messcylinder mit *78 cm³ destillirtem Wasser;*

2) einen grösseren Messcylinder mit *200 cm³ arsenfreier Schwefelsäure,* an welchem Cylinder der Theilstrich *100 cm³* durch Aufkleben eines nachträglich paraffinirten Papierstreifens augenfällig gemacht ist;

3) ein Porcellanschälchen, enthaltend *sechs* Stück 16 mm im Durchmesser haltende *Kugeln geschmolzenen Kochsalzes,* welchen ein Gesammtgewicht von *gegen 24 g* zukommen wird, oder aber in zwei Schälchen vertheilt je das halbe Gewicht in nach jeder Dimension möglichst grossen (also selbstverständlich wenig zahlreichen, blos 2—3) Stücken;

4) eine Porcellanschale, enthaltend *100 g* in grobe Stücke zerschnittene *Ochsenleber;*

5) eine Flasche mit einer Lösung *arseniger Säure,* die *im cm³ 1 mg* enthält, nebst einer *1 cm³-Pipette,* oder aber

1 mg fester arseniger Säure in einem Uhrglase nebst einem kleinen, kurzhaarigen *Pinsel;*

6. eine *grosse flache* Schale aus Porcellan oder Steingut;

7. eine *mittelgrosse* Schale, ebenfalls aus Porcellan oder Steingut;

8. ein kleines *Kissen,* aus einem mehrfach zusammengelegten Handtuch formirt.

Die *Heiz*flamme ist auf eine Höhe von *3 cm* gestellt und *eine* der beiden *Glühflammen* auf eine solche von *12 cm.*

Wir beginnen das Experiment damit, dass wir die 78 cm^3 destillirtes Wasser in das Entwicklungsgefäss giessen, darauf, unter gleichzeitiger drehender Bewegung des letzteren, allmälig, doch nicht zu langsam, 100 cm^3 Schwefelsäure zumischen und endlich, bei schiefer Stellung des nunmehr auf dem Kissen ruhenden Entwicklungsgefässes, drei Kochsalzkugeln dem Halse desselben nach hinunterrollen lassen. Da die Temperatur der Mischung von Schwefelsäure und Wasser auf gegen 120^0 C. gekommen ist, so wird sofort nach dem Zusatze der Kugeln eine lebhafte Eutwicklung von Chlorwasserstoff eintreten. Wir beeilen uns desshalb, das Entwicklungsgefäss an den Kork zu setzen und auf den Ring zu stellen. Dies Alles ist in Zeit *einer Minute* oder von wenig mehr ausgeführt. Der in die Wasserstoffflasche vordringende Chlorwasserstoff wird, kaum vom Wasser, in welches das Zuleitungsrohr eintaucht, aufgenommen, sofort das Zink angreifen und so in kürzester Zeit eine ebenso lebhafte Entwicklung von Wasserstoff bewirken. *Wir werden desshalb schon drei bis vier Minuten nach Beginn des Versuches das Wasserstoffflämmchen am Ende der Glühröhre anzünden und die Glühflamme placiren können.* Letzteres geschieht aber an keiner der beiden in unserer Abbildung bezeichneten Stellen, sondern unter dem Zwischen-

raume zwischen dem äussersten und zweitäussersten *Hauptträger*. Von der geglühten Stelle an wird also die Glühröhre bis zu ihrer eigenen Brenneröffnung noch *zwei* feste Stützpunkte haben, einen auf dem äussersten Hauptträger und einen auf dem Nebenträger. Man sucht nun die ganze Gasentwicklung möglichst in die Länge zu ziehen, und wird desshalb die Heizflamme erst dann unter das Entwicklungsgefäss stellen, wenn drohende Gefahr zum Zurücksteigen aus der Wasserstoffflasche in das Entwicklungsgefäss eingetreten ist. Man wird die Heizflamme auch wieder wegnehmen, sobald diese Gefahr vorüber ist. Es hat sich also die Aufmerksamkeit des Experimentators wesentlich auf *die Vorgänge in der Wasserstoffflasche* und auch auf das *Wasserstoffflämmchen* zu richten. *Zurücksteigen* in der ersteren und *zu bedeutende Ausdehnung* (über 1 cm) des letzteren bilden das Signal zu entgegengesetzten Operationen, d. h. zur Placirung oder aber zur Deplacirung der Heizflamme. Bei richtiger Leitung des Processes ist es sehr wohl möglich, denselben auf *22 Minuten* von dem Augenblick an, wo die Glühflamme placirt worden ist, auszudehnen. Es kann auch noch einige Minuten länger gehen. Doch sind 22 Minuten ausreichend, weil man für den nachfolgenden Hauptversuch *höchstens* so viel Zeit nöthig haben wird, *und für die Dauer des Vorversuches einfach der Grundsatz gilt, dass dieselbe jedenfalls nicht kürzer sei als diejenige des Hauptversuches.*

Nach Beendigung des Vorversuches nehme man das Entwicklungsgefäss vom Korke weg und giesse den Inhalt desselben in die mittelgrosse leere Schale, um nun sogleich zu den ersten Operationen für den Hauptversuch überzugehen. Man kann vorher die Glühflamme wegnehmen; ich halte es aber für besser, es nicht zu thun. Denn dadurch, dass das Glühen während dieser Zwischenperiode fortgesetzt wird,

erfährt der Voruntersuch, da die ihm angehörende Wasserstoff-Entwicklung noch keineswegs ganz aufgehört hat, eine werthvolle Verlängerung von einigen Minuten, während Gefahr für Explosion, bewirkt durch Eindringen von Luft in den Apparat, wie wir bald sehen werden, keine vorhanden ist. Man beginne also mit dem Hauptversuche, indem man die Leberstücke in das Entwicklungsgefäss bringt und unmittelbar darauf das mg arsenige Säure beifügt. Der Zusatz der 100 cm^3 Schwefelsäure erfolge in mehreren (wenigstens fünf) Portionen, wobei zwischenhinein das Entwicklungsgefäss in die bekannte drehende Bewegung gebracht wird. Diese Neubeschickung des Entwicklungsgefässes kann in *zwei Minuten* vollbracht sein. Nun wird dasselbe über die Heizflamme gehalten, abwechselnd ruhig und dann in langsamer Runddrehung um die eigene Axe. Bald wird man ein eigenthümliches knallendes Geräusch vernehmen, welches den Beginn der Reaction, die nun zwischen Schwefelsäure und Lebersubstanz sich vollzieht, bezeichnet. Erst nachdem diese angefangen hat, recht lebhaft zu werden, wird das Entwicklungsgefäss von der Flamme entfernt und unter fortwährender drehender Bewegung desselben das Ende der Reaction abgewartet. Die hiezu nöthige Zeit ist eine ziemlich ungleiche je nach der, nach meinen Erfahrungen erheblich variirenden Beschaffenheit der Leber und auch der Art der Behandlung. Was nun die letztere betrifft, so halte ich es für vortheilhaft, *den Verlauf der Reaction möglichst zu beschleunigen, also, wie oben gesagt ist, das Entwicklungsgefäss nicht eher von der Heizflamme wegzunehmen, als bis die Reaction recht lebhaft im Gange ist.* Wie lebhaft, ja stürmisch sich dann auch der weitere Verlauf derselben gestalte, es ist damit, insofern das Entwicklungsgefäss in der nöthigen drehenden Bewegung und zugleich in senkrechter Stellung

gehalten wird, keine Gefahr verbunden. Bei den vielen Dutzenden von Versuchen, die unter meinen Augen vor sich gegangen sind, ist es kein einziges Mal vorgekommen, dass das Entwicklungsgefäss — und mochte auch das krachende Getöse der Reaction noch so lebhaft und für Denjenigen, welcher das Experiment zum ersten Male mit ansah, beängstigend sein — einen Sprung erhalten hätte. Immerhin steht mit Rücksicht auf diese Eventualität eine grössere flache Schale, in welche dann das Entwicklungsgefäss hineingestellt würde, in Bereitschaft. Man wird natürlich, wenn man eine grössere Reihe von Versuchen anzustellen beabsichtigt, wo möglich stets das gleiche Entwicklungsgefäss benützen, wie denn jeder erfahrene Chemiker einem wiederholt gebrauchten Glasgegenstand, als in chemischer und mechanischer Hinsicht mehr Vertrauen erweckend, den Vorzug vor einem neuen geben wird. Zwar mag es auch für das Glas, ähnlich wie für das Schmiedeisen, eine Zeit geben, wo in Folge der berüchtigten molecularen Veränderungen seine Festigkeit abgenommen hat. Allein ganz abgesehen davon, dass dies keineswegs erwiesen, ja von vorneherein, im Hinblick auf die grosse natürliche Verschiedenartigkeit der beiden hier mit einander verglichenen Substanzen, nicht einmal wahrscheinlich ist, so ist zu bedenken, dass bei der sprüchwörtlich gewordenen Zerbrechlichkeit des Glases kaum erwartet werden darf, es werde je ein Glasgegenstand jene Zeit erleben und statt, wie es sonst zu geschehen pflegt, irgend einmal ohne eigene Schuld zu „verunglücken“, vielmehr während des Dienstgebrauches der eigenen Schwäche zum Opfer fallen. Halten wir uns also auch hier an das Gebot: „Ehret das Alter“, wenn dabei auch allerdings statt des selbstlosen Motivs der Pietät nur das selbstische der Utilität bestimmend ist. — Auch Das ist bei dem Verfahren,

wie es oben beschrieben ist, nie vorgekommen, dass während des Verlaufes der Reaction etwas vom Inhalte des Entwicklungsgefässes herausgespritzt wäre. Doch ist auch auf diese Eventualität durch die senkrechte Haltung des Entwicklungsgefässes gebührend Rücksicht genommen.

Mehr als *vier Minuten* sollte die Reaction jedenfalls nicht in Anspruch nehmen. Man darf mit um so mehr Sicherheit in dem eingetretenen Ruhezustande die Vollendung der Reaction erblicken, ein je unzweideutigeres Austoben demselben vorangegangen ist. Wir bringen nun die drei Kochsalzkugeln hinein, um dann ungesäumt das Entwicklungsgefäss an den Kork und auf den Ring zu setzen und unmittelbar darauf die vom Vorversuche her bereits placirte Glühflamme durch Drehung ihres Gabelträgers einwärts vom äussersten Zwischenraum zwischen den Hauptträgern unter den innersten zu schieben, ferner die zweite, beim Vorversuche nicht benützte Glühflamme unter dem mittleren Zwischenraume zu placiren, wie Beides in der Zeichnung dargestellt ist, und endlich das ausgegangene Wasserstoffflämmchen wieder anzuzünden. Schon *zwei Minuten* nach dem Moment, wo das Entwicklungsgefäss an den Kork gesetzt ist, wird die erste Spur des ersten, d. h. des *inneren* Arsenikspiegels erkennbar sein, und bald darauf werden wir, während der erste Spiegel rasch anwächst, auch die beginnende Spur des zweiten, d. h. des *äusseren* Spiegels wahrnehmen. Flecken auf Porcellan dagegen werden wir bei der oben angegebenen Arsenikmenge von nur 1 mg und bei der Aufstellung einer zweiten Glühflamme keine erhalten, sowie denn auch das an der Spitze der Glühröhre brennende Flämmchen durchaus das Ansehen eines reinen Wasserstoffflämmchens haben wird.

Nachdem wir von dem Augenblick an, wo beide Glüh-

flammen placirt sind, die Destillation (für welche die gleichen Regeln gelten, wie beim Vorversuch, nur dass, um Uebersteigen zu verhüten, die mehrfach erwähnte drehende Bewegung des Entwicklungsgefässes hier von besonderer Wichtigkeit ist) höchstens 22 Minuten unterhalten haben, nehmen wir das Entwicklungsgefäss vom Korke weg, beseitigen die vordere Glühflamme, ziehen die Glühröhre in der innern Glühflamme aus und schmelzen sie schliesslich an beiden Enden zu. Wir haben nun eine Glasröhre mit einem stärkeren und einem schwächeren Arsenikspiegel, beide zusammen herrührend von nur *einem Milligramm arseniger Säure* (= $0,_{76}$ = ca. $^3/_4$ mg *metallischem* Arsenik), *welche aus der hunderttausendfachen Menge fremder Substanz heraus in Zeit von weniger als einer halben Stunde durch die Zwischenverbindungen von Chlorarsenik und Arsenwasserstoff hindurch in die beweiskräftige Form des metallischen Arseniks übergeführt worden ist.* In der ersten Hälfte *derselben Stunde* ist aber der *Apparat* und die *Reagentien* ganz der gleichen Prüfung unterstellt gewesen wie nachher mit denselben das Untersuchungsobject, und ist dabei, wie die gleiche Glasröhre an der betreffenden Stelle zeigt, kein Arsenikspiegel erhalten worden. Unsere Glasröhre bringt also nicht blos zur Anschauung, *dass Arsenik gefunden ist, sondern auch, dass dieses Arsenik aus absolut nichts Anderem denn aus dem corpus delicti, hier der Leber, herstammen könne.* Denn der *Apparat* ist ja bei Hauptversuch und Prüfungsversuch *einer und derselbe*, ebenso ist es das *gleiche Zink,* die *gleiche Schwefelsäure,* das *gleiche Wasser.* Es ist auch das *gleiche Kochsalz,* vorausgesetzt, dass die für die beiden Versuche verwendeten Kugeln *von der gleichen Schmelzung herrühren,* worauf man natürlich Bedacht zu nehmen hat.

Warum verwenden wir aber für unsern Versuch gerade

die Leber? Weil, wenn im Ernstfalle die Gegenwart eines Giftes in diesem Organ nachgewiesen, dann zugleich auch bewiesen ist, nicht nur, dass jenes Gift in den betreffenden Organismus hineingekommen, sondern auch, dass es *zur Wirkung gelangt ist.* Denn nichts werden wir in der Leber finden, was nicht vorher im Blute, im Kreislaufe des Stoffwechsels gewesen wäre. Es ist also, wenn die Frage gestellt ist, ob der eingetretene Tod wirklich als *die Folge einer stattgefundenen Arsenikvergiftung* aufgefasst werden müsse, richtiger und entscheidender, wenn die *Leber,* als wenn der *Magen* zum Untersuchungsobjecte gemacht wird. Denn in den Magen könnte das Arsenik auch kurz vor oder nach dem — vielleicht aus einer ganz anderen Ursache eingetretenen — Tode gelangt sein, sicherlich aber nicht in die Leber. — Unserer Vorschrift, wonach beim Vorversuch 78 cm^3 Wasser in's Entwicklungsgefäss gebracht werden, liegt die Annahme zu Grunde, die Leber enthalte 77 % Wasser (nach v. Bibra, „chemische Fragmente," etc., Braunschweig 1849, 77,17 %), die für den Hauptversuch verwendeten 100 g folglich 77 cm^3, zu welchen dann noch ein weiteres cm^3 in Form der Lösung der arsenigen Säure hinzukömmt.

Für das Gelingen des Versuches *auch in negativem Sinne,* dass also bei dem *Vorversuche* kein Arsenikspiegel erhalten werde, ist es natürlich wesentlich, dass die *Schwefelsäure* und das *Zink* vollkommen arsenikfrei sind. Dass sie aber auch frei von anderen Metallen seien, ist, was das Zink betrifft, nur mit Bezug auf das *Antimon* (Kupfer dürfte ja ohnehin kaum je vorkommen), und was die Schwefelsäure angeht, nur mit Bezug auf solche Metalle, auf die man im Weitern noch zu reagiren gedenkt, unbedingt nothwendig. Der gewöhnliche Gehalt des Zinks an *Blei, Eisen* und *Kohlenstoff* wirkt sogar insofern günstig, als dadurch bekanntlich eine

kräftigere Wasserstoffentwicklung bewirkt wird. Hat man indess chemisch reines Zink, welches immerhin am meisten zu empfehlen ist, so erreicht man dasselbe, indem man ein wenig *Platinchlorid* in die Wasserstoffflasche bringt. Statt Platinchlorid schwefelsaures Kupferoxid zu nehmen, erscheint nach *A. Gautier* (Jahresbericht pro 1875, pg. 938, aus Bull. soc. chim. [2] 24, 250) verwerflich, weil hiedurch eine erhebliche Menge von Arsenik zurückgehalten werde. Um beim Vorversuch keine Spur eines Arsenikspiegels zu erhalten, ist es auch durchaus nöthig, die zu verwendenden *Körke* und *Kautschukschläuche* auf das Sorgfältigste zu reinigen und *nur noch nie gebrauchte Trockenröhren, wenigstens nur ein ganz frisches Kalirohr, zuzulassen.* Handelt es sich dagegen blos um Uebungsversuche, wo einen ein geringer, von entschieden weniger als 1 mg arseniger Säure herrührender Arsenikspiegel nicht geniren wird, so kann man das gleiche Kalirohr wohl ein Dutzend Mal und das Chlorcalciumrohr noch häufiger benützen.

Um die Entwicklung des Chlorwasserstoffs und damit auch die davon direct abhängige des Wasserstoffs sicher in der Gewalt zu haben, gibt es kein besseres Mittel, als die *Verwendung geschmolzenen Kochsalzes in Form und Grösse von Flintenkugeln.* Denn die Kugel ist ja diejenige Körperform, welche bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche besitzt. Die kleinste Oberfläche besitzen, heisst aber hier die kleinste Angriffsfläche darbieten. Es gibt nun ein Mittel, den Angriff auf die Kochsalzkugeln noch mehr zu moderiren und damit den Process noch mehr in die Länge zu ziehen. Es besteht darin, dass man die Kugeln mit einem innig zusammengeriebenen Gemenge von Graphit und Leinölfirniss, welches so warm aufgetragen wird, als es die Finger vertragen, bestreicht und dann bis zum völligen Trockenwerden

an einem warmen Orte mit Luftzug, aber doch thunlich vor Staub geschützt, liegen lässt. Die Kochsalzkugeln erhalten so einen schützenden Panzer, welcher die Wirkung der Schwefelsäure wesentlich verlangsamt, so dass die Chlorwasserstoff- und Wasserstoffentwicklung während des Verlaufes des Processes eine entschieden gleichförmigere ist. Will man von *Panzerkugeln* Gebrauch machen, so wird man beim Vorversuch zwei solche nebst einer nackten Kugel, beim Hauptversuch umgekehrt zwei nackte Kugeln nebst einer Panzerkugel oder lieber lauter nackte Kugeln verwenden. Wenn nun die Panzerkugeln unzweifelhaft einen Vortheil gewähren, welcher sie namentlich für Uebungsversuche empfehlen dürfte, so liegt doch in ihrem Gebrauch eine nicht gerade nothwendige Complication des Verfahrens und, was wichtiger ist, eine Quelle möglicher Verunreinigung und damit des Missglückens des Vorversuches. Ich könnte desshalb der Verwendung von Panzerkugeln im Ernstfalle nicht gerade das Wort reden. Was die Anfertigung der Kochsalzkugeln betrifft, so findet man in den Zeughäusern hie und da noch eiserne oder broncene *Kugelmodelle,* die den Guss von 6—24 Stück Kugeln auf einmal gestatten. Ich mache meine Fachgenossen auf diese Gelegenheit aufmerksam mit dem Beifügen, dass, wer sich nicht bald nach diesen alten Werkzeugen umsieht, kaum mehr solche bekommen dürfte. Denn rasch schreitet unsere Zeit und erbarmungslos, oft sogar voreilig schnell, wirft sie die ihr nicht mehr passenden oder nicht mehr zu passen scheinenden Werke der Väter bei Seite. Im letzten Jahrzehnd muss, meinen Erkundigungen zu Folge, wenigstens in der Schweiz, die übergrosse Mehrzahl dieser Modelle die Wanderung unter das alte Eisen angetreten haben.

Zur Verdeutlichung des Details eines Verfahrens taugt

nichts besser als die genaue Darlegung einiger *concreter Fälle,* bei denen dasselbe angewandt worden ist. Da ich nun die Gewohnheit hatte, bei jedem angestellten Versuch ein kurzes Protokoll aufzusetzen (in einigen Fällen auch etwa durch einen Schüler aufsetzen zu lassen), so theile ich im Folgenden zwei solche von mir geführte Protokolle mit, welche sich auf zwei ziemlich von einander abweichende Fälle beziehen.

A. Ein Versuch mit Panzerkugeln.

Die Wasserstoffflasche ist mit 100 g Zink und 50 cm^3 Wasser beschickt. 40 cm^3 hätten das Zink kaum bedeckt.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs	*Jeweilen vorgenommene Operationen, resp. beobachtete Vorgänge.*
1	Die Beschickung des Entwicklungsgefässes für den *Vorversuch* mit *Wasser, Schwefelsäure* und den *drei Kochsalzkugeln* ist beendet und das Gefäss an den Kork gesetzt.
4	Anzünden des Wasserstoffflämmchens und Placiren der Glühflamme. Es bildet sich ein schwacher Wasseranflug im vordersten Theile der Glühröhre, welcher jedoch $1^1/_2$ Minuten später wieder verschwunden ist. Wasserstoffflämmchen sehr correct. Die zwei Panzerkugeln, welche tapfer widerstehen, schwimmen oben auf der Flüssigkeit. Die Schwefelsäure greift sie nur an gewissen Punkten an und arbeitet hier nach Innen, während die schwarze Hülle fast ganz zusammenhängend bleibt.
9	Weil das Wasserstoffflämmchen sehr klein geworden ist, wird die Heizflamme unter das Entwicklungsgefäss gestellt.
$10^1/_2$	Das Wasserstoffflämmchen erlischt, darum wird die Heizflamme verstärkt.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs	
12	Das Wasserstoffflämmchen muss zum zweiten Male neu angezündet werden.
13	Die eine Panzerkugel ist beinahe ganz aufgezehrt. Ihr schwarzer Balg schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit; die andere dagegen ist noch ziemlich gut erhalten.
16	Von letzterer ist immer noch ein Rest vorhanden. Die Flüssigkeit siedet auf 3 cm hoher Heizflamme ganz regelmässig. Das Wasserstoffflämmchen pulsirt zwar, aber keineswegs in lästigem Grade.
22	Auch die zweite Panzerkugel scheint aufgezehrt.
26	Das Entwicklungsgefäss wird vom Korke weggenommen. Das Wasserstoffflämmchen war kurz vorher zwei Mal ausgegangen.
29	Das für den *Hauptversuch,* vorerst aber blos mit *Leber, arseniger Säure* und *Schwefelsäure,* beschickte Entwicklungsgefäss ist auf die Heizflamme gesetzt.
32	Beginn der Reaction (d. h. der hörbaren Einwirkung der Schwefelsäure auf die Lebersubstanz).
36	Ende der Reaction.
$36^1/_4$	Das Entwicklungsgefäss, in welches nun auch die *drei Kochsalzkugeln* gebracht sind, ist an den Kork gesetzt.
$37^1/_4$	Anzünden des Wasserstoffflämmchens und Placiren der beiden Glühflammen.
$38^1/_4$	Beginnende Spur des I. (innern) Arsenikspiegels. Das Wasserstoffflämmchen ist etwas zu gross.
$39^1/_2$	Der I. Spiegel ist schon ziemlich stark, der II. (äussere) auch schon sichtbar.
$41^1/_4$	Das Wasserstoffflämmchen hat die normale Grösse.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs	
$43^1/_2$	Weil das Wasserstoffflämmchen klein geworden, wird die Heizflamme unter das Entwicklungsgefäss gestellt.
$59^1/_4$	Das Entwicklungsgefäss wird vom Korke weggenommen. Die Gefahr des Zurücksteigens war übrigens nicht gross gewesen.

Die beschickte Wasserstoffflasche hatte vor dem Versuche 409,5 g gewogen. Jetzt wog sie 422,5 g. Die Gewichtszunahme betrug demnach 13 g. Nachdem das Zink abgewaschen und getrocknet worden, erzeigte die Wägung 89 g. Der Zinkverbrauch beziffert sich also auf 11 g.

B. Ein Versuch mit lauter nackten Kugeln.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs	
$1^1/_4$	Das Entwicklungsgefäss ist an den Kork gesetzt.
$2^3/_4$	Anzünden des Wasserstoffflämmchens, welches sofort sehr gross wird, und Placiren der Glühflamme.
7	Heizflamme unter Entwicklungsgefäss, weil Wasserstoffflämmchen sehr klein geworden, was schon vorher einmal wegen beginnenden Zurücksteigens hatte geschehen müssen.
8	Letzte Kugelreste verschwunden.
10	Wasserstoffflämmchen erstorben.
$13^1/_2$	Das Wasserstoffflämmchen kann wieder dauernd angezündet werden.
$24^3/_4$	Aufhören, nicht nur, weil die übliche Zeit (22 Minuten) abgelaufen, sondern auch, weil ernstlich Zurücksteigen droht. Das Wasserstoffflämmchen geht aus, kann aber wieder angezündet werden.
27	Das neubeschickte Entwicklungsgefäss ist über die Heizflamme gesetzt.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs	
29	Die Reaction beginnt.
$29^3/_4$	Die Reaction ist stürmisch geworden, wesshalb das Entwicklungsgefäss von der Heizflamme weggenommen wird.
$30^3/_4$	Die Reaction ist beendet.
$31^1/_4$	Das Entwicklungsgefäss hat seine Ladung von drei Kochsalzkugeln erhalten und ist an den Kork gesetzt.
$32^1/_2$	Beide Glühflammen sind placirt. Das Wasserstoffflämmchen kann aber erst etwas später wieder angezündet werden, nachdem beim ersten Versuche, es wieder anzuzünden, dasselbe zurückgeschlagen hatte.
34	Das Wasserstoffflämmchen ist noch stärker als beim Vorversuch, brennt aber mit regelmässig abnehmender Stärke. Der I. Arsenikspiegel wächst sichtlich, der II. ist eben sichtbar.
39	Heizflamme unter Entwicklungsgefäss, weil Wasserstoffflämmchen sehr klein geworden.
$46^1/_2$	Wegnahme des Entwicklungsgefässes, weil zum dritten Male heftiges Aufstossen. Das Wasserstoffflämmchen brennt aber immer noch fort, wenn auch klein und vorher zwei Mal frisch angezündet.
$49^1/_2$	Das Wasserstoffflämmchen kann nicht mehr angezündet werden, obgleich die Wasserstoffentwicklung immer noch deutlich ist.
$54^1/_2$	Wegnehmen der Glühflammen. Die Wasserstoffentwicklung hatte übrigens auch jetzt noch nicht gänzlich aufgehört. — Die Heizflamme war zuletzt auf 6 cm Höhe, mit kleinem, leuchtendem Kerne, gestellt worden.

Zinkverbrauch bei diesem Versuche $10,_8$ g.

Wenn wir die entsprechenden Daten vorstehender zwei Versuche mit einander vergleichen, so stossen wir sofort auf den Unterschied, der besteht, je nachdem man von *Panzerkugeln* oder aber von lauter *nackten Kugeln* Gebrauch macht. Schon $6^3/_4$ Minuten, nachdem das Entwicklungsgefäss an den Kork gesetzt worden, waren keine Reste von den ungeschützten Kugeln mehr sichtbar, während die letzte Panzerkugel erst nach 21 Minuten völlig verschwunden war. Damit hängt es zusammen, dass beim ersten der mitgetheilten zwei Versuche das Wasserstoffflämmchen erst 3, beim zweiten dagegen schon $1^1/_2$ Minuten nach dem Ansetzen des Entwicklungsgefässes an den Kork angezündet werden konnte, ferner, dass es im letztern Falle gleich Anfangs sehr gross wurde und im weitern Verlaufe des Processes grössere Unregelmässigkeiten zeigte. Dass die Panzerkugeln in dieser Richtung einen entschiedenen Vorzug besitzen, ist also klar ersichtlich. Die zwei mitgetheilten Versuche weisen aber noch eine weitere wesentliche Verschiedenheit auf. Bei dem ersten derselben bestand insofern eine vollständige Analogie zwischen dem Vorversuch und dem Hauptversuch, als jeder von dem Momente an, da die Glühflamme, resp. die Glühflammen placirt waren, 22 Minuten lang unterhalten ward. Bei dem zweiten mitgetheilten Versuche ist diese Gleichheit des Vor- und Hauptversuches nur eine scheinbare. Denn nach beendigter Destillation wurde bei dem Vorversuche *die Glühflamme auf ihrem Posten belassen,* so dass hiedurch die Dauer des Vorversuches, *was das Glühen der Röhre betrifft,* um $6^1/_2$ Minuten verlängert wurde. Auch wird man die sehr ungleiche Differenz zwischen der *Dauer der Destillation* bei dem Vor- und dem Hauptversuch in den beiden mitgetheilten Fällen beachten. Dieselbe betrug im ersten Falle blos $25 - 23 = 2$, im letztern dagegen $23^1/_2 - 15^1/_4 = 8^1/_4$

Minuten. Die Einzelheiten der zwei mitgetheilten Versuche sind also in der That ziemlich von einander abweichend, und darin liegt der Grund, warum ich sie aus vielen zur Veröffentlichung ausgewählt.

Wenn unser Versuch als *Vorlesungsversuch* aus- und vorgeführt werden soll, so ist es unerlässlich, dass der *Vortragende* sich auf die erste Beschickung des Entwicklungsgefässes, das Anzünden des Wasserstoffflämmchens und Placiren der Glühflamme, bei und nach der zweiten Beschickung auf das Hineinbringen von Arsenik, Schwefelsäure und Kochsalzkugeln, das Placiren der beiden Glühflammen und die Besorgung des Wasserstoffflämmchens, endlich am Schlusse auf das Zuschmelzen der Glühröhre beschränke, dagegen die — keineswegs unwichtigen — Operationen mit dem Entwicklungsgefäss, d. h. Ansetzen an den Kork und Wegnehmen, Entleeren, Beschicken mit Leber, Bewegen desselben während der Reaction und Destillation, ebenso auch die Manipulationen mit der Heizflamme einem *darauf einzuübenden Assistenten* übertrage. Sonst müsste entweder der erklärende Vortrag vernachlässigt werden, oder aber es wäre das Gelingen des Experimentes in Frage gestellt.

Die Ursache, *warum der Arsenikspiegel so auffallend rasch erscheint,* liegt in der *unmittelbar* auf den Zusatz der Kochsalzkugeln eintretenden *sehr kräftigen Chlorwasserstoff- und der hiedurch bewirkten ebenso lebhaften Wasserstoff-Entwicklung.* Dennoch würde die Ursache die gewünschte Wirkung nicht ausüben können, wenn nicht trotz der bedeutenden Längenausdehnung des Apparates *der Hohlraum desselben auf ein Minimum reducirt wäre.* Blos an zwei Stellen ist mit dem Raum nicht gespart und darf nicht gespart werden, bei dem Zu- und Ableitungsrohr der Wasserstoffflasche, deren Volumen zusammen circa 100 cm^3 beträgt. Der Fassungs-

raum des hohen, dreikugeligen Zuleitungsrohres darf nicht klein sein, damit das gefährliche Zurücksteigen in das Entwicklungsgefäss unmöglich gemacht sei, und derjenige des ihm sehr ähnlichen Ableitungsrohres nicht, damit die meiste den Wasserstoff begleitende Flüssigkeit schon auf ihrem Wege zu den Trockenröhren abgefangen werde. In der That wird man beobachten, dass, während der untere Theil des Ableitungsrohres noch von Wasser trieft, der Feuchtigkeits-Anflug von Kugel zu Kugel in dem Grade abnimmt, dass im Bug der Röhre keine Spur davon mehr sichtbar ist. Dass die Wasserstoffflasche eine verhältnissmässig bedeutende Höhe besitzt, ist diesem Zwecke natürlich auch sehr förderlich. Der über dem Niveau der durch die stürmische Gasentwicklung aufgewühlten Flüssigkeit sich bildende Wirbel von Bläschen darf nicht bis zum Flaschenhalse emporsteigen. Weil Chlorwasserstoff und Wasserstoff die geringe im Apparat enthaltene Luftmenge rasch vor sich her- und fortschieben, so besteht auch keine Explosionsgefahr in derjenigen Periode, wo das Entwicklungsgefäss eben zum zweiten Male an den Kork gesetzt worden ist. Denn in dem Augenblicke, da dies geschieht, ist die Luft in dem Entwicklungsgefässe selbst bereits durch den rasch entwickelten Chlorwasserstoff herausgedrängt, während das Zuleitungsrohr zur Wasserstoffflasche, welches allerdings während der Zwischenperiode offen geblieben ist, wohl mehr Wasserstoff als Luft enthalten dürfte. Das Schlimmste, was mir in dieser Richtung je begegnete, ist, dass bei zu frühem Versuch, das Wasserstoffflämmchen anzuzünden, ein blitzartiger Lichtschein bis in die Trockenröhren zurückschlug, oder auch, dass sich in der Glasröhre ausserhalb der Glühflamme, rasch vorübergehend, ein schwacher Wasseranflug bildete. Doch kam dies eher beim ersten Anzünden des Wasserstoffflämmchens vor,

und zwar besonders, wenn Panzerkugeln zur Verwendung gelangten. (Vrgl. das Protokoll von Versuch A.)

Handelt es sich nicht um einen Vorlesungs- oder Uebungsversuch, sondern um *einen Versuch im Ernstfalle,* so wird man, insofern *100 g Leber des Vergifteten* zur Verfügung stehen, ganz gleich, wie oben beschrieben ist, verfahren, nur dass man *Porcellanscherben* bereit hält, um die bekannten charakteristischen *Flecken* zu erhalten, falls grössere Mengen Arsenik zugegen sein sollten. Uebrigens reichen schon 50 g Leber für einen Versuch vollkommen aus, in welchem Falle man die Menge der Schwefelsäure entsprechend vermindern darf. Hiebei ist aber zu berücksichtigen, dass das Chlornatrium zum Uebergang in saures schwefelsaures Natron sehr nahe ebenso viel cm^3 Schwefelsäure nöthig hat, als von ihm selber g vorhanden sind. Ich würde desshalb auf 50 g Leber nicht 50, sondern $\frac{(100 - 12)}{2} + 12 = 56\ cm^3$ Schwefelsäure nehmen. Dabei setze ich voraus, dass man in der Quantität des Kochsalzes keine Aenderung eintreten lasse, also für den Vor- und Hauptversuch je ca. 12 g verwende. Zu einer Aenderung liegt in der That ein Grund nicht vor, da sich die Menge des zu entwickelnden Chlorwasserstoffs und folglich auch des Wasserstoffs nicht nach der Menge der vorhandenen fremden Substanz, sondern nach der auf den Versuch zu verwendenden Zeit und nach dem Hohlraume des Apparates zu richten hat. Man könnte auch sagen: „und nach der Menge des vorhandenen Arseniks“. Allein die grössten je vorkommenden Mengen des letzteren sind im Vergleich zu der Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs so gering, dass die Differenzen in der Quantität des vorhandenen Arseniks gar nicht in Betracht kommen können. Was nun aber den Hohlraum des Apparates betrifft,

so müsste derselbe bei Verwendung von weniger organischer Substanz beim Hauptversuch und folglich auch weniger Wasser beim Vorversuch und weniger Schwefelsäure sowohl beim Vor- als Hauptversuch bei gleich grossem Entwicklungsgefäss allerdings etwas grösser werden. Man mag desshalb ein entsprechend kleineres Entwicklungsgefäss verwenden, im angenommenen Falle z. B. eine Kochflasche, die bis zum Halse nur etwas über 250 cm^3 fasst. Doch ist diese Concession an die veränderten Raumverhältnisse keineswegs absolut nothwendig. Auch wenn man statt der Leber den *entleerten Magen* zu untersuchen hat, kann man sich an die oben gegebene Vorschrift halten, nur dass es dann im Hinblick auf die ohne Zweifel grössere Arsenikmenge um so berechtigter erscheint, weniger als 100 g Substanz in Arbeit zu nehmen, während anderseits eine entsprechend grosse Herabsetzung der Schwefelsäure-Dosis mit Rücksicht auf den höhern Wassergehalt nicht angezeigt erscheint. Jn noch höherem Grade werden diese beiden Erwägungen zutreffen, wenn der in der Regel sehr wasserreiche und vermuthlich auch ziemlich stark arsenikhaltige *Inhalt* des Magens das Untersuchungsobject bildet. Darin, dass dann vielleicht beim Hauptversuch eine absolut und relativ (letzteres ist im Verhältnisse zur Schwefelsäure verstanden) geringere Wassermenge vorhanden ist, als vorher beim Vorversuch verwendet worden, liegt keine Inconvenienz. Nur das Umgekehrte darf nicht sein. Denn wir dürfen nicht vergessen, dass unserm Recept für den Uebungsversuch die Annahme zu Grunde liegt, in den 100 g Leber nebst dem cm^3 Lösung von arseniger Säure würden 78 cm^3 = g Wasser zum Hauptversuche verwendet, so dass, wenn man von den gleichzeitig verwendeten 100 cm^3 Schwefelsäure 12, als vom Kochsalz in Anspruch genommen, in Abzug bringt,

wenig mehr als *zwei* Gewichtstheile Schwefelsäure auf *einen* Gewichtstheil Wasser übrig bleiben. Dies ist aber das bei meinem Verfahren eben noch zulässige Minimum.

Letzten Frühling hatte ich Gelegenheit, die praktische Brauchbarkeit meines neuen Verfahrens in einem *wirklichen Vergiftungsfalle* zu erproben, indem *Dr. Ambühl,* welchem als Kantonschemiker die amtliche Untersuchung übertragen war, die Güte hatte, mir ein Stück vom Magen der vergifteten Person zu überlassen. Von der Leber war leider zur Zeit, als ich von dem Falle hörte, ohne besondere Umstände (Exhumation) nichts mehr erhältlich. Zur Orientirung theile ich zunächst wenigstens diejenigen Stellen aus dem mir später auf meinen Wunsch von Dr. Ambühl in authentischer Copie übermachten Berichte desselben an die Staatsanwaltschaft vom 23. März 1881 mit, welche sich auf die Nachforschung nach Arsenik in den Leichentheilen beziehen. Im Uebrigen hatte sich die dem Kantonschemiker aufgetragene umfangreiche und von ihm schon in der Woche vom 14. bis 19. März durchgeführte Untersuchung noch auf verschiedene andere, in der speciellen Natur des Falles begründete, aber hier nicht weiter zu erörternde Punkte auszudehnen.

„Zur Abscheidung des Arseniks aus Leichentheilen bediene ich mich der Methode von Schneider und Fyfe, Destillation des Objectes mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure, Oxydation des flüchtigen Chlorarseniks mit Kalichlorat und Auffangen der Arsensäure in Wasser. Der Untersuchung vorgängig wurde jeweilen die Reinheit der Materialien und der Gefässe durch einen blinden Versuch in aller Form constatirt.

a) Das Stück Leber im Gewichte von 100 g, nach der angegebenen Methode behandelt, resultirte im Apparate

Marsh' die beifolgenden zwei Spiegel und reichliche Flecken auf Porcellan, welche durch Behandlung mit Salpetersäure und ammoniakalischer Silberlösung an der gelben Fällung als Arsenikflecken zu erkennen sind.

b) Der an beiden Enden zugebundene Magen wurde der Länge nach aufgeschnitten; die Magenschleimhaut zeigte sich stellenweise stark geröthet. Trotz sorgfältigster Durchsuchung des Inhaltes und der Innenfläche konnten keine Splitter oder Körner von weissem Arsenik mehr aufgefunden werden.

Die Hälfte des klein zerschnittenen Magens und des im Wasserbad eingeengten Inhaltes, nach der früheren Methode behandelt, lieferte einen sehr starken Arsenikspiegel und eine grosse Menge Flecken auf Porcellan, welche die Identificirung mit metallischem Arsenik gestatteten."

Wenn nun aus dem Vorstehenden hervorgeht, dass in dem gegebenen Vergiftungsfalle die Anwesenheit von Arsenik in den Leichentheilen nach dem von mir modificirten Verfahren von Schneider und Fyfe, *wobei das Chlorarsenik im Apparate selbst zu Arsensäure oxydirt wird,* durch sehr starke Reactionen, die nachher im Marshischen Apparate erhalten wurden, bewiesen werden konnte, so wird das Nachstehende zeigen, dass auch nach meinem neuen Verfahren, wobei das Chlorarsenik nicht vorerst in Arsensäure umgewandelt sondern *zur directen Ueberführung in Arsenikwasserstoff ohne Weiteres sammt der Salzsäure in den Marshischen Apparat geleitet wird,* der Nachweis der Gegenwart von Arsenik in kürzester Zeit vollständig gelang.

Ich führte den ersten Versuch mit dem mir zur Disposition stehenden Theile des Untersuchungsobjectes = *180 g Magen,* wovon ich für diesen ersten Versuch die üblichen 100 g verwendete, den 16. März als *Vorlesungsversuch* vor

den mein chemisches Prakticum besuchenden Schülern aus. Einer derselben führte das Protokoll, welches ich hiemit mittheile.

Minuten seit Beginn des Vorversuchs.				*Jeweilen vorgenommene Operationen, resp. beobachtete Vorgänge.*
$34^1/_4$	$1^1/_2$	$2^1/_2$	28	Das für den Vorversuch beschickte Entwicklungsgefäss ist an den Kork gesetzt.
	4			Anzünden des Wasserstoffflämmchens und Placiren der Glühflamme.
	$29^1/_2$	$25^1/_2$		Aufhören, weil beginnendes Zurücksteigen.
	$31^1/_2$	2		Die neue Beschickung des Entwicklungsgefässes mit 100 g Magen und 100 cm^3 Schwefelsäure ist vollendet.
	$32^1/_2$	1		Beginn der Reaction.
	$35^1/_2$	3		Ende derselben.
12	$35^3/_4$	$^1/_4$		Das auch noch mit den drei Kochsalzkugeln beschickte Entwicklungsgefäss ist an den Kork gesetzt.
	36	$5^3/_4$		*Schon ganz deutlicher Arsenikspiegel! Das ziemlich grosse Wasserstoffflämmchen zeigt die eigenthümliche Arsenikfärbung.*
	$41^1/_2$			Beendigung des Versuches, *weil bereits zwei äusserst starke Arsenikspiegel* (welche sich später in Form starker Blättchen von der Glaswand ablösten) *und sehr zahlreiche grosse Flecken auf Porcellan erhalten waren.*

Zunahme des Gewichtes der Wasserstoffflasche = 11, Zinkverbrauch = 11,8 g.

Der *Hauptversuch* nahm also hier, Alles in Allem, blos 12 Minuten in Anspruch, d. h. *schon zwölf Minuten nach Beendigung des Prüfungsversuches war die Anwesenheit von Arsenik in dem Magen der vergifteten Person auf das Deutlichste dargethan.* Die *Destillation* aber mit gleichzeitiger *Glühprobe* nahm vollends blos $5^3/_4$ Minuten in Anspruch. Dennoch waren innert dieser auffallend kurzen Zeit Reactionen erhalten worden, die nicht nur überhaupt die *Anwesenheit von Arsenik* sondern zugleich auch diejenige *einer relativ sehr bedeutenden Menge von Arsenik* bewiesen. Ich entschloss mich desshalb, mit weiteren 65 g des Untersuchungsobjectes einen Versuch nach meinem *ältern* Verfahren, welches, im Gegensatze zu meinem blos für die *qualitative Ermittelung und annähernde Schätzung der vorhandenen Menge* bestimmten *neueren,* auch die *exacte quantitative Bestimmung* des Arseniks zulässt, anzustellen, und erhielt so $0,_{0989}$ g Ammonium-Magnesiumarsenat, entsprechend $0,_{05153}$ g *Arsentrioxid,* oder, *auf die beim ersten Versuche verwendeten 100 g Magen umgerechnet, $0,_{0793}$ g.* In den vom Magen noch übrigen 15 g mussten demnach, wiederum gleichförmige Verbreitung des Arseniks vorausgesetzt, $0,_{0119}$ g enthalten sein. In der That wurden mit diesem, wieder nach meinem neuern Verfahren, behandelten Reste Reactionen erhalten, die an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig liessen.

In seiner werthvollen *„Anleitung zur Ausmittlung der Gifte“,* 5. Aufl., Braunschw. 1875, bemerkt *Otto* auf pg. 2:

„Die Untersuchung muss von dem damit beauftragten Chemiker *allein* ausgeführt werden, und er muss alle vorkommenden Operationen überwachen. *Die Gegenwart von Physicats-Aerzten, wie es bisweilen verlangt wird, hat keinen Nutzen, ist sogar lästig und nachtheilig.* Wer vermag mit gehöriger Ruhe zu arbeiten, wenn eine Person zugegen ist,

die nur Langeweile haben kann und die desshalb gespannt das Resultat herbeisehnt!"

Man sieht es ihr an, diese etwas spitzige Bemerkung beruht auf persönlichen Erfahrungen. Im Allgemeinen ist sie auch gewiss sehr zutreffend. Auch was speciell die Nachforschung nach Arsenik nach den *bisherigen Methoden,* z. B. der von Otto allen andern vorgezogenen, gewiss sehr guten, aber auch sehr viel Zeit in Anspruch nehmenden Methode von *Fresenius und Babo* oder auch der *Schneider'schen,* namentlich wenn die von *Wöhler* („Mineral-Analyse", pg. 223) empfohlene Complication (Fällung mit Schwefelwasserstoff u. s. w.) nicht für unnöthig erachtet wird, betrifft, so musste der Chemiker die Anwesenheit von Medicinern oder gar von Juristen, insofern es sich um den ganzen langen Verlauf der Untersuchung handelte, in beidseitigem Interesse ablehnen. Höchstens konnte er, falls darauf Werth gelegt wurde, zum *Schlussexperimente,* welches in dem Marshischen Apparate vorgenommen wurde, einladen. Hiemit war aber mehr nur einer Pflicht der Höflichkeit Rechnung getragen, als dass dadurch dem zu erbringenden juristischen Beweise irgendwie gedient gewesen wäre. Denn den Eingeladenen wurde ja hiebei zugemuthet, sie sollten voraussetzen und annehmen, der Chemiker habe die lange vorausgegangene Untersuchung, als bewährter Meister seiner Scheidekunst, vollkommen correct ausgeführt. Sie mussten ihm also *in der Hauptsache* Glauben und Vertrauen schenken. Dann durften sie es aber füglich auch in der *Nebensache.* Nebensache ist aber *vom Standpunkte der an das Wissen und Können des Analytikers gestellten Anforderungen* der letzte Versuch im Marshischen Apparate. Bei meinem neuen Verfahren aber steht einer Einladung aller Personen, die an dem Resultate der Untersuchung ein Interesse haben

können, nichts im Wege. Die nöthigen, allein vom Chemiker zu treffenden, allerdings umständlichen und an und für sich keineswegs unbedeutenden, *aber für die* ***Beweiskraft*** *des anzustellenden Versuches doch völlig bedeutungslosen* Vorbereitungen vorausgesetzt, vollzieht sich ja die ganze Untersuchung innert einer Stunde und zwar in einer Weise, dass Einer nicht Chemiker von Fach zu sein braucht, *um die Unumstösslichkeit des erbrachten Experimentalbeweises,* sei nun das Resultat ein positives oder ein negatives, *einsehen zu können und anerkennen zu müssen.* Hier macht sich eben der Umstand, dass unser Experiment auch als Vorlesungsexperiment aus- und vorgeführt werden kann, in vortheilhaftester Weise geltend. Der ganze Gerichtshof sammt Kläger, Angeklagtem, Rechtsanwälten und Physicatsärzten mag das (hier mehr als bloss wissenschaftlich interessirte) *„Auditorium“,* welches aber der Natur der Sache nach mehr zu *sehen* als zu *hören* bekommen wird, bilden.

Soll ich schliesslich die *Vorzüge,* die mein neueres, speciell zum *Nachweise* (nicht aber auch zur quantitativen Bestimmung) des Arseniks bestimmte Verfahren besitzt, in Kürze zusammenstellen, so sind es folgende:

1) Die *eigentliche* Untersuchung nimmt *äusserst wenig Zeit* in Anspruch.

2) Sie ist mit Bezug auf *den Nachweis der Gegenwart oder der Abwesenheit des Arseniks absolut sicher und überzeugend* und gestattet wegen der sub 1) und 2) bezeichneten Vorzüge

3) dem untersuchenden Chemiker, *eine beliebige Anzahl anderer Personen als Augenzeugen beizuziehen.*

Anhang.

Nachweis anderer Metalle neben Arsenik.

Bei den durch mich veranlassten *Ambühl'schen Versuchen* wurde consequent darauf verzichtet, die überschüssige Schwefelsäure vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Direct in das auf das wenigstens zehnfache Volumen (bezogen auf dasjenige der ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäure) gestreckte wässrige Extract wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hiebei war vorauszusehen, dass der grosse Ueberschuss an Säure einer vollständigen Fällung der Metalle hindernd im Wege stehe. Die Ambühl'schen Versuche beweisen indess, dass der grosse Säureüberschuss doch entfernt kein *absolutes* Hinderniss für die Fällung der Metalle ist. Immerhin schien es des Versuches werth, nachzuforschen, ob noch günstigere Resultate zu erzielen seien, wenn der Säureüberschuss vorher, wenigstens grössten Theiles, beseitigt werde, und zwar schien dieser Weg namentlich bei meinem zweiten Verfahren, wo der Säureüberschuss noch grösser ist, angezeigt. Eine in dieser Richtung von mir persönlich begonnene Experimental-Untersuchung ist leider noch lange nicht so weit vorgerückt, dass ich eine ausführliche Darlegung derselben geben könnte. Doch dürfte schon jetzt die Mittheilung von Interesse sein, dass, als ich bei einem der zahlreichen Uebungsversuche nebst dem gewohnten cm^3 Lösung von arseniger Säure noch 1 cm^3 einer andern Lösung, worin $12{,}_{47}$ mg krystallisirter Kupfervitriol, also *$3{,}_{17}$ mg metallisches Kupfer* enthalten war, zusetzte, dann nach Beendigung des Arsenikversuches den Destillationsrückstand zuerst in der Kochflasche selbst stundenlang gelinde, dann aber in einer Porcellanschale stärker bis zur beinahe vollständigen Trockniss erwärmte, den wässrigen

Auszug mit Schwefelwasserstoff fällte, den Niederschlag in Salpetersäure löste und nochmals mit Schwefelwasserstoff fällte, ich in der letzten, möglichst eingeengten salpetersauren Lösung das Kupfer mit *Ammoniak* sowohl als mit *gelbem Blutlaugensalz* nachweisen konnte. Die Reactionen waren schwach, aber unverkennbar. Damit aber war bewiesen, dass die geringe Menge von ca. 3 mg Kupfer aus 100 g, also der mehr als 30,000fachen Menge Leber, und trotzdem ursprünglich 100 cm^3, also das fast 60,000fache Gewicht Schwefelsäure vorhanden gewesen war, noch ausgeschieden und das Kupfer als solches erkannt werden kann. — Auch die weitere kurze Notiz dürfte kaum verfrüht sein, dass, als ich bei einem andern Versuche nebst dem üblichen mg arseniger Säure Brechweinstein in's Entwicklungsgefäss brachte, das Resultat ganz wie bei einem gewöhnlichen Arsenikversuch ausfiel, und hinsichtlich der Qualität und Quantität der erhaltenen Metallspiegel, sowie auch der Beschaffenheit des Wasserstoffflämmchens nichts beobachtet wurde, was auf die Verflüchtigung von *Chlorantimon* und hiedurch bedingte Bildung von Antimonwasserstoff hingedeutet hätte. Die Anwesenheit des dem Arsenik ähnlichsten Elementes, des Antimons, beeinträchtigt also die Anwendbarkeit und die Beweiskraft des beschriebenen Arsenikprüfungsverfahrens nicht.

10.

Die Reagensflasche für die quantitativ-qualitative Analyse

gehört in die Classe der s. g. *Tropfgläser*. Die eigentliche Flasche weicht von der gewöhnlichen Reagentienflaschenform nur durch eine im Verhältnisse zum Durchmesser geringere Höhe ab. Die aufgesetzte Tropfröhre ist eine 1 cm^3-

Vollpipette. Sie hat einen innern Durchmesser von wenigstens 6—7 mm *auch in ihrem obern Theile,* also auch an der Stelle, wo die Marke angebracht ist. Durch dieses verhältnissmässig bedeutende Volumen der Saugröhre soll bewirkt werden, dass man bei allfälligem Ansaugen nicht Gefahr läuft, Flüssigkeit in den Mund zu bekommen. Damit nun aber doch die Abmessung ausreichend genau sei, ist die Marke eine *ringsumlaufende.* Selbstverständlich ist aber ein *Ansaugen* nur nöthig, wenn das Niveau der Flüssigkeit in der Flasche unter die Marke der Pipette gesunken ist. Das Ansaugen kann also ganz vermieden werden, wenn die Flasche vorher wieder nachgefüllt wird. Bei der *concentrirten Salz- und Salpetersäure* ist dies unbedingt nothwendig, weil sonst bei wiederholtem Ansaugen die Zähne des Saugenden schon durch den *Dampf* der Säure unfehlbar Schaden leiden würden. Was die Art betrifft, wie die Pipette auf die Flasche aufgesetzt ist, so kann bei der grossen Mehrzahl der Reagentien ein durchbohrter Kork als Verbindungsglied benützt werden. Ebenso kann die Pipette selbst mit einem wohlgepressten konischen Körkchen von guter Qualität verschlossen werden. Es liegt dann aber im Interesse der Reinhaltung sowohl des Reagens als der beiden Körke, wenn die untere Hälfte der letzteren mit Paraffin getränkt, die obere dagegen mit Bernstein- oder Copalfirniss bestrichen wird. Vorher wird man aber auf beide zu einer Flasche gehörenden Körke mit concentrirter Blauholztinte (wie solche namentlich zum Zwecke, als Copirtinte zu dienen, von vorzüglicher Qualität *Brunschweiler & Sohn* in St. Gallen liefern) dieselbe Nummer schreiben, die auf der Flasche mit Flusssäure eingeätzt oder, was für den Fall, dass man es selber machen will, schneller geschehen ist, mit einem Diamanten eingeritzt worden ist. Bei den drei concentrirten Mineralsäuren (Schwefel-, Salpeter- und Salz-

säure) ist aber die Verwendung von Kork ausgeschlossen. Ich habe mir desshalb nach der auf Taf. 7 in halber natürlicher Grösse ausgeführten Zeichnung Flaschen anfertigen lassen, wo die in der betreffenden Höhe erweiterte und auch passend in ihrer Wandung verstärkte Pipette in den Flaschenhals *eingeschliffen* und mit einem gläsernen Stöpselchen versehen ist. Die auf Flasche, Pipette und Stöpsel anzubringende gleiche Nummer wird bei solchen *ganz aus Glas bestehenden* Apparaten am Besten dem Glaskünstler in Auftrag gegeben, welcher dann zugleich auch die Bezeichnung des Inhaltes, für den die Flasche bestimmt ist, einätzen mag.

Was das *Verfahren* der *„quantitativ-qualitativen* Analyse“ selbst betrifft, so beschränke ich mich hierorts auf die Bemerkung, dass mit demselben bezweckt wird, den Schüler gleich von Anfang an dazu anzuhalten, dass er mit der Frage nach der *Art* des zuzusetzenden Reagens zugleich auch diejenige nach der *nöthigen Menge* desselben verbinde, wodurch derselbe an ein weit exacteres chemisches Arbeiten *und auch Denken,* als dies bei der allgemein üblichen Art des Reagirens der Fall ist, gewöhnt wird. Im Uebrigen verweise ich auf die wissenschaftliche Beigabe zum *nächstjährigen* Programm unserer Lehranstalt, worin der in meinem Prakticum eingehaltene systematische Gang der quantitativ-qualitativen Analyse ausführlich dargelegt werden wird.

11.

Instrumente zu einem verbesserten Verfahren der Milchprüfung.

A. Theoretische Grundlagen.

Das Verfahren, dessen Grundlagen ich im Nachfolgenden darlege, lehnt sich unmittelbar an das allgemein verbreitete

von *Quevenne, Chevallier* und *Christian Müller* an. Denn wie dort, so wird auch hier das specifische Gewicht der sog. ganzen und der abgerahmten Milch bestimmt und zwischenhinein der entstandene Rahm gemessen, sei es nun auf *positivem* Wege, wie von *Chevallier,* oder auf *negativem,* wie von *Krocker.* Dagegen unterscheidet sich das von mir vorgeschlagene Verfahren von demjenigen, dessen weitere Entwickelung es sein soll, einmal durch eine *vollständigere und gleichmässigere Aufrahmung* und dann durch eine (zwei bis fünf Mal) *genauere Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch in ihren beiden Zuständen.* Diesen zwei Abänderungen liegt der gleiche Zweck zu Grunde: *eine zuverlässigere Fettbestimmung.* Dieser Zweck sollte aber auf zwei *gänzlich verschiedenen* und eben desshalb zur gegenseitigen Controlirung geeigneten Wegen erreicht werden, für's Erste durch die Messung des hier stärker und gleichartiger ausfallenden Rahmes und dann durch die indirecte Ableitung des Fettgehaltes aus der Differenz der zwei specifischen Gewichte. Ich habe mich über die Principien dieses Verfahrens, abgesehen von einigen vor Vereinen gehaltenen Vorträgen, schon an drei Orten öffentlich ausgesprochen, für's Erste in einem Bericht an die Gesundheitscommission der Gemeinde *Tablat* über verschiedene von mir im Jahre 1876 zwar nicht in amtlichem Auftrage sondern blos zu Anderer und meiner eigenen Belehrung durchgeführte Milchuntersuchungen, welcher Bericht vom 10. Februar 1877 datirt und dem *Jahresbericht über die Verwaltung des St. Gallischen Sanitätswesens in 1876* beigedruckt ist. Ferner ist es geschehen im Juniheft des Jahrgangs 1877 der *schweizerischen landwirthschaftlichen Zeitschrift.* Endlich ist das Wesentlichste auch gesagt in einer schriftlichen Erklärung, die meinen unter andern wissenschaftlichen Ob-

jecten an die *Pariser Weltausstellung* vom Jahre 1878 gesandten Milchprüfungsinstrumenten beigelegt war. Ich will nun im Nachfolgenden zunächst meine *„Milchfett-Formel“* ableiten, wobei ich den freundlichen Leser bitten muss, mich nach einander auf zwei Pfaden, die sich, der erstere in sanft ansteigendem Zickzack, der andere direct emporsteigend, noch unter der halben Höhe des zu erklimmenden mathematischen Maulwurfshügels zu einem einzigen vereinigen, zu begleiten.

Bei beiden Betrachtungsweisen müssen wir einige Begriffe scharf auseinander halten, wesshalb ich mit der Definition derselben beginne.

1. *Die „ganze“ Milch.* Darunter verstehen wir die Milch, wie sie zur Untersuchung vorliegt, nöthigenfalls, d. h. wenn die Milch einige Zeit geruht und folglich bereits aufzurahmen begonnen hätte, die gehörig durcheinander gemischte Milch.

2. Die *Butterfettkügelchen.* Diese können nur in der unmittelbar vorher „gehörig durcheinander gemischten“ Milch gleichförmig vertheilt sein, weil sie fortwährend das Bestreben haben, zu steigen, oder richtiger aufgefasst, fortwährend im Begriffe sind, von den schwereren Milchbestandtheilen emporgedrängt zu werden.

3. Diese „schwereren Milchbestandtheile“. Sie sind eine wässrige Lösung von Casein, Zucker, Salzen u. s. w., welche Lösung häufig *„Milchserum“* geheissen wird. Der Begriff des Milchserums würde mit demjenigen der abgerahmten Milch zusammenfallen, wenn eine *absolut vollständige* Aufrahmung gelingen sollte, *was wir vorläufig als wirklich eintretend annehmen wollen.*

Bezeichnen wir mit Gm das Gewicht, mit Vm das Volumen und mit Sm das Specifische Gewicht der ganzen Milch, ebenso mit Gf, Vf, Sf, resp. mit Gs, Vs, Ss die ent-

sprechenden Werthe für die Fettkügelchen, resp. das Serum, so haben wir als Ausdruck für das Gewicht der vorhandenen Milchmasse sowohl nach als vor dem Aufrahmen: $Gm = Gf + Gs$, oder, wenn wir in Litern messen und in Kilogrammen wägen, wo es dann gestattet ist, für das absolute Gewicht das Product des Volumens in das specifische Gewicht zu setzen, $Vm\ Sm = Vf\ Sf + Vs\ Ss$. Da $Vm = Vf + Vs$ und folglich $Vs = Vm - Vf$ ist, so können wir auch schreiben: $Vm\ Sm = Vf\ Sf + (Vm - Vf)\ Ss$ oder $Vm\ Sm = Vm\ Ss - Vf\ Ss + Vf\ Sf$. Das heisst in Worten: *Das Gewicht irgend einer gegebenen Milchmasse ist gleich dem Gewichte eines gleichen Volumens Milchserum minus dem Gewichte eines demjenigen der Fettkügelchen gleichen Volumens Serum plus dem Gewichte der Fettkügelchen.* Dass dieser, sozusagen selbstverständliche, das Gewicht (und damit auch das Volumen und das specifische Gewicht) einer gegebenen Masse Milch durch dasjenige ihrer Bestandtheile ausdrückende Satz sowohl für den Zustand nach als vor dem Aufrahmen gilt, leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, dass durch den Aufrahmungsprocess *quantitativ* hinsichtlich der als Ganzes betrachteten Milchmasse nichts geändert wird. Was sich durch diesen Process ändert, reducirt sich auf eine *Ortsveränderung* innerhalb der Grenzen der sich mit Bezug auf ihre Masse und auch (constante Temperatur vorausgesetzt) auf ihr Volumen gleichbleibenden Milch, indem die Fettkügelchen in die obere Milchschicht emporgedrängt werden, so dass wir, falls, wie wir ja Eingangs angenommen haben, die Aufrahmung eine vollständige sein sollte, schliesslich zwei Schichten haben würden, von denen die untere keine, die obere alle überhaupt vorhandenen Fettkügelchen enthielte.

Sollte nun aber — und in Wirklichkeit ist es nie anders — *die Aufrahmung keine absolut vollständige sein,*

sollten also nicht alle Fettkügelchen der untern Milchschicht durch Serum verdrängt und in die Rahmschicht emporgetrieben werden, so ist klar, dass es nicht mehr passend ist, einen Ausdruck für das Gewicht *sämmtlicher vorhandener* Fettkügelchen aufzustellen, und zwar um so weniger, als ja auch bei vollständiger Aufrahmung die Ortsveränderung sich nicht auf sämmtliche vorhandenen Fettkügelchen erstrecken könnte, vielmehr die von Anfang an in der obersten Milchschicht enthaltenen auf alle Fälle davon ausgeschlossen sein würden. Berechtigter erscheint also nun ein Ausdruck, der sich auf das Gewicht der *aufgerahmten* Fettkügelchen, also derjenigen, um welche schliesslich die Rahmschicht reicher ist als eine gleich mächtige Schicht der ursprünglichen ganzen Milch, bezieht. Bezeichnen wir nun das Volumen dieser Fettkügelchen, welches selbstverständlich kleiner ist als Vf, mit Vf′, so können wir das Gewicht derselben mit Vf′ Sf ausdrücken. Wir schreiben nicht Vf′ Sf′, da mit dem Volum der in Betracht gezogenen Fettkügelchen natürlich nicht auch deren specifisches Gewicht sich ändert. Ebenso wird auch in dem Ausdrucke Vf Ss nur Vf, nicht aber auch Vs mit dem Primzeichen zu decoriren sein, da ja damit, dass die Aufrahmung als eine nicht absolut vollständige gedacht, der Satz keineswegs umgestossen wird, dass jedes beim Aufrahmen emporsteigende Fettkügelchen durch reines Serum verdrängt werde. Nur erstreckt sich diese Verdrängung nicht auf alle Fettkügelchen sondern blos auf dasjenige Volumen derselben, welches wir oben mit Vf′ ausgedrückt haben. Wir setzen also das betreffende Product = Vf′ Ss. Was nun aber das weiter noch im zweiten Theil unserer Gleichung vorkommende Product Vm Ss betrifft, so werden wir zunächst statt Vs den modificirten Werth Vs′ setzen müssen. Denn statt reines Serum haben wir ja auch

in der untern Schicht Serum mit einem Rest von Fettkügelchen: *Entrahmte oder abgerahmte Milch,* die absolut um das gleiche Gewicht von Fettkügelchen hinter einer gleich hohen Schicht ganzer Milch zurücksteht, als die Rahmschicht eine *ihr* an Mächtigkeit gleiche Schicht ganzer Milch übertrifft. Endlich werden wir noch statt Vm den modificirten Werth Vm′ setzen. Warum? Weil wir nach vollendetem Aufrahmen nur das specifische Gewicht der abgerahmten Milch und nicht zugleich auch dasjenige des Rahmes bestimmen wollen, so dass wir auch nur auf diejenige Schicht der ursprünglichen ganzen Milch Rücksicht zu nehmen brauchen, die in Folge des Aufrahmens in abgerahmte Milch übergehen wird. Wir gelangen so zu folgendem Ausdruck für die ganze Gleichung: $Vm' Sm = Vm' Ss' - Vf' Ss + Vf' Sf$ (I). In Worten: *„Das Gewicht einer Schicht ganzer Milch ist gleich dem Gewicht einer gleich hohen (nach vollendetem Aufrahmen deren Stelle einnehmender) Schicht abgerahmter Milch minus dem Gewichte eines demjenigen der beim Aufrahmen emporgestiegenen Fettkügelchen gleichen Volumens Serum plus dem Gewichte dieser Fettkügelchen.“*

Nehmen wir nun im Weiteren gerade einen Liter ganze, später in abgerahmte übergehende, Milch an, so dass wir $Vm' = 1$ setzen dürfen, so erhalten wir:

$$Sm = Ss' + Vf' Sf - Vf' Ss = Ss' + Vf' (Sf - Ss)$$

$$\text{oder } Vf' = \frac{Sm - Ss'}{Sf - Ss} = \frac{Ss' - Sm}{Ss - Sf}.$$

Nun ist $Gf' = Vf' Sf$ und folglich auch

$$= \frac{Ss' - Sm}{Ss - Sf} Sf \text{ (II).}$$

Wenn wir, statt in Kilogrammen, in den hundert Mal kleineren Dekagrammen wägen aber fortfahren, in Litern

zu messen, so werden wir in den Zähler noch den Factor 100 setzen müssen. Wollen wir endlich statt der aus dem Liter die aus dem Kilogramm ganzer Milch aufgerahmten Dekagramme Fettkügelchen, also einfach die aufgerahmten Gewichtsprocente Fett angeben, so werden wir in Berücksichtigung des Factums, dass im Kilogramm im Verhältnisse des specifischen Gewichtes der ganzen Milch zu demjenigen des destillirten Wassers weniger enthalten ist als im Liter, das specifische Gewicht der ganzen Milch noch in den Nenner aufzunehmen haben, und gelangen so zur Formel:

$$Gf' = \frac{100\ (Ss' - Sm)\ Sf}{(Ss - Sf)\ Sm} \quad \text{(III)}.$$

In Worten: *Man erfährt die aus einem gegebenen Gewichte ganzer Milch aufgerahmten Fettprocente, wenn man die hundertfache Differenz des specifischen Gewichtes der abgerahmten und der ganzen Milch mit dem specifischen Gewichte des Milchfettes multiplicirt und mit dem Producte der Differenz des specifischen Gewichtes des Milchserums und des Milchfettes in das specifische Gewicht der ganzen Milch dividirt.*

Zu dem gleichen Resultate gelangen wir aber auch nach dem folgenden, direct auf's Ziel losgehenden Gedankengange, welchen anzutreten wir, nachdem wir uns zuvor als erst noch milchtrinkende Mathematiker durch die eben ausgeführte Promenade an das mathematische Marschiren etwas gewöhnt haben, nun wohl werden wagen dürfen.

Wodurch unterscheidet sich nach stattgefundener Aufrahmung die untere Schicht der entrahmten Milch von der gleich hohen Schicht ganzer Milch, die vor dem Beginne des Aufrahmens deren Platz eingenommen hatte? *Offenbar dadurch, dass sie um das Gewicht sämmtlicher aus ihr beim Aufrahmen emporgestiegenen Fettkügelchen ärmer, dagegen um das Gewicht eines gleichen Volumens Milchserum reicher*

geworden ist. Bezeichnen wir nun entsprechend wie oben das absolute Gewicht, resp. das Volumen und das Specifische Gewicht dieser Schicht vor dem Aufrahmen, also so lange sie noch aus ganzer Milch besteht, mit Gm', resp. Vm' und Sm, und nach dem Aufrahmen, durch welches sie zu entrahmter Milch geworden ist, mit Gs', resp. Vs' und Ss', so haben wir als Ausdruck für das Gewicht dieser Milchschicht

vor dem Aufrahmen: $Gm' = Vm' Sm$ und

nach „ „ : $Gs' = Vs' Ss'$. Nun aber ist laut Voraussetzung $Vs' = Vm'$, so dass wir auch schreiben dürfen: $Gs' = Vm' Ss'$. Ferner ist nach dem soeben ausgesprochenen Satze $Vm' Ss' = Vm' Sm - Vf' Sf + Vf' Ss$, worin Vf' gerade wie bei unserer ersten Betrachtung das Volumen der aufgerahmten Fettkügelchen, Sf das specifische Gewicht derselben und Ss das specifische Gewicht des Milchserums bezeichnet oder auch: $Vm' Sm = Vm' Ss' - Vf' Ss + Vf' Sf$, welche Formel wir sofort als die oben unter (I) angeführte erkennen, so dass wir nicht nöthig haben, daraus nochmals die Formeln (II) und (III) abzuleiten.

Die hier abgeleitete Formel (III) ist mit der an den auf pg. 156 angegebenen Orten publicirten materiell vollkommen identisch. Die blos formelle Abweichung von jener beschränkt sich auf die Wahl einiger Zeichen und Ausdrücke, namentlich des sehr verbreiteten und an sich auch sehr bezeichnenden Ausdruckes „Milchserum“, statt des dort gebrauchten „blaue Milch“.

Wir werden in unserer Formel für den direct nicht bestimmbaren Factor Ss mit um so mehr Recht den bekannten Factor Ss' setzen dürfen, je vollständiger die Milch aufgerahmt, je mehr sich also die abgerahmte Milch dem Begriffe des reinen Milchserums genähert hat. Um so mehr wird dann aber auch der Betrag des aufgerahmten Fettes

demjenigen des wirklich vorhandenen nahe kommen. Daraus ergibt sich die Wichtigkeit eines verbesserten Aufrahmverfahrens für die Milch-Analyse. Als ein in jeder Hinsicht verbessertes Aufrahmverfahren kann aber von unserm Standpunkt aus nur ein solches bezeichnet werden, welches nicht blos eine vollständigere Aufrahmung gestattet, sondern auch gleichförmigere Resultate liefert, bei welchem also nicht das eine Mal mehr, das andere Mal weniger Fett in der abgerahmten Milch zurückbleibt. Nehmen wir an, es gebe ein Verfahren, bei welchem stets die gleiche Anzahl Fettprocente zurückbleibt, sagen wir z. B. $0{,}_2{}^0/_0$, dass also Gf (die *vorhandenen* Gewichtsprocente) = Gf′ (die *aufgerahmten* Gewichtsprocente) + $0{,}_2$ sein würde, so ist klar, dass wir unsere Formel dadurch corrigiren können, dass wir diese constante Grösse noch als Summanden in dieselbe aufnehmen. Wir können aber in diesem Falle die Formel auch noch mit Bezug auf den Factor Ss corrigiren, indem wir für denselben statt Ss′ allein die Summe Ss′ + $0{,}_{0002}$ setzen. Denn, wie wir unten beweisen werden, ist die Anzahl der aufgerahmten Gewichtsprocente Fett nahezu gleich gross, wie die Differenz der Lactodensimetergrade der abgerahmten und der ganzen Milch, vorausgesetzt, dass für Sf der meist angegebene Werth $0{,}_{942}$ oder doch ein davon nicht bedeutend abweichender gesetzt werden dürfe. Nach diesen weitern Abänderungen nun nimmt unsere Formel folgende Gestalt an:

$$Gf = \frac{100\ (Ss' - Sm)\ 0{,}_{942}}{[(Ss' + 0{,}_{0002}) - 0{,}_{942}]\ Sm} + 0{,}_2.$$

Wir können auch schreiben:

$$Gf = \frac{100\ (Ss' - Sm)\ 0{,}_{942}}{[(Ss' + 0{,}_{00}n) - 0{,}_{942}]\ Sm} + n\ (IV),$$

wenn wir unter n allgemein die bei der Aufrahmung zurückgebliebenen Fettprocente verstehen.

Wenn wir mit Hülfe unserer Formel in irgend einem concreten Falle den Fettgehalt berechnen, so werden wir zu einer Zahl gelangen, die entweder geradezu übereinstimmt mit der Differenz der Lactodensimetergrade der abgerahmten und der ganzen Milch oder doch nur wenig davon abweicht. Es kömmt dies daher, dass einerseits der Grössencomplex 100 (Ss′ — Sm) nichts anderes ist als der zehnte Theil der Differenz der Lactodensimetergrade und anderseits der Quotient $\frac{0,_{942}}{(Ss - 0,_{942})\ Sm}$ nie erheblich vom Werthe 10 abweichen, in der Regel aber etwas kleiner sein wird. Nehmen wir, um dies einzusehen, zwei bestimmte, hinsichtlich des specifischen Gewichtes der in Frage stehenden Milch möglichst von einander abweichende Fälle an. Der höchste Grad der Lactodensimeterscala von *Quevenne* ist 42, ausdrückend das specifische Gewicht $1,_{042}$. Kaum dürfte es je ein Milchserum von so grossem specifischem Gewichte geben; wir wollen aber annehmen, dieser Fall komme wirklich vor. Da nun die schwerste vorkommende Milch einer ganzen Stallung nach *Müller* und *Goppelsröder* 34 Grade zieht, so haben wir für diesen Fall $\frac{0,_{942}}{(1,_{042} - 0,_{942})\ 1,_{034}} = 9,_{1}$. Zu dem gleichen Werthe des Quotienten (wenn wir denselben aut eine Decimale abrunden), gelangen wir aber auch, wenn wir der Milch, die ein Serum von 42° enthält, als ganze Milch gedacht, 37° zuschreiben. Nehmen wir nun umgekehrt die leichteste vorkommende ächte Stallmilch von 29° an, welcher ein Serum von 32° zukommen möge, so haben wir $\frac{0,_{942}}{(1,_{032} - 0,_{942})\ 1,_{029}} = 10,_{2}$. Der Werth des Quotienten steigt auf $10,_{4}$, wenn wir mit einem Serum von 30° eine ganze Milch von 27°, welche als mit ein Zehntel Wasser versetzt aufgefasst werden müsste, annehmen.

Sämmtliche oben angegebenen Quotientenwerthe steigen um je $0{,}_3$, wenn wir den auf die ganze Milch Bezug habenden Factor, also Sm, aus der Gleichung weglassen, wo dann dieselbe die aus dem *Liter* aufgerahmten Dekagramme, also *s. g. Volumprocente* angibt. Für diesen Fall ist der Werth des Quotienten gerade 10, wenn $Ss = 1{,}_{0362}$, weil dann $Ss - Sf = 0{,}_{0942}$ ist.

Es ist bekanntlich ein häufig vorkommender Fall, dass man den Gehalt von Milch, Wein etc. statt in reinen Gewichtsprocenten (resp. Promilles) in s. g. *Volum*-Procenten oder wie man sie richtiger benennen würde, *Volum-Gewichts*-procenten, d. h. Gewichtsprocenten in einem gegebenen Volumen, angibt, und es erscheint dieses Verfahren bei flüssigen Stoffen, die man per Mass und nicht per Gewicht verkauft, in der That vom praktischen Standpunkt aus gerechtfertigt. Es ist es aber auch vom theoretischen, wenn es sich speciell um die aufgerahmten Procente Fett in der Milch handelt, da bei der aufgerahmten Milch das Volumen und nicht das Gewicht gleich geblieben ist. Unsere Milchfettformel III kömmt dann auf die einfachere Form zurück:

$$Gf' = \frac{100\,(Ss' - Sm)\,Sf}{Ss - Sf} \quad \text{(III A)}.$$

Da uns unsere Formel ganz allgemein die Beziehungen angibt, die bestehen zwischen den aufgerahmten Fettprocenten und dem specifischen Gewichte der ganzen und der abgerahmten Milch, des Milchserums und des Milchfettes, so ist klar, dass wir mit Hülfe derselben jeden dieser fünf Factoren berechnen können, vorausgesetzt, dass wir die vier andern kennen. Von praktischer Bedeutung kann nun aber blos unter Umständen die Berechnung des specifischen Gewichtes des Milchfettes und des Milchserums sein, wofür sich die nachfolgenden Formeln aus den obigen ergeben:

$$Sf = \frac{Gf' \; Ss \; Sm}{100 \; (Ss' - Sm) + Gf' \; Sm} \; (V) =$$

$$\frac{Gf' \; Ss}{100 \; (Ss' - Sm) + Gf'} \; (VA)$$

$$Ss = \frac{100 \; (Ss' - Sm) \; Sf}{Gf' \; Sm} + Sf \; (VI) =$$

$$\frac{100 \; (Ss' - Sm) \; Sf}{Gf'} + Sf \; (VI \; A)$$

Es ist denkbar, dass ein nahezu constantes Abhängigkeitsverhältniss bestehe zwischen dem specifischen Gewichte des Milchserums und dem Gehalte desselben an Trockensubstanz, so dass man blos die dem Serum zukommenden Lactodensimetergrade mit einem constanten Factor zu multipliciren habe, um den Gehalt des Milchserums an Trockensubstanz in Procenten zu erfahren. Dem müsste so sein, wenn der relative Gehalt des Milchserums an seinen verschiedenen Bestandtheilen stets nahezu der gleiche sein, oder aber, wenn jeder dieser verschiedenen Bestandtheile (Casein, Milchzucker u. s. w.) nahezu den gleichen Einfluss auf das specifische Gewicht des Milchserums ausüben würde. Wenn nun weiter die oben bezüglich der Aufrahmung gemachte Annahme, wonach zwischen Ss und Ss′ eine constante Differenz bestände, sich bewahrheiten sollte, so müsste es möglich sein, aus dem specifischen Gewichte der abgerahmten Milch mit Leichtigkeit den Gehalt der Milch an der Totalmenge derjenigen Substanzen, welche weder Fett noch Wasser sind, abzuleiten. Bezeichnen wir mit g die Anzahl der dem reinen Serum zukommenden Lactodensimetergrade, mit a jenen vorläufig noch hypothetischen constanten Factor und mit Gst den Gehalt des Milchserums an Trockensubstanz in s. g. Volumprocenten, so haben wir: Gst = ga. Ein kleinerer Gehalt an diesen Sub-

stanzen wird natürlich einem gleichen Volumen ganzer Milch zukommen und zwar ein um die *wahren* Volumprocente der vorhandenen Fettsubstanz kleinerer. Bezeichnen wir nun den Gehalt der ganzen Milch an trocken gedachten Serumbestandtheilen in Gewichts-, resp. in s. g. Volumprocenten, mit Gsmt, so erhalten wir: $Gsmt = ga - \frac{ga\ Gf}{94,_2}$ oder

$$\frac{ga\left(1 - \frac{Gf}{94,_2}\right)}{Sm}\ (VII) = ga\left(1 - \frac{Gf}{94,_2}\right)\ (VII\ A).$$

Erinnern wir uns jetzt noch, dass mir mit Gf′ die wirklich aufrahmenden Fettprocente, dagegen mit n die beim Aufrahmen zurückbleibenden, damit zugleich aber auch die Differenz der Lactodensimetergrade des Milchserums und der abgerahmten Milch bezeichnet haben, so kommen wir weiter zu den Formeln:

$$Gsmt = \frac{(g' + n)\ a\left((1 - \frac{Gf' + n}{94,_2}\right)}{Sm}\ (VIII) =$$

$$(g' + n)\ a\left(1 - \frac{Gf' + n}{94,_2}\right)\ (VIII\ A),$$

wo g′ die Lactodensimetergrade der abgerahmten Milch bedeutet.

Aus Gleichung VII und VIII, resp. VII A und VIII A, ergeben sich nun noch die nachfolgenden, welche uns gegestatten, den Werth jenes vorläufig noch hypothetischen Factors a zu bestimmen.

$$a = \frac{Gsmt\ Sm}{g\left(1 - \frac{Gf}{94,_2}\right)}\ (IX) = \frac{Gsmt}{g\left(1 - \frac{Gf}{94,_2}\right)}\ (IX\ A).$$

$$a = \frac{Gsmt\ Sm}{(g'+n)\left(1 - \frac{Gf'+n}{94,_2}\right)}\ (X) = \frac{Gsmt}{(g'+n)\left(1 - \frac{Gf'+n}{94,_2}\right)}\ (XA).$$

Was gibt es nun für *Mittel,* eine *vollständigere und gleichförmigere Aufrahmung* zu bewirken? Für's Erste ist es eine unsern Sennen längst bekannte Thatsache, dass die Aufrahmung in flachen, d. h. wenig tiefen, Gefässen, *wo die Fettkügelchen weniger hoch zu steigen haben,* rascher vor sich geht. Darin liegt auch die Ueberlegenheit der *Krocker'*-schen Milchglocke vor *Chevallier's* Cremometer. Weiter ist allgemein bekannt und sozusagen selbstverständlich, dass *in längerer Zeit* mehr aufrahmen wird als in kürzerer. Endlich ist es denkbar, dass es Mittel gebe, die Beweglichkeit der Fettkügelchen dadurch zu steigern, *dass die Zähflüssigkeit des Serums vermindert wird.*

Der Benützung des ersten Mittels steht nun der Uebelstand entgegen, dass in einem flachen Gefässe der Luft eine grössere Angriffsfläche geboten wird, so dass ein früheres Eintreten der Milchsäuregährung zu befürchten ist. Ferner ist klar, dass bei grösserer Oberfläche *der Verlust durch Verdunstung* ein entsprechend grösserer sein muss. Letzterer Umstand ist nun aber für ein Verfahren, das aus der Differenz der specifischen Gewichte der entrahmten Milch und der ursprünglichen Milch den Fettgehalt ableiten will, von grösster Bedeutung und desshalb die Vermeidung eines zu grossen Verlustes geradezu eine conditio sine qua non. Wann ist aber der Verlust *zu gross?* Sobald er das specifische Gewicht der Milch um den zehnten Theil eines Lactodensimetergrades erhöht. Denn bis auf den zehnten Theil eines Lactodensimetergrades genau sollte nach meinem Verfahren das specifische Gewicht der Milch in ihren zwei Zuständen bestimmt werden. Wie viel $cm^3 = g$ Wasser müssten nun aus einem l verdunsten, um jenen als unzulässig erklärten Verlust zu bewirken? Die nachfolgende einfache mathe-

matische Betrachtung gibt uns auf diese Frage eine exacte Antwort.

Bezeichnen wir, wie oben, mit g die Lactodensimetergrade des Milchserums, ferner mit x die Anzahl g = cm^3 Wasser, die aus 1 l verdunsten müssen, um eine Steigerung des specifischen Gewichtes des Milchserums um $0,_1$ Grad zu bewirken, so haben wir

$$\frac{1000 + g - x}{1000 - x} = \frac{1000 + g + 0,_1}{1000}$$, woraus sich nach den nöthigen Reductionen schliesslich ergibt $x = \frac{100}{g + 0,_1}$.

Unter der Voraussetzung leichtesten Serums ächter Milch vom specifischen Gewicht $1,_{032}$ berechnet sich x auf $3,_{115}$, dagegen schwersten Serums vom specifischen Gewicht $1,_{040}$ auf $2,_{494}$. Diese Werthe reduciren sich natürlich auf den fünften Theil, wenn wir uns für eine Milchprobe statt eines Liters blos zwei Deciliter verwendet denken, also auf $0,_{623}$, resp. $0,_{499}$.

Auch die Benützung des *zweiten* oben angegebenen, die Aufrahmung begünstigenden Mittels ist mit Schwierigkeiten verbunden. Je länger wir aufrahmen lassen, um so mehr haben wir wieder das Eintreten der Milchsäuregährung zu befürchten. Und auch wenn wir durch Abkühlung (Swartz) oder durch Zusatz geeigneter Stoffe der Milchsäuregährung entgegenwirken würden, so bliebe immer noch der vom praktischen Standpunkt aus schwerwiegende Uebelstand einer bedeutenden Hinausschiebung des Schlussergebnisses der Milchprobe. Die drei Mal 24 Stunden, während welcher, wenn es sich um Butterfabrikation handelt, der Aufrahmungsprocess unterhalten zu werden pflegt, können für die Milchprüfung kaum bewilligt werden. In höchstens zwei Mal 24, am besten aber in blos 24 Stunden sollte die Milch-

probe vollendet sein. Was nun die Zusätze zur Milch betrifft, die zum Zwecke, deren Sauerwerden zu verhüten, vorgeschlagen worden sind, so wirkt das in dieser Hinsicht empfehlenswertheste Agens, das *Natronhydrat,* wie ich mich auf Grund zahlreicher vorgenommener Proben überzeugt habe, zugleich auch in der Richtung des *dritten* oben als die Aufrahmung erleichternd bezeichnenden Mittels. Denn innert der gleichen Zeit, z. B. in 24 Stunden, ist die Rahmbildung bei Natronzusatz eine *weit vollständigere* als ohne solchen.

Wie ich den von *Schatzmann* redigirten *„Alpwirthschaftlichen Monatsblättern“,* Jahrgang 13, Nr. 11, pg. 164, entnehme, empfiehlt *Fr. Clausnitzer* zum Zwecke einer grösseren Butterausbeute den Zusatz von $1,_3$—$1,_5$, also im Mittel von $1,_4$ pro mille Natronhydrat zur Milch und dreitägiges Aufrahmen, und gelangte dabei der Butterfabrikant *Mouton* bei durch Clausnitzer veranlassten Versuchen im Grossen zu nicht minder günstigen Resultaten als Clausnitzer im Kleinen. Der zu einem rein *technischen* Zwecke gemachte Vorschlag erscheint mir nun aber auf Grund meiner in dieser Richtung angestellten Versuche auch für den *analytischen* Zweck der Milchuntersuchung sehr verwerthbar.

Beschreibung von Instrumenten und Verfahren.

Mein verbessertes Verfahren der Milchprüfung setzt den Besitz einiger Instrumente voraus, die von den bisher üblichen etwas abweichen oder ganz neu sind, oder endlich, ohne neu zu sein, doch für diesen speciellen Zweck bis jetzt nicht benützt wurden. Wir wollen sie im Nachfolgenden einzeln durchgehen.

1. Ein *empfindlicheres Lactodensimeter.* Die Grade desselben sollen eine Länge von 4 bis 5 mm haben und in Fünftel

getheilt sein, so dass sich Zehntelsgrade noch mit aller Sicherheit schätzen lassen. Damit nun das Scalenrohr nicht unbequem lang werde, reducirt man die Zahl der Grade von 14—42, wie sie beim Quevenne'schen Instrumente vorkommen, auf 25—41. Dieser Umfang der Scala scheint mir vollkommen ausreichend. Denn einerseits verdanken wir der allgemeinen Einführung der *Müller'schen Milchprobe* den tröstlichen Erfolg, dass kaum noch Milch auf den Markt kommen dürfte, die ein geringeres specifisches Gewicht als $1{,}026$ hat, und anderseits ist zu bedenken, dass wenn solche Milch doch vorkommen sollte, dieselbe von vorneherein als stark mit (über ein Zehntel) Wasser vermischt, verworfen werden müsste, und eine Fettbestimmung in derselben — und blos für diese stellen wir ja das Postulat einer weit genaueren Bestimmung des specifischen Gewichtes — kaum noch als nöthig befunden werden dürfte. Was aber die bei den aräometrischen Bestimmungen zulässigen Temperaturen betrifft, so sind fünf Grade über oder unter der Normaltemperatur von 15^0 C das höchste, was wir (und auch Das nur ungerne) bewilligen können. Der äussere Durchmesser des Scalenrohres darf 4 mm nur wenig übersteigen, wenn 2 dl Milch für eine Probe, *auch nachdem der Rahm entfernt worden,* ausreichen, oder die Lactodensimetergrade nicht unbequem klein ausfallen sollen. Die Erstellung solcher unserm Zwecke accommodirter Lactodensimeter bietet keine technischen Schwierigkeiten. Jeder überhaupt mit der Anfertigung von Aräometern sich beschäftigende Glaskünstler wird einen bezüglichen Auftrag annehmen. Dabei wird man Weisung ertheilen, dass als Fundamentalpunkte die Grade 29 und 37 bestimmt und dann die Hälfte des Abstandes dieser Punkte aufwärts (bis 25) und abwärts (bis 41) aufgetragen werde. Zwar sind die Grade, als die einer Densimeter-, nicht Volu-

meter-Scala unter sich nicht gleich; die Rechnung wird aber jeden Bedenklichen überzeugen, dass die theoretisch bestehenden Ungleichheiten in unserm concreten Falle, mit so engbegrenzter Scala, sich als so gering herausstellen, dass sie praktisch vernachlässigt werden dürfen. Denn wenn wir annehmen, das Verhältniss zwischen dem Querschnitte des Scalenrohres und dem Volumen des Rumpfes des Aräometers sei so gewählt, dass der Abstand zwischen den Lactodensimetergraden 29 und 37 gerade 40 mm, der einzelne Grad also, wie oben verlangt, 5 mm betrage, so berechnet sich der richtige Abstand von 29 aufwärts bis 25 auf $20,_2$ und derjenige von 37 abwärts bis 41 auf $19,_8$ mm. Die Abweichung von unserer Vorschrift beträgt also blos $\pm$ $0,_2$ mm und ist folglich in der That unmerklich.

2. a) *Ein zum Lactodensimeter passender, in seinem obern Theile graduirter Cylinder,* welcher von Chevallier's Cremometer sich nur dadurch unterscheidet, dass er statt $166^2/_3$ gerade 200 cm^3 fasst, und ein *„Dihylisator“*. Letzteres Instrument ist, weil neu, auf Taf. 8 (in halber natürlicher Grösse) abgebildet. Es ist ein flaches Gefäss mit schwach nach innen geneigtem und, was zweckmässig aber nicht unbedingt nothwendig ist, geripptem Boden. Der untere Verschluss ist ein doppelter, ein oberer unvollständiger und ein unterer vollständiger. Letzterer wird durch ein gewöhnliches Gashähnchen aus Messing gebildet, ersterer besteht aus einem unten kegelförmig zugespitzten Stöpsel. Dieser Stöpsel braucht nicht, wie bei der Krocker'schen Milchglocke, eingeschliffen zu sein, da er ja nicht dicht schliessen, sondern nur das Ablaufen verzögern soll. Wäre er eingeschliffen, so müsste ein schmaler Blechstreifen zwischen Stöpsel und Lager desselben gelegt werden, was allerdings den Vortheil böte, durch die Wahl einer bestimmten Blechstärke die für das

Ablaufen offen gelassene Spalte bei allen Instrumenten genau gleich zu machen. So nahe unterhalb des Hahnens, als es die Bequemlichkeit, mit demselben zu manipuliren, zulässt, ist eine Blechscheibe angelöthet, deren Durchmesser etwas grösser ist als derjenige des Cremometers und deren Rand um einige mm nach unten gebogen ist. Das Gefäss ist mit einem schwach gewölbten Deckel versehen, welcher in der Mitte eine kurze, mit einem Kork verschliessbare Röhre und aussen einen federnden, behufs noch dichteren Verschlusses mit einer dünnen Lage Fett bestrichenen Rand trägt. Was das Material von Gefäss und Deckel betrifft, so kann man Kupfer- oder Messingblech, welches man dann aber auf der Innenseite verzinnen muss, verwenden. Indessen genügt Weissblech. Das Gleiche gilt auch von der Fussplatte und von dem Stöpsel, wenn letzterer nicht eingeschliffen werden soll, wo mau ihn dann natürlich am besten aus Messingguss anfertigen würde.

b) Statt des Dihylisators und des Cremometers kann auch das ebenfalls auf Taf. 8 in halber natürlicher Grösse abgebildete *„Cremorimeter“* oder *„Galaktanthometer“* und *ein nicht graduirter, aber zum Lactodensimeter passender Glascylinder* verwendet werden. Was nun das Galaktanthometer anbelangt, so hat sich der in der Abbildung angenommene Steigungswinkel nicht bewährt. Wohl hatte es sich bei in geneigten Glasröhren, in Kochfläschchen, in einem, mit Ausnahme der Messröhre, aus Weissblech angefertigten Apparate angestellten Vorversuchen gezeigt, dass die Butterfettkügelchen im Stande sein können, einen Winkel von 30° zu überwinden. Nun aber scheint es nicht möglich zu sein, der in Betracht kommenden Fläche des ganz aus Glas angefertigten Instrumentes diejenige Ebenheit und Glätte zu geben, wie sie bei den Vorversuchen vorkam, so

dass ich für das Galaktanthometer einen Steigungswinkel von wenigstens 45° verlangen muss. Der Vorzug, den dieses Instrument vor dem Cremometer, wie es nun gewöhnlich ausgeführt wird, haben soll, besteht natürlich lediglich darin, dass die Steighöhe der Butterfettkügelchen vermindert erscheint. Uebrigens reicht auch ein einfacher Cylinder, der so weit ist, dass bei einem cubischen Inhalte von 2 dl die Milchsäule nicht mehr als ca. 1 dm hoch wird, aus. Es sei mir hier die Bemerkung gestattet, dass man die Form des Cremometers seit Chevallier, seinem Erfinder, in der Absicht, es zugleich auch zur Aufnahme des Lactodensimeters geeignet zu machen, vielleicht auch um die Grade zu vergrössern, immer mehr verschlechterte, indem man sie immer höher machte. Nun wird doch gewiss der zur Milchprobe nöthige Gesammt-Apparat dadurch weder wesentlich vergrössert noch vertheuert, wenn noch ein gewöhnlicher, nicht graduirter, zum Lactodensimeter passender Glascylinder hinzukömmt und das Cremometer ausschliesslich seinem ursprünglichen Zwecke, als Aufrahmgefäss zu dienen, wiedergegeben wird. Denkt man aber beim Cremometer an keinen weitern als an diesen ursprünglichen Zweck, so wird man einen verhältnissmässig weiten und niedern Cylinder, wie wir ihn oben angegeben haben, und wo ein Grad, entsprechend einem Procent Rahm, die Länge eines Millimeters hat, für vollkommen zweckentsprechend gelten lassen müssen. Es bedarf keiner besondern Uebung, ein halbes mm noch zu schätzen, d. h. im gegebenen Falle den Rahmgehalt bis auf ein halbes Procent noch abzulesen. Und Das ist denn doch gewiss für den praktischen Zweck der Milchprüfung mehr als ausreichend. Also fort mit diesen sich immer mehr „breitmachenden“ langgestreckten Röhren, in denen das Aufrahmen so sehr erschwert ist! Kehren wir zur ältern Form zurück, oder

noch besser, gehen wir in dieser Richtung noch weiter, indem wir einerseits das Maximum der Steighöhe für die Butterfettkügelchen auf 1 dm oder auf noch weniger reduciren und anderseits das Milchquantum bis auf 2 dl erhöhen. — Dass es zweckmässig ist, das Cremometer unmittelbar über dem Boden mit einem Tubulus zu versehen, was erlaubt, rasch die entrahmte Milch abzulassen, statt mühsam den Rahm abzuschöpfen, wird seit einigen Jahren auch in weitern Kreisen anerkannt. Allein schon mit dieser Anerkennung ist der doppelte Zweck, dem das Cremometer dienen sollte, aberkannt worden. Denn man wird doch die entrahmte Milch nicht aus dem Cremometer wieder in ein Cremometer ablassen wollen, um dann darin das specifische Gewicht derselben zu bestimmen?

3. Eine gewöhnliche als Mischgefäss dienende *Flasche* mit Glasstöpsel, die *reichlich 2 dl* fasst, eine *1 cm³-Vollpipette* und *6 N-Natronlauge.* Unter letzterer verstehe ich kaustische Lauge, die im Liter 6 Aequivalente in Grammen, also 240 g, reines Natronhydrat enthält. Eine solche Auflösung besitzt nach der von mir vorgenommenen pyknometrischen Bestimmung bei 15° C, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur, ein specifisches Gewicht von $1,_{2277}$, und wiegen folglich 5 cm³ davon, welche zur Alkalisirung von 1 l Milch ausreichen, $6,_{1385}$ g. Durch den Zusatz dieser Dosis Natronlauge sollte nun das specifische Gewicht der Milch um 1 in der dritten Decimale, d. h. um 1 Lactodensimetergrad steigen. Denn wenn wir zu 1 l Milch 5 cm³ (zu 2 dl 1 cm³) Lauge setzen, so muss das Gewicht um $6,_{14}$ g, das Volumen dagegen, vorausgesetzt, dass in Folge des Zusatzes weder Contraction noch Expansion eintrete, blos um 5 cm³ steigen. Das neue specifische Gewicht der Milch muss folglich in dem Quotienten

$\frac{Sm + 0,_{00614}}{1,_{005}}$ seinen Ausdruck finden. Ist nun dasselbe wirklich um einen Lactodensimetergrad gestiegen, d. h. auf $Sm + 0,_{001}$ gekommen, so besteht die Gleichung:

$$\frac{Sm + 0,_{00614}}{1,_{005}} = Sm + 0,_{001},$$

woraus sich Sm auf $1,_{027}$ berechnet. Nun ist, wie wir wissen, normale Milch immer etwas schwerer als $1,_{027}$, aber nicht so viel, dass hiedurch die Richtigkeit unseres Satzes, das specifische Gewicht der Milch sollte durch den Natronzusatz um einen Lactodensimetergrad steigen, umgestossen würde. Denn berechnen wir nach obiger Formel die Steigerung des specifischen Gewichtes für den Fall schwerster normaler Milch von $1,_{034}$, so kommen wir auf den Werth $1,_{03496}$ oder auf 4 Decimalen abgerundet, auf $1,_{0350}$. Dennoch habe ich, die nöthige Reduction auf die Normaltemperatur von 15° C (durch den Natronzusatz und wohl mehr noch durch die Manipulation des Mischens steigt die Temperatur immer etwas) natürlich vorausgesetzt, nie eine grössere Steigerung des specifischen Gewichtes als um 5—8 (meistens letzteres) in der vierten Decimale, d. h. also um $0,_5$—$0,_8$ Lactodensimetergrad beobachtet. Das Resultat war ein entsprechendes, wenn ich zehnmal schwächere Natronlauge ($0,_6$ N), welcher bei 15° C ein specifisches Gewicht von $1,_{0277}$ zukömmt, zusetzte, wo stets eine grössere Abnahme des specifischen Gewichtes (in einem Falle um 5 statt 2, in einem andern um 9 statt 4 in der vierten Decimale) beobachtet wurde, als die Rechnung verlangte. Es bleibt also nichts anderes als die Annahme übrig, dass in Folge der Einwirkung des Natrons auf die Milchbestandtheile eine kleine Expansion des Ganzen, um $^1/_{5000}$ bis $^1/_{2000}$ stattfinde. Dass diese Einwirkung auf das *Serum* stattfindet, davon kann man sich leicht über-

zeugen, wenn man Milch ohne Natronzusatz im Dihylisator aufrahmen lässt und dann zu der abgelaufenen, nur noch einen Bruchtheil eines Procentes Fett enthaltenden entrahmten Milch die berechnete Menge Natron setzt. Sogleich tritt die charakteristische grünliche Färbung und der nicht minder charakteristische üble Geruch ein, und man findet ein kleineres specifisches Gewicht, als die Rechnung verlangt.

Wir könnten nun direct zur Darlegung des Gebrauches der eben beschriebenen Instrumente übergehen, finden es aber doch für angemessen, vorher noch einen kleinen Excurs über die correctesten Bezeichnungen derselben uns zu gestatten. Mit Vorliebe haben Physik und Chemie sich von jeher griechischer Ausdrücke bedient. Diese Vorliebe erscheint berechtigt nicht nur mit Rücksicht darauf, dass weil die griechische Sprache als todte Sprache nicht geeignet ist, die Eitelkeit der verschiedenen jetzt lebenden Nationen wachzurufen (woran auch die politische Stellung der modernen Hellenen kaum etwas ändern dürfte), dieser Sprache entnommene Ausdrücke weit mehr Aussicht haben, allgemein angenommen zu werden als solche, die irgend einer lebenden entlehnt wären, sondern auch mit Rücksicht auf die, im Gegensatze zu dem in dieser Richtung weit weniger fügsamen Lateinischen, dem Griechischen zukommende Fähigkeit, ähnlich wie im Deutschen, verschiedene Hauptwörter zu einem neuen verbinden zu können. Greifen wir also in unsere Erinnerungen aus der Zeit unserer „classischen Studien“ zurück oder, ehrlich gesagt und exact gesprochen, schlagen wir in dem aus jener schönen Zeit noch aufbewahrten deutsch-griechischen Wörterbuche nach! Wir begehen diesen Einfall in das Gebiet der Philologen mit um so grösserer Herzhaftigkeit, als wir vollkommen sicher sind, von keiner griechischen Phalanx feindlich empfangen zu werden. Denn als ich einmal einen

alten Studienfreund, welcher gross ist auf dem Boden der Sprachvergleichung, um seinen fachkundigen Rath bat, da wurde mir der Bescheid, das gleiche Ansinnen sei auch dem Philologen *Ritschl* gemacht worden. Der habe aber seine Mithülfe mit der Erklärung abgelehnt, die Entwickelung der alten Sprachen sei für den Philologen abgeschlossen; wenn die Naturforscher neue Wörter zur Bezeichnung ihrer neuen Begriffe construiren wollten, so sei ihnen diesfalls volle Freiheit gewährt. Von dieser Freiheit also wollen wir Gebrauch machen. Es schien aber doch gut, diese Erklärung vorauszuschicken, um für den Fall, dass wir in unsern Wortconstructionen Unglück haben sollten, uns von vorneherein die Absolution gesichert zu haben.

Als Bezeichnungen für „Rahm“ finde ich angegeben: γραυς, το του γαλακτος παχυ oder πιων oder ἀνθος. Von γραυς wollen wir von Anfang an absehen. Denn ziehen wir in Betracht, dass der gleiche Ausdruck auch ein altes Weib und eine Art Seekrebs bedeutet, so bekommen wir zwar wohl eine hohe Meinung von der Phantasie oder dem Witze, die den alten Griechen gestatteten, zwischen Dingen, die unserer modernen Auffassung nach so verschieden sind, eine Aehnlichkeit herauszufinden, können uns aber unmöglich für einen so vielbedeutenden oder tiefsinnigen Ausdruck entscheiden. Auch die Ausdrücke παχυς und πιων, von welchen der erstere einen deutlichen Beigeschmack von „dick“ hat, der letztere aber auch mit „feist“ übersetzt werden könnte, sind nicht im Stande, unser Wohlgefallen zu erregen. Dagegen ist ἀνθος ganz dazu angethan, im Sturme unsere volle Sympathie zu erobern. Denn da dieses mit ἀνα und ἀνω zusammenhängende Wortgebilde ganz allgemein etwas Aufgehendes, Aufsprossendes, alles oben Befindliche, das Höchste und Köstlichste bedeutet, so entspricht es in adäquatester

Form dem Begriffe, den wir mit dem Ausdrucke „Rahm“ verbinden. Denn er ist ja das in der Milch Aufgehende, das schliesslich oben Befindliche, er ist für unsern Geschmack und unsere Erkenntniss das Köstlichste in der Milch! Ja auch für unsere Erkenntniss. Denn diese sagt uns, dass wir die übrigen Bestandtheile der Milch, Proteinstoffe, Kohlenhydrate und Salze, auch in Form anderer Nahrungsmittel in vorzüglicher Qualität uns verschaffen können, aber wo sonst, in was für einem allgemein zugänglichen und immer noch verhältnissmässig sehr billigen Nahrungsmittel finden wir das Fett in jenem fein zertheilten, der Verdauung so wenig Schwierigkeiten bereitenden Zustand als eben in der Milch? Geben wir also dem Instrumente, das uns gestattet, das in der Milch „Aufsteigende“, das „Köstlichste“, die „Blume“ derselben zu bestimmen, geben wir dem verbesserten Cremometer, indem wir auch das Wort verbessern, den Namen *„Galaktanthometer“!* „Cremometer“ klingt auch gar zu particularistisch französisch, so dass wir, insofern wir uns nicht scheuen, Lateinisches mit Griechischem zu verbinden, oder wenn wir dem latinisirten griechischen „metrum“ die Berechtigung des Ausspruches: „Civis Romanus sum“ zuerkennen wollen, denn doch noch lieber „Cremorimeter“ schreiben werden.

Während das Galaktanthometer in erster Linie zur Messung des Rahmes und erst in zweiter zur Gewinnung eines möglichst von Butterfettkügelchen befreiten Milchserums dienen soll, ist es beim Dihylisator umgekehrt. Von ihm wird mehr in der letztern Richtung erwartet. Da ich nun angegeben finde, dass die medicinischen griechischen Schriftsteller etwas „Abgeklärtes“ mit dem Ausdrucke διυλισμα bezeichneten, und unser Instrument in dem fast reinen Milchserum wirklich etwas Abgeklärtes liefert, so scheint mir die

Bezeichnung „Dihylisator“ für dasselbe nicht unpassend zu sein. Es scheint mir Das auch dann noch der Fall zu sein, wenn die eigentliche Bedeutung des Verbums διυλιζω, welches auch mit „durchseihen“, „filtriren“ übersetzt werden kann, die des „Hindurchgehenlassens eines Stoffes“ sein sollte. Denn man beabsichtigt ja bei diesem Instrument in der That einen Stoff, die möglichst von den Butterfettkügelchen befreite Milch, hindurchgehen zu lassen, einen andern, den Rahm, dagegen zurückzubehalten. Mit der Endsilbe „ator“ sind wir nun freilich ganz plötzlich und unvermerkt vom Sprachgebiete des alten Hellas auf dasjenige Roms gerathen. Allein angesichts der Zwitterstellung, welche „die ewige Stadt“ in der Culturhistorie nun einmal einnimmt, und mit Rücksicht auf den modernen Geschmack, dem ein διυλιστης, ein „Dihylist“, auch gar zu wenig munden dürfte, haben wir der Sprachenvermengung diese Concession machen müssen.

Doch ich höre das Commando: „Schuster zum Leist zurück!“ Kehren wir also zum „Leist“, d. h. zu dem vorgeschlagenen Milchprüfungsverfahren zurück, dessen *praktische Ausführung* zu beschreiben uns immer noch erübrigt.

Nach den früheren ausführlichen Auseinandersetzungen werden wir uns aber diesfalls wohl mit der nachfolgenden kurzen Vorschrift begnügen dürfen.

Wir messen im Cremometer oder im Galaktanthometer 2 dl Milch ab, giessen sie in die Mischflasche über, wo wir mit Hülfe der Pipette 1 cm^3 6 N = Natronhydrat zusetzen und das Ganze, indem wir die Flasche einige Male umkehren, gut mengen. Hierauf giessen wir die so alkalisirte Milch in das Cremometer zurück oder aber in den gewöhnlichen Glascylinder und bestimmen Temperatur und specifisches Gewicht, letzteres bis auf die 4. Decimale mit Hülfe des empfindlicheren Lactodensimeters. Je nachdem wir nun

dem Aufrahmen im Dihylisator oder im Galaktanthometer den Vorzug geben, führen wir die Milch in das eine oder in das andere Instrument über, wenn in den Dihylisator, natürlich erst, nachdem wir zuvor im Cremometer das Volumen der Milch genau auf 2 dl gestellt haben. Im Dihylisator reichen 24 Stunden zum Aufrahmen bei gewöhnlicher Milch vollkommen aus. Wir setzen denselben dann auf das Cremometer, ziehen, ohne den Deckel zu heben (was nur beim Aufgiessen der Milch nöthig gewesen ist) den Kork aus und öffnen den Hahn. Es wird eine grünliche, durchscheinende, in ihrem Aussehen sehr an Molken erinnernde Flüssigkeit abfliessen. Da das Abfliessen durch den Stöpsel bedeutend verlangsamt ist, so ist auch bei gänzlich geöffnetem Hahn erst von dem Augenblick an Aufmerksamkeit nothwendig, wo $1{,}_6$ dl = 80% abgeflossen sind. Das immer langsamere Abfliessen bereitet auf den Moment vor, wo der erste Tropfen Rahm erscheint, wo dann die bereits an den Hahn gelegten Daumen und Zeigefinger denselben mit einem Ruck umdrehen. Wir bestimmen nun zunächst das Volumen der abgelaufenen Milch, um wie bei dem Verfahren von *Krocker,* aus dem Minus desselben gegenüber demjenigen der ganzen Milch die auf dem Dihylisator liegengebliebene Rahmmenge abzuleiten. Endlich bestimmen wir noch die Temperatur und das specifische Gewicht der entrahmten Milch.

Mancher wird indess das Aufrahmen im Galaktanthometer vorziehen, da der Gebrauch des Dihylisators mit etwelchen Uebelständen behaftet ist. Nicht zwar, dass darin ein wirklicher Uebelstand läge, dass die entrahmte Milch bei Einhaltung obiger Vorschrift etwas langsam abfliesst. Diese Vorschrift ist eben nur im Interesse grösserer Sicherheit gegeben und eigentlich nur für Denjenigen verbindlich,

welcher sich erst mit dem Verfahren bekannt machen will. Traut sich dagegen Einer die Geschicklichkeit zu, den Deckel zu lüften, ohne die „Milchruhe“ erheblich zu stören, so mag er dies thun und dann auch den Stöpsel heben und so lange gehoben halten, bis die Rahmschicht die Peripherie des Bodens zu berühren beginnt, um endlich zu allerletzt noch Gebrauch vom Hahnen zu machen. Oder man kann auch ausschliesslich von diesem Gebrauch machen und den Stöpsel von Anfang an (schon vor dem Aufrahmen) entfernen, also gänzlich beseitigen. Dagegen steht fest, dass es keineswegs so ganz leicht ist, zu erkennen, welches der erste Tropfen Rahm ist. Nicht jede Milch zeigt sich in dieser Hinsicht gleich, und bedarf es desshalb individueller Uebung, um der Besonderheit des Falles die richtige Würdigung angedeihen zu lassen. Ein weiterer Uebelstand liegt darin, dass, wenn während des Aufrahmens die Temperatur eine bedeutende Veränderung erlitten haben sollte (das Aufrahmungslocal sollte freilich so gelegen sein, dass dies gar nicht vorkommen kann), dann der ganze aus der Veränderung des Volumens sich ergebende Fehler auf die Rahmmessung fällt, währenddem, wenn das Aufrahmen in einem graduirten Gefässe (Cremometer, Galaktanthometer) stattgefunden hat, nichts leichter ist, als auf Grund der directen Beobachtung der eingetretenen Volumenveränderung die nöthige Correctur eintreten zu lassen. Freilich hat das Aufrahmen im Galaktanthometer dann wieder den Nachtheil, dass es nie so vollständig geschieht als im Dihylisator. Jedenfalls wird man beim Ablassen der entrahmten Milch aus dem Galaktanthometer nicht weiter gehen als bis zu dem Quantum, das nöthig ist, um das Lactodensimeter schwimmend zu erhalten. Der Rahm ist ja bereits positiv

bestimmt, und hätte folglich hier eine negative Messung keinen Zweck mehr.

Schon aus dem Gesagten ergibt sich, dass die beim Gebrauche des Galaktanthometers erhaltenen Resultate nicht unmittelbar vergleichbar sind mit denjenigen, welche die Benutzung des Dihylisators liefert. Die dem letztern entnommene entrahmte Milch wird immer etwas schwerer sein als die aus dem Galaktanthometer. Es kömmt aber noch hinzu, dass auch der Rahm nicht von gleicher Beschaffenheit ist. Im Dihylisator ist er immer weniger voluminös, das Verhältniss zwischen den Rahmprocenten und Fettprocenten ist also bei diesem Instrument ein anderes, d. h. ein kleineres als beim Galaktanthometer. Man wird also consequent mit dem einen oder mit dem andern Instrument arbeiten müssen, wenn man direct unter einander vergleichbare Resultate mit verschiedenen Milchsorten erhalten will.

Da bei dem beschriebenen Verfahren die Bestimmung des specifischen Gewichtes von so entscheidender Bedeutung ist, so hat sie mit der nöthigen Sorgfalt zu erfolgen. Man vergesse nie, dass die Milch keine homogene Masse sondern ein mechanisches Gemenge ist, welches ohne Unterlass bestrebt ist, sich nach dem Unterschiede des specifischen Gewichtes der Gemengtheile zu entmischen. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der ganzen Milch enthebe man also die für eine Probe nöthigen 2 dl einem unmittelbar vorher gehörig durcheinander gemengten grösseren Milchquantum. Man gebe sich auch nicht gerade mit der ersten Ablesung am Lactodensimeter zufrieden. Wohl mag man dieses zunächst wiederholt auf- und abwärts oscilliren lassen und es so zugleich zur Erzielung einer noch vollständigeren Gleichförmigkeit in der Mischung benützen. Dann aber wische man mit Schnitzeln von Filtrirpapier von oben

herunter das ganze Scalenrohr bis wenigstens zu dem Theilstriche, bis zu dem es eingesunken war, ab, währenddem man das Instrument circa 1 cm hoch emporgehoben hält. Ueberlässt man es nun wieder sich selbst, so wird es langsam bis zu einem Theilstriche sinken, *der sicher etwas höher,* (d. h. mit Bezug auf das specifische Gewicht; mit Bezug auf das Scalenrohr ist er natürlich tiefer gelegen) *liegt als der vorher abgelesene;* hiebei kann man durch Klopfen auf die Tischplatte, auf der das Gefäss steht, etwas nachhelfen. Diese Art zu verfahren ist, namentlich bei der ganzen Milch, durchaus nothwendig, um zu einem richtigen Resultate zu gelangen. Denn es ist ja klar, dass das Instrument, dessen aus der Flüssigkeit emporragender Theil benetzt ist, schwerer sein muss, als es sonst wäre. Das macht aber sehr bald einige Zehntelsgrade aus, um welche man dann die Flüssigkeit für zu leicht hält. Es ist gut, das Instrument nach erfolgter Ablesung noch einige Male um circa 1 cm zu heben und darauf wieder fallen zu lassen. Denn man sollte durchaus drei unter sich übereinstimmende Ablesungen haben.

Nach den von uns oben aufgestellten Formeln lässt sich auf Grund der bei der Milchprobe erhaltenen Daten der Fettgehalt und der Gehalt an den übrigen Milchbestandtheilen berechnen, vorausgesetzt natürlich, dass man die betreffenden constanten Factoren kennt, und diese Factoren wirklich einen constanten oder doch wenigstens innert nicht zu weiter Grenzen schwankenden Werth haben. Für die praktischen Bedürfnisse der Milchprüfung wird aber in den meisten Fällen die Berücksichtigung der einfachen Regel genügen, *dass eine Milch um so reicher an Fett ist, je grösser die Differenz zwischen dem specifischen Gewichte der entrahmten und der ganzen Milch, und um so reicher an den übrigen Milch-*

bestandtheilen, je grösser das specifische Gewicht der entrahmten Milch ist.

Etwelche Beachtung dieser theoretischen Regel, sowie auch der oben bezüglich der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch, besonders der ganzen, gegebenen praktischen, und endlich den Natronzusatz möchte ich auch Denjenigen empfehlen, welche die neu vorgeschlagenen Instrumente für noch nicht genügend erprobt oder deren Gebrauch für zu schwierig oder umständlich erachten sollten und es vorziehen, sich mit den bisherigen zu behelfen. Es ist schon damit ein in meinen Augen nicht unwesentlicher Fortschritt erzielt. Es thut einem wirklich in den Augen weh, wenn man in polizeilichen Zusammenstellungen von vorgenommenen Milchproben neben äusserst geringen Differenzen der Lactodensimetergrade der entrahmten und der ganzen Milch bedeutende Rahmprocente angegeben findet. Bei einem einigermassen verbesserten Verfahren werden solche „Ungereimtheiten“ verschwinden.

Im Uebrigen muss die Erfahrung lehren, ob die oben hinsichtlich nicht zu grosser Schwankungen im specifischen Gewichte des Milchfettes gemachte Voraussetzung, wie wir jetzt noch hoffen, zutrifft oder aber nicht. So viel hat mich die Erfahrung bereits gelehrt, dass mein Verfahren nicht anwendbar ist bei der Milch von Kühen, die bei der Fütterung allzu reichlich mit den in der Bierbrauerei abfallenden Malztrebern bedacht sind. Solche Milch zeigt einen solchen Grad von Trägheit beim Aufrahmen, dass ich daran verzweifle, sie meinem Verfahren unterwerfen zu können.

Noch bemerke ich gegenüber Denjenigen, welche behaupten, eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes der ganzen Milch sei überhaupt nicht möglich, übereinstimmende Resultate bei verschiedenen nach einander vor-

genommenen Proben einer und derselben Milch nicht erhältlich, dass meine einschlägige Erfahrung (welche allerdings hierin, wie in der Milch-Analyse überhaupt, eine mehr intensiv als extensiv bedeutende zu heissen ist), nicht für diese Behauptung spricht. Freilich habe ich Milch nie früher als 8—10 Stunden nach dem Melken geprüft. Von diesem Zeitpunkt an aber stimmten die Resultate der verschiedenen mit derselben Milch vorgenommenen Prüfungen immer mit einander überein, wenn dieselben auch einen oder zwei Tage später, nachdem zuvor Rahm und blaue Milch wieder gehörig mit einander vermengt worden waren, angestellt wurden. Die grösste Abweichung, die ich bei Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtete, war 0,1 Lactodensimetergrad.

C. Eine Milch-Analyse als Beleg und zur Ergänzung.

Dieselbe wurde von mir, was die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes betrifft, im Wesentlichen nach dem auf pag. 395 des vorjährigen Berichtes beschriebenen Verfahren zum Zwecke ausgeführt, einmal die Wirksamkeit des Natronzusatzes behufs besserer Aufrahmung zu ermitteln, dann die drei Aufnahmgefässe, Cremometer, Galaktanthometer und Dihylisator, in ihren Leistungen mit einander zu vergleichen und endlich das specifische Gewicht der Butterfettkügelchen, sowie auch den Werth des Factors a (in Gleichung VII etc.) zu bestimmen.

Es war Morgenmilch vom 3. August 1881, herstammend von einer sechs Jahr alten Kuh, die im vorhergegangenen Frühling das fünfte Kalb zur Welt gebracht hatte.

Ich nahm die Analyse dieser Milch sowohl in 5 cm^3- als in 1 cm^3-Proben vor, stets eine *(Oertling'*sche) Waage

benützend, die bei den bei der Milch-Analyse vorkommenden Belastungen 0,1 mg noch sehr deutlich erkennen lässt. Bei den im Nachfolgenden mitgetheilten Resultaten ist natürlich mehr auf diejenigen der grösseren als der kleineren Proben Rücksicht genommen. Auch sonst sind die mitgetheilten Zahlen nicht als nach dem, hier sehr übel angewandten, Gleichberechtigungs-Principe berechnete *„arithmetische“* Mittel aufzufassen. Es verdient eben, wie jeder erfahrene Analytiker weiss, nicht jeder Versuch dasselbe Vertrauen, wenn auch anderseits, die Vermeidung grober Fehler selbstverständlich vorausgesetzt, auch keiner gänzlich unberücksichtigt bleiben darf. Die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der ganzen Milch wurde nicht nur mit Proben reiner Milch vorgenommen, sondern auch mit solchen von Natronmilch. Im letzteren Falle wurde aber zur zuvor abgemessenen *und* abgewogenen Probe Essigsäure in kleinem Ueberschusse zugesetzt, so dass Gerinnen eintrat. Dasselbe geschah auch mit den verschiedenen Proben der durchgängig Natron enthaltenden entrahmten Milch.

Das *specifische Gewicht* der ganzen Milch stellte sich auf 1,0311, während dasjenige der Natronmilch auf 1,0319.

Die *Trockensubstanz* in der ganzen Milch wurde zu 11,70 *Gewichts-* oder 12,06 *s. g. Volumprocenten* gefunden. Zu dem gleichen Resultate gelangte ich auch bei der Untersuchung der Natronmilch, wenn ich die Streckung des Volumens derselben durch den Natronzusatz von 1000 auf 1005,2 in Rechnung, sowie auch das schliesslich darin vorhandene Natriumacetat (in 1000 cm^3 2,46 g) in Abzug brachte.

Der *Fett*-Gehalt der ganzen Milch betrug 2,82 *Gewichts-* oder 2,92 *s. g. Volumprocente,* der Gehalt an *trocken* gedachten *Serums*-Bestandtheilen folglich 12,06 — 2,92 = 9,14 *s. g. Volumpro cente.*

Nach 16 Stunden Aufrahmung wurden im Cremometer 11, im Galaktanthometer $15^1/_2$% Rahm abgelesen, nach den üblichen 24 Stunden aber im Cremometer $12^1/_2$, im Galaktanthometer 13 beobachtet, und aus dem Dihylisator $8^1/_2$% erhalten.

Die *Temperatur im Aufrahmlocal* hatte zwischen 15 *und* 17,$_2$° *C.* (Metall-Maximum- und Minimum-Thermometer von *Hermann und Pfister* in Bern) geschwankt.

Das Gewicht des einen der beiden aufgestellten Dihylisatoren hatte um 0,$_{06}$, dasjenige des andern um höchstens 0,$_{04}$ g abgenommen. Die stattgefundene *Verdunstung* ist also ohne Einfluss auf das specifische Gewicht.

Die *entrahmte Milch* aus dem *Dihylisator* zeigte 35,$_2$, diejenige aus dem *Galaktanthometer* 35,$_1$, die aus dem *Cremometer* endlich 34,$_8$ Lactodensimetergrade.

Fett wurde gefunden in der aus dem *Dihylisator* abgelaufenen Milch 0,$_{10}$, in der aus dem *Galaktanthometer* 0,$_{16}$, in der aus dem *Cremometer* 0,$_{33}$ *s. g. Volumprocente.*

Daraus ergibt sich die nachfolgende Zusammenstellung der beim Aufrahmen zurückgebliebenen und emporgestiegenen Fettprocente und der Differenzen zwischen den Lactodensimetergraden der ganzen und der entrahmten Milch.

	aus dem Dihylisator	Galaktanthometer	Cremometer
Fettprocente, zurückgeblieben	0,$_{10}$	0,$_{16}$	0,$_{33}$
„ emporgestiegen	2,$_{82}$	2,$_{76}$	2,$_{59}$
Differenz zwischen den Graden	3,$_3$	3,$_2$	2,$_9$

Die Zahlen, die den Fettprocenten Ausdruck geben, sind das Resultat einer von der Natronmilch auf reine ganze Milch gemachten Umrechnung. Direct auf die Natronmilch bezogen, erfahren sämmtliche, die emporgestiegenen Fettprocente ausdrückenden Zahlen eine Verminderung von 1

in der zweiten Decimale, also auf $2,_{81}$, resp. $2,_{75}$ und $2,_{58}$. Berechnen wir nun mit Zugrundlegung der letztern Zahlen nach der Formel (V A), wobei wir als Werth von Ss $1,_{0353}$ annehmen wollen, den Werth von Sf, so erhalten wir mit Benützung der Daten der

Dihylisator-Probe	Sf =	$0,_{926}$,
Galaktanthometer-Probe	=	$0,_{927}$,
Cremometer-Probe	=	$0,_{931}$.

Erstere Zahl halte ich für die zuverlässigere. Dennoch und obgleich auch früher angestellte Analysen übereinstimmend darauf deuten, dass bei *mit Natron versetzter Milch* die Differenz zwischen den Lactodensimetergraden der entrahmten und der ganzen Milch grösser sei als die Zahl der emporgestiegenen Fettprocente, so halte ich es doch noch nicht an der Zeit, die auf pag. 164 angestellten Betrachtungen im Sinne der Substitution des Werthes $0,_{926}$ für $0,_{942}$ umzugestalten, sondern möchte lieber noch weitere Erfahrungen sammeln. Darauf sei aber schon hier hingewiesen, dass „Milchfett“ und „Milchfettkügelchen“ wohl correlative, keineswegs aber congruente oder identische Begriffe bezeichnen. „Milchfett“ scheint mir ein rein chemischer, „Milchfettkügelchen“ dagegen ein mehr morphologischer Begriff zu sein. Ich habe nirgends finden können, wie man zu der Zahl $0,_{942}$ als Ausdruck für das specifische Gewicht des Milchfettes gelangt ist. Sollte dieselbe das Resultat einer Bestimmung sein, deren Object isolirtes reines Milchfett bildete, so kann dieselbe unmöglich ohne Weiteres als auch für die Milchfettkügelchen gültig angesehen werden. Auch wenn diese aus weiter nichts denn aus Fett bestehen sollten, so wäre damit keineswegs gesagt, dass dasselbe, so lange es noch in Form von Kügelchen in der Milch suspendirt ist, den gleichen Dichtigkeitszustand haben müsse, wie

wenn es für sich isolirt ist. Es kömmt aber noch die „Serums-Atmosphäre“ der Milchfettkügelchen hinzu, viel bestritten wie die Gas-Atmosphäre des Mondes. Wäre ich geneigt, aus meiner Analyse voreilig Schlüsse zu ziehen, so würde ich, was diesen Punkt betrifft, darauf aufmerksam machen, dass das specifische Gewicht der Milchfettkügelchen sich für die (unvollständigste) Aufrahmung im Cremometer am grössten und für die (vollständigste) im Dihylisator am kleinsten erzeigt hat, ferner, dass das beim Aufrahmen niedergestiegene Serum oder richtiger der Trockengehalt desselben das emporgestiegene Fett nicht deckt. Die im Dihylisator emporgestiegenen $2,_{82}$ s. g. Volumprocente entsprechen $2,_{82} : 0,_{926} = 3,_{05}$ wahren Volumprocenten. Da ich nun in der aus dem Dihylisator stammenden entrahmten Milch (von der Natronmilch auf reine ganze Milch umgerechnet) $9,_{39}$ s. g. Volumprocente Nichtfett-Trockensubstanz gefunden habe, so wird als Gehalt des völlig reinen Serums daran wohl $9,_4$ % anzunehmen sein. Obigen $3,_{05}$ wahren Volumprocenten Fett würden also entsprechen $3,_{05} \times \frac{9,_4}{100} = 0,_{29}$ % Nichtfett-Trockensubstanz, während nur gefunden wurden $0,_{24}$ %.

Was endlich noch den Factor a betrifft, so berechnet sich derselbe aus der Formel Gst = ga auf $0,_{266}$, dagegen nach der Formel (IX A), jedoch mit Einsetzung des Werthes $0,_{926}$ statt $0,_{942}$, sowohl mit Benützung der resp. Daten für die ganze Milch als auch derjenigen für die entrahmte Dihylisator-Milch auf $0,_{267}$.

12.

Apparat für die Theorie der Verbrennung.

Bekanntlich pflegt man, wenn es beim ersten chemischen Unterrichte gilt, den Sauerstoff hinsichtlich seines chemischen Verhaltens zu charakterisiren, zu sagen, er selber sei nicht brennbar, unterhalte aber das Verbrennen vieler anderer Stoffe, z. B. des Wasserstoffs. Diese Ausdrucksweise ist dem Anfänger gegenüber und angesichts der Verhältnisse, wie sie nun einmal für uns Erdenbewohner thatsächlich bestehen, ganz wohl berechtigt. Weil wir nur leben können, so lange wir von Luft, deren activer Bestandtheil eben der Sauerstoff ist, umgeben sind, so setzen wir die Allgegenwart des Sauerstoffs als etwas ganz Selbstverständliches voraus. Streng wissenschaftlich ist aber unsere Ausdrucksweise so wenig als die Voraussetzung, auf der sie fusst. Denken wir uns den Sauerstoff unserer Atmosphäre durch Wasserstoff ersetzt (wir selber würden dabei wohl nur im Geiste anwesend bleiben), so müssten überall da Verbrennungen eintreten, wo freier Sauerstoff oder oxydirende Gase (Kohlensäure, salpetrige Säure etc.) bei genügend hoher Temperatur mit der so veränderten Erdatmosphäre in Berührung kommen würden. Wir aber würden dann in unserer Schulweisheit sagen, dass der Sauerstoff verbrenne und der Wasserstoff das Verbrennen unterhalte. Nun haben in der That *A. W. Hofmann* und andere Chemiker längst Apparate construirt, bei welcher ein Sauerstoffstrom sich brennend in eine Atmosphäre von Wasserstoff oder gewöhnlichem Leuchtgas ergiesst, und wo man also mit dem gleichen Rechte von einer Sauerstoffflamme reden darf, mit dem man unter entgegengesetzten Verhältnissen von einer Wasserstoffflamme redet. Wir sind eben gewohnt, die Flamme nach demjenigen Stoffe

zu benennen, welcher ausströmt. Von diesem sagen wir, er verbrenne, während wir von dem andern Stoffe, der, weil er die Atmosphäre bildet, von Aussen hinzutritt, sagen, er unterhalte die Verbrennung. In Wahrheit verbrennen aber beide Stoffe, da ja die Verbrennung nichts anderes ist als der chemische Vereinigungsact beider. Es erscheint vor dem Richterstuhl unseres erkennenden, kritischen Geistes als willkürlich, wenn das Eine dem Andern vorangestellt, übergeordnet wird. Beide sind gleichwerthig, weil gleich nothwendig. Um nun die Coordination der zwei durch den chemischen Process der Verbrennung mit einander in Verbindung tretenden Stoffe nicht nur innerlich, d. h. in unserem denkenden Geiste, zu erkennen, sondern auch äusserlich, d. h. für unser Auge, zur Darstellung zu bringen, können wir den sehr einfachen Apparat benützen, der auf Taf. 8 in natürlicher Grösse abgebildet ist. Zwei gewöhnliche Löthrohrspitzen mit Platinenden gehen schief durch einen grossen Kork hindurch, so dass die aus ihnen austretenden Gasströme auf einander prallen, wie dies bei einer früher viel benützten Gasbrenner-Construction, dem s. g. Fischschwanz- oder Zweilochbrenner, der Fall ist. Während nun aber bei diesem Brenner die beiden Gasströme gleichartig sind, sind sie es bei unserem Apparate nicht, der eine ist ein Sauerstoffstrom, der andere ein Wasserstoffstrom oder auch nur ein Strom gewöhnlichen Leuchtgases. Die Entzündung kann auf gewöhnliche Art oder eleganter durch Ueberspringen eines elektrischen Funkens bewirkt werden. Zu diesem Zwecke tragen die Löthrohrspitzen an ihren entgegengesetzten Enden Klemmen mit zwei Schrauben, wie man solche bei elektrischen Leitungen zur Verbindung von zwei Drahtstücken allgemein anwendet. In die zweite Durchbohrung kann dann ein Kupferdraht gesteckt und festgeklemmt wer-

den. Um auch die Rolle, die der *Stickstoff* bei den in gewöhnlicher Luft stattfindenden Verbrennungen als chemisch indifferentes, mechanisch flammenvergrösserndes und thermisch abkühlendes Gas spielt, zur Darstellung zu bringen, führt durch die Längsaxe des Korkes hinauf ein drittes weiteres Rohr (Glasröhre), durch welches man Stickstoff ausströmen lassen kann. Auf den Kork endlich wird ein gut gekühlter Lampencylinder, und zwar ein *Cylinder* im buchstäblichen, d. h. geometrischen Sinne des Wortes, aufgesetzt.

Der beschriebene Apparat ist derselbe, dessen in diesen Berichte, Jahrgang 1872—73, pag. 16, anlässlich der Besprechung meines vor der naturwissenschaftlichen Gesellschaft den 1. April 1873 gehaltenen Vortrages Erwähnung geschieht.

13.

Apparat, um die Wärmeleitung und Wärmeströmung in Flüssigkeiten zu zeigen.

Dass Wasser beim Erwärmen verhältnissmässig bald durch seine ganze Masse gleichförmig warm wird, beruht bekanntlich nicht auf einer grossen Wärmeleitungsfähigkeit dieses Stoffes: denn diese beträgt nach *Despretz* blos den 96. Theil derjenigen des Kupfers, sondern darauf, dass, weil die Erwärmung regelmässig von unten aus zu geschehen pflegt, im Innern der Wassermasse sich Strömungen bilden, deren Richtung die denkbar günstigste für eine möglichst rasche Verbreitung der Wärme in der ganzen Masse ist. Die erwärmten Theile steigen, die noch nicht so warmen sinken. Die erwärmten Theile verlassen den Ort, wo die Wärmeaustheilung stattfindet, und machen denjenigen Platz, welche

der Erwärmung mehr als sie bedürfen. Es ist wie bei einer wohl geleiteten Garderobe-Einrichtung für civilisirte Theaterbesucher (oder Gotthardfestgäste?), wo alle ihrer warmhaltenden Ueberkleider Bedürftigen ruhig und nach einander zu dem Orte hin sich begeben, wo sie das Begehrte erhalten, und dann damit sogleich, aber, um die hinter ihnen stehenden noch nicht Versorgten ungehindert nachrücken zu lassen, nicht auf demselben Wege, auf welchem sie gekommen sind, sich entfernen.

Zur Demonstration dieses vernünftigen Verhaltens der unvernünftigen Wassertheilchen hat man etwa (vrgl. *Müller,* Grundriss der Physik und Meteorologie, 13. Aufl., pag. 559) das in einem Glaskolben zu erwärmende Wasser mit Sägespänen versetzt, wo diese, wider Willen in den Tanz mit hineingezogen, die Bewegungen ihrer unsichtbaren Gespielen verrathen. Dann sind aber wieder besondere Apparate (vide a. a. O. pag. 558) nöthig, um auch die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers zur Anschauung zu bringen. Ich will nun einen Apparat und ein Verfahren beschreiben, die so äusserst einfach sind, dass ich ersteren nicht einmal abbilden zu lassen für nöthig gefunden habe, und wobei doch beide Erscheinungen — geringe Wärmeleitung und günstigste Wärmeströmung — die nöthigen Vorbereitungen vorausgesetzt, innert der kurzen Zeit von zwei Minuten auf's Deutlichste zur Darstellung gelangen.

Eine wenigstens 60 cm lange, 1,5 cm weite und höchstens 1 mm wandstarke Glasröhre wird in der Mitte um einen rechten Winkel umgebogen, aber so, dass der Bug mit einem Krümmungsradius von wenigstens 5 cm abgerundet erscheint, und schliesslich an der gekrümmten Stelle gut, d. h. möglichst langsam abgekühlt. Der eine Schenkel wird nun in der Mitte in eine mit Kork gefütterte Holz-

oder Eisenklammer, wie man sie in allen Laboratorien antrifft, eingeklemmt und, nachdem die Röhre bis ca. 4 cm unter ihren beiden Rändern mit destillirtem Wasser gefüllt worden, auf die Mündung des andern Schenkels mit Hülfe eines durchbohrten Korkes ein Thermometer aufgesteckt, dessen Quecksilbersack ganz in das Wasser eintaucht. Hat man sich noch ca. 10 cm^3 Indigolösung von der üblichen Concentration 1 : 50 und ein Trichterchen bereit und die Flamme eines Bunsen'schen Brenners auf mässige Höhe gestellt, so sind sämmtliche nöthigen Vorbereitungen vollendet.

Das Experiment selbst beginnt man damit, dass man das Trichterchen, dessen Hals jedenfalls so lange sein muss, dass er in das Wasser eintaucht, auf das offene Ende der Glasröhre aufsetzt und die Indigolösung auf einmal aufgiesst. Obgleich dieselbe nicht viel schwerer als Wasser ist (ich habe deren specifisches Gewicht pyknometrisch bei 15^0 C zu $1{,}_{004}$ gefunden), so fliesst sie doch durch dasselbe hinunter bis in den Bug der Röhre und bildet, wenigstens im andern Schenkel, eine ziemlich scharfe Abgrenzung gegen das darüber gelagerte Wasser. Wir erwärmen nun den offenen Schenkel dicht unterhalb des Wasserspiegels, immerhin mit der Vorsicht, dass die Flamme ja nie *über* den Wasserspiegel emporleckt, worauf in ca. einer Minute das Wasser an dieser Stelle zum Sieden kommen wird, ohne dass an dem am andern Ende der Wassersäule befindlichen Thermometer eine Steigerung der Temperatur auch nur um einen Zehntelsgrad beobachtet würde. Wird nun aber die Flamme unter dem Bug, immerhin ein klein wenig mehr gegen das mit dem Thermometer gekrönte Ende zu, placirt, so wird man bald ein Steigen der blauen Flüssigkeit auf das Thermometer los beobachten und schon vor Verfluss der zweiten dem Experimente gewidmeten Minute unmittelbar nach einander das

Berühren des Thermometers von Seiten der blauen Flüssigkeit und das Steigen des Quecksilbers im Thermometer, welches Steigen dann ziemlich rapid vor sich gehen wird. Hat man zwei Schüler zu dem Apparate commandirt, mit der Weisung „Jetzt“ zu rufen, der eine, wenn er die blaue Flüssigkeit den Quecksilbersack des Thermometers tangiren, der andere, wenn er das Quecksilber steigen sieht, so werden die beiden „Jetzt“ unmittelbar nach einander ertönen, aber sicher das des die Bewegung der Flüssigkeit Beobachtenden zuerst.

14.

Zwei neue galvanische Elemente,

ein kleiner Beitrag zum praktischen Galvanismus.

Welche Widerwärtigkeiten mit dem Gebrauche derjenigen galvanischen Elemente, bei welchen der elektronegative Bestandtheil (Platin nach *Grove,* Kohle nach *Bunsen)* durch Salpetersäure depolarisirt wird, verbunden sind, ist allgemein bekannt, und ebenso, dass man es an der nöthigen Mühe nicht hat fehlen lassen, die Salpetersäure durch eine andere, bei ihrer Zersetzung keine lästigen Dämpfe ausstossende Flüssigkeit zu ersetzen. Leider gibt es aber keine, die in dem gleichen Volumen auch nur annähernd so viel verfügbaren Sauerstoff enthielte als die Salpetersäure, von welcher ich mich erinnere, *Liebig* einmal in einer Vorlesung haben sagen zu hören: *„Sie ist wie flüssiger Sauerstoff.“* Diejenige Flüssigkeit, welche für diesen Zweck am meisten empfohlen worden ist, besteht aus einer mit einer gewissen Menge *Schwefelsäure* versetzten Lösung von *zweifach chromsaurem Kali.* Recepte zur Bereitung einer solchen Lösung

sind angegeben worden von *Poggendorff, Leeson und Warrington, Wöhler und Buff, Byrne.* Nach Poggendorff und Warrington sind auf 1 Aequivalent zweifach chromsaures Kali 4 Aequivalente Schwefelsäure zu nehmen, so dass die Bedingungen zur Bildung von Chromalaun erfüllt sind:

$KaO, 2\ Cr\ O_3 + 4\ (HO, SO_3) = 4\ HO + KaO, SO_3;$ $Cr_2\ O_3, 3\ SO_3 + 3\ O$, oder, statt in den ältern *Aequivalent-*, in den neuern (immerhin möglichst einfach geschriebenen) *Molecular*-Formeln:

$Ka_2\ Cr_2\ O_7 + 4\ H_2\ SO_4 = 4\ H_2O + Ka_2\ SO_4, Cr_2\ (SO_4)_3 + 3\ O.$

Man suchte nun diese Flüssigkeit auch für die *vereinfachte* Kohlen-Zink-Kette, wo die Thonzelle weggelassen ist, zu benützen. *Bunsen* (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 15, pag. 70 aus Pogg. 155, 230) hat aber nachgewiesen, dass sie hiefür, als zu arm an Schwefelsäure oder, was dasselbe ist, als zu reich an chromsaurem Kali und damit im weiteren Verlaufe des chemischen Processes auch an basischen Stoffen, nicht geeignet ist. Denn hier gilt es ja, auch die zur Bildung des Zinksalzes nöthige Schwefelsäuremenge zu beschaffen. Bunsen schreibt nun, weil die von ihm in dieser Richtung angestellten Versuche die Bildung der *grünlichen* (zweisäurigen) Modification des Chromoxydsalzes für vortheilhafter denn diejenige der *bläulichen* (dreisäurigen) erscheinen lassen, vor, auf einen Gewichtstheil zweifach chromsaures Kali zwei Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat und zwölf Theile Wasser oder, um schliesslich gerade 10 l Lösung zu erhalten, auf $0{,}_{765}$ kg käufliches (3 % Verunreinigungen enthaltendes) Kalibichromat $0{,}_{832}$ l Schwefelsäure vom sp. G. $1{,}_{836}$ und $9{,}_{2}$ l Wasser zu nehmen, wobei das Chromat in pulverisirtem Zustande allmälig und unter Umrühren in die in einem Steingutgefässe befindliche

Schwefelsäure einzutragen und erst, wenn die Umsetzung in Chromsäure und schwefelsaures Kali vollendet ist, unter fortwährendem Umrühren das Wasser in fingerdickem Strahle zuzusetzen sei. Der elektrolytische Process in mit solcher Lösung beschickten Elementen soll dann nach der Gleichung vor sich gehen:

$$Ka\,O,\ 2\,Cr\,O_3 + 3\,Zn + 6\,(HO,\ SO_3) = 6\,HO + Ka\,O,\ SO_3 + 3\,(Zn\,O,\ SO_3) + Cr_2\,O_3,\ 2\,SO_3 \text{ oder}$$

$$Ka_2\,Cr_2\,O_7 + 3\,Zn + 6\,H_2\,SO_4 = 6\,H_2\,O + Ka_2\,SO_4 + 3\,Zn\,SO_4 + Cr\,O\,(SO_4)_2.$$

Eine Chromsäure-Lösung von der von Bunsen geforderten Zusammensetzung lässt sich nun auch nach folgendem Verfahren erhalten, welches an Einfachheit und Leichtigkeit in der Ausführung kaum etwas zu wünschen übrig lassen dürfte:

152 g pulverisirtes zweifach chromsaures Kali werden mit 200 cm^3 Wasser in einem Steingutgefäss angerührt oder in einem Glaskolben, indem man die Axe desselben einen kleinen in horizontaler Ebene liegenden Kreis beschreiben lässt, geschüttelt und dann 166 cm^3 Schwefelsäure zugesetzt, welch' letztere Operation aber vier- bis fünfmal durch Umrühren mit einem Glasstab oder Steingutspatel, resp. durch die beschriebene schwenkende Bewegung des Glaskolbens unterbrochen wird. Man erhält so in kürzester Zeit eine tiefroth gefärbte Auflösung, die, um zum Gebrauch unter gewöhnlichen Temperatur-Verhältnissen fertig zu sein, nur noch angemessen verdünnt werden muss. Setzt man blos 800 cm^3 Wasser zu, so wird man nach eingetretener Abkühlung bis auf die Zimmertemperatur $1,_{18}$ l haben. Diese Lösung, welche nach meiner pyknometrischen Bestimmung bei 15^0 C ein specifisches Gewicht von $1,_{2323}$ zeigt, eignet sich zur Aufbewahrung, da sie erst unter $13,_5{}^0$ C Kalium-

dichromat auskrystallisiren lässt. Zur unmittelbaren Anwendung ist sie aber, wenigstens für Zink, immer noch zu stark und muss desshalb weiter verdünnt werden. Will man genau die Bunsen'sche Concentration, so setzt man zu der oben angegebenen Menge noch 828 cm^3 oder rund $0,_{83}$ l Wasser. Was die Concentration der Schwefelsäure betrifft, so verwende ich solche von *Schnorf in Uetikon* am Zürichsee, die bei einem specifischen Gewichte von $1,_{841}$ bei 15^0 im Liter reichlich 36 Aequivalente Schwefelsäure in Grammen enthält, was einem Gehalte von $95,_9$ % Säurehydrat gleichkömmt.

Wenn gegen unser Recept eingewendet werden wollte, die darnach angefertigte Lösung enthalte die Chromsäure nicht in freiem Zustande, so möchte ich zunächst auf Färbung und Wirksamkeit derselben hinweisen, die von derjenigen der nach Bunsen's Recept angefertigten Lösung nicht abweichen, und dann die Gegenfrage stellen, ob nicht bei der Bunsen'schen Lösung in Folge des Wasserzusatzes eine Rückbildung in dem Sinne stattfinden könne, dass das Gemenge von saurem schwefelsaurem Kali und Chromsäure wieder, wenn auch nur theilweise, in ein solches von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure übergehe.

In der Absicht, zu erfahren, ob sich für eine solche Chromsäurelösung nicht auch andere Combinationen als gerade *Zink-Kohle* brauchbar erwiesen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, wobei in einem kleinen improvisirten Elemente als elektropositiver Bestandtheil bald Eisen, bald Zink und als negativer bald Platin, bald Blei verwendet wurde und wobei, um eine rasche Ausnützung der erregenden Flüssigkeit zu bewirken, der Strom blos durch den Ring der Tangentenboussole und kurze Zuleitungsdrähte geschlossen

war. Die hiebei erzielten Resultate finden in den folgenden Sätzen ihren kurzen Ausdruck:

1) *Zink-Platin* zeigte durchgängig ein rapides Abnehmen des unmittelbar nach der Schliessung sehr kräftigen Stromes.

2) *Zink-Blei* zeigte im Gegensatze dazu bei weniger starkem ersten Schliessungsstrome ein langsames schwaches Anwachsen und ein noch langsameres Abnehmen desselben. Maximalstärke des Stromes kleiner als bei Zink-Platin.

3) *Eisen* zeigte, sowohl mit *Blei* als mit *Platin* combinirt, in der ersten Periode ein bedeutendes und langsames Anwachsen des Stromes.

4) *Eisen-Blei* entwickelte im Gegensatze zu *Zink-Blei* nie eine so bedeutende Stromstärke, aber der Strom war, wohl in Folge der weniger heftigen localen Action, andauernder.

5) Die *stärkere* Chromsäurelösung gewährte bei Eisen den Vortheil eines stärkeren und länger andauernden Stromes. Für Zink dagegen erwies sie sich wegen der zu heftigen localen Action auf dasselbe eher als nachtheilig.

Aus diesen zum Zwecke der vorläufigen Orientirung angestellten Versuchen, welche ich zu gelegener Zeit durch Ermittelung der Constanten der neuen Combinationen zu vervollständigen gedenke, geht so viel bereits genügend klar hervor, dass *Eisen-Blei* eine brauchbare Combination ist. Die *praktische* Brauchbarkeit derselben wird aber dadurch noch wesentlich erhöht, dass das massive Bleiblech durch *verbleites Eisenblech* ersetzt werden kann. Denn dadurch werden die Elemente nicht nur noch wohlfeiler und zugleich handlicher, sondern es ist wegen der grossen Festigkeit, die diesem Material neben einer immer noch ausreichenden Dehnbarkeit eigen ist, sehr leicht möglich, für

solche Elemente, auch wenn sie zu Tauchbatterien zusammengestellt werden sollen, die bei dessen bekannten secundären Elementen realisirte vortreffliche Idee *Planté's,* die Oberfläche der Plattenpaare dadurch zu vergrössern, dass dieselben *in Spiralform* zusammengestellt werden, zu verwerthen. Indem man die Eisenspirale zur innern macht und zwischen ihren und den Windungen der Bleispirale einen Zwischenraum von höchstens 1 cm freilässt, erhält man ein Element von sehr bedeutender Oberfläche, das doch in einem verhältnissmässig engen Gefässe von der üblichen cylindrischen Form Platz findet. Bei Verwendung viereckiger Gefässe dagegen erscheint es am passendsten, das Eisen in Form von starkem Reifeisen zu verwenden und das Bleiblech um dasselbe U-förmig herumzubiegen wie das Kupfer bei den Elementen von *Wollaston* um das Zink. Natürlich ist diese Construction des Elementes auch für cylindrische Gefässe anwendbar, insofern man keine Veranlassung hat, auf möglichste Raumersparniss Bedacht nehmen zu müssen, und sogar empfehlenswerth, wenn die Beschickung des Elementes mit Flüssigkeit möglichst lange vorhalten soll. Dagegen erscheint es mit Rücksicht auf den unten zur Sprache kommenden „Eisenstrom“ zweckmässig, am Buge der Bleiplatte, senkrecht unter der Eisenplatte, einen Einschnitt anzubringen, der so breit ist als die Eisenplatte dick und ungefähr halb so lang als jene breit ist. Auch sollten die Gefässe, gleichgültig, ob nun das Eisen in Spiral- oder Plattenform verwendet wird, so tief sein, dass die unter dem Eisen lagernde Flüssigkeitssäule wenigstens halb so hoch als die dasselbe umgebende ist. Bei Verwendung von verbleitem Eisenblech statt Bleiplatten thut man natürlich gut, bei der Auswahl der Waare auf die besten „Marken“ Bedacht zu nehmen und überdies die Verbleiung noch zu verstärken und an den Schnitt-

flächen zu ergänzen, indem man die Blechstreifen, resp. Spiralen abwechselnd mit Salzsäure beizt und in geschmolzenes reines Blei eintaucht. Was die Beschaffenheit des Eisens betrifft, so habe ich vergleichende Versuche zwischen dem Verhalten von härterem, kohlenstoffreichen belgischem und weicherem, kohlenstoffarmen Jura-Eisen angestellt und gefunden, dass kein Unterschied besteht, wenn das Metall vollkommen blank ist, dass aber bei gebrauchten und in Folge dessen mit Kohle überzogenen Platten das weiche Eisen dem harten in dem Sinne überlegen ist, dass der Strom rascher und zu einer absolut etwas bedeutenderen Stärke anwächst. Dieser geringe Vortheil verschwindet aber völlig gegenüber dem bedeutend höheren Preise, zu dem das weiche Juraeisen oder auch das Bessemereisen (Nr. 1, „extra weich“ von Seraing), verglichen mit dem harten belgischen Eisen, notirt ist. Denn wenn man von diesen besseren aber theureren Eisensorten Gebrauch machen will, dann ist wohl die Frage gestattet, warum man denn überhaupt statt Zink Eisen nehme. Immerhin bleibt auch bei Gleichheit des Preises als Vorzug des Eisens vor dem Zink die grössere Geschmeidigkeit und Festigkeit desselben, die aus demselben leichter Spiralen formen lässt, ferner, dass es nicht amalgamirt zu werden braucht, sowie endlich, dass es die Verwendung stärkerer Chromsäure-Lösungen gestattet. Wie beim Zink das Quecksilber, so scheint hier der Kohlenstoff die locale Action der Säure zu mässigen. So viel ist sicher, dass die ausgeschiedene, das Eisen in gleichförmiger Schicht überziehende Kohle die aus der Erregungsflüssigkeit herausgehobene Eisenplatte vor dem Rosten schützt. Diesen schützenden Mantel zu beseitigen, wäre also nicht blos eine unnöthige Umständlichkeit sondern geradezu schädlich. Uebrigens ist es insofern interessant, bei einer einige Zeit im Gebrauche gewesenen

Eisenplatte einmal die Kohlenschicht durch Abwaschen und Abwischen zu entfernen, als der Anblick der so bloss gelegten Metallfläche ein schöner Beweis von der Richtigkeit der bekannten Auffassung von *A. Fuchs* über die Structur des Schmiedeisens ist. Der für unsern Zweck noch zulässige Kohlenstoffgehalt des Eisens hat aber natürlich auch seine Grenzen. So erweist sich Gusseisen, ohne Zweifel nur wegen seines zu hohen Kohlenstoffgehaltes, als gänzlich unbrauchbar.

Bunsen gibt an, dass man bei seinen aus Zink und Kohle bestehenden Tauch-Elementen, wenn die Kette durch einen Schliessungsbogen von geringem Leitungswiderstande geschlossen werde, in der rothen Flüssigkeitssäule einen dunkler gefärbten Flüssigkeitsfaden, welcher von der sich lösenden Zinkplatte ausgehe, zu Boden sinken und sich in Gestalt einer ziemlich scharf begrenzten Schicht im untern Theile der Glaszelle ansammeln sehe. Das Gleiche kann man nun auch bei unserm Eisen-Blei-Element sehr deutlich wahrnehmen, wenn man dasselbe, ähnlich wie das Bunsen'sche, aus zwei einander gegenüberstehenden Platten zusammensetzt. Man sieht dann aber nicht nur von der elektropositiven Eisenplatte einen dunkler gefärbten Flüssigkeitsfaden sich senken sondern einen zweiten, aber schwächeren, auch von der elektronegativen Bleiplatte. Es ist instructiv, sich davon zu überzeugen, dass letzterer Flüssigkeitsstrom erst nach erfolgter Schliessung des galvanischen Stromes beginnt, der „Eisenstrom“ dagegen, wenn auch noch nicht mit der Stärke, die er auch erst nach der Stromschliessung annimmt, schon unmittelbar nach dem Eintauchen. Es tritt einem so die schon ohne das Zuthun des elektrischen Stromes stattfindende chemische Einwirkung, das ist die locale Action nach *Faraday,* und dann die chemische Wirkung des Stro-

mes selbst so deutlich vor Augen, dass hieraus ein instructives Vorlesungsexperiment gemacht werden kann.

Dass der dunkle vom Eisen ausgehende Flüssigkeitsstrom eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ist, davon überzeugte ich mich, indem ich denselben in einer unterschichtenden Schicht einer durch Zerfliessen von zweifach schwefelsaurem Natron entstandenen concentrirten Auflösung dieses Salzes abfing. In dem vom Blei ausgehenden Flüssigkeitsstrom dagegen kann ich nichts Anderes als eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd erblicken, obgleich ich einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erst noch zu erbringen haben werde.

Wenn irgendwo, so gilt das „Eines schickt sich nicht für Alle“ für die so überaus zahlreichen Arten von galvanischen Elementen. Was nun das unsrige betrifft, so wird die Erfahrung, die competenteste Richterin in Sachen, über dessen specielle Anwendbarkeit und damit auch über dessen Lebensfähigkeit überhaupt zu entscheiden haben. Mir scheint auf Grund meiner eigenen in dieser Richtung gemachten Erfahrung eine aus solchen Elementen bestehende Batterie namentlich für *Elektrolysen* brauchbar zu sein, bei welchen es weniger in Betracht kömmt, dass der Strom erst nach einiger Zeit seine grösste Wirksamkeit entfaltet. Es kömmt aber auch die verhältnissmässige Wohlfeilheit dieser Elemente in Betracht. Dieser günstige Umstand dürfte sie zur Ladung von *secundären Elementen* da, wo man nicht über die in ihrer Anwendung noch wohlfeilern dynamo-elektrischen Maschinen verfügt, empfehlen. Endlich gebe ich noch zu bedenken, dass diese Elemente Dimensionen zulassen, an die man bei den Bunsen'schen schon aus technischen, bei den Grove'schen aus ökonomischen Gründen gar nicht denken darf.

Ich schlage noch eine zweite neue galvanische Combination und zwar für *Thonzellen* vor: *Zink,* nach dem Vorschlage von *Waltenhofen* (Dingler, polyt. Journ. 188, pag. 282) und *Demance* (Compt. rend. 65, pag. 1086) in ein wenig Quecksilber eintauchend (wodurch das lästige Geschäft des Amalgamirens gänzlich vermieden wird) und im Uebrigen in gewohnter Weise von verdünnter Schwefelsäure umgeben und *Blei* oder *gut verbleites Eisenblech* in der nach folgendem Recept angefertigten *Chromsäure*-Lösung:

152 g zweifach chromsaures Kali werden mit 200 cm^3 auf wenigstens 50° C erwärmtem Wasser übergossen und umgeschwenkt, dann unter Einhaltung der oben pag. 198 angegebenen Vorsichtsmassregel 83 cm^3 Schwefelsäure und nach eingetretener vollständiger Auflösung endlich noch 800 cm^3 Wasser zugesetzt. Man wird, nachdem sich die Flüssigkeit bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt hat, $1,_{11}$ l einer Lösung haben, die bei 15° C ein specifisches Gewicht von $1,_{1713}$ besitzt und erst unter 15° Krystalle absetzt.

Wenn auch ein solches Element einem im Uebrigen gleich zusammengesetzten, aber statt Blei Platin oder lieber Kohle enthaltenden, an elektromotorischer Kraft nachsteht, so zeichnet es sich doch vor diesen durch einen gleichförmigeren und mehr andauernden Strom aus und übertrifft an elektromotorischer Kraft immerhin ein Daniell'sches. Wenn es weiter hinter diesem und noch mehr hinter den Salpetersäure-Elementen an Sauerstoff-Reichthum rangirt, so ist es dafür wohlfeiler bei der Anschaffung und angenehmer beim Gebrauch (keine schädlichen Dämpfe, keine metallische Ablagerung an der Wandung und in den Poren der Thonzelle, auch keine Bildung von Chromalaun). Ferner ist hinsichtlich der Vorbereitungen für die Aufbewahrung zu bemerken, dass die Bleiplatten nur abgespritzt zu werden

brauchen und nicht wie die Kohlenplatten einer zeitraubenden methodischen Auslaugung bedürfen. Man kann diesen Elementen auch eine erhebliche Capacität für die Aufnahme der elektromotorischen Flüssigkeiten geben, indem man sowohl das Zink als das Blei in Form der Länge nach aufgeschlitzter, einfach durch Biegung eines Blechstückes erhaltener, Hohlcylinder verwendet, das Zink auf der Innenseite, wo es unnütz angegriffen würde, mit Wachs oder besser mit einem fetten Asphaltfirnisse bestreicht und dasselbe in der Thonzelle, das Blei dagegen im äusseren Gefässe placirt. Natürlich kann man die beiden Metalle auch umgekehrt anordnen, wo dann der Zinkcylinder auf der Aussenseite zu protegiren ist. Bei beiden Anordnungen, wenn nur die vorgeschriebene einfache Elektrodenform eingehalten wird, sinkt auch der innere Widerstand auf ein Minimum. Wie *Niaudet* (vide dessen Schrift: „Die galvanischen Elemente", deutsch von *Ph. Hauck,* Braunschweig, Vieweg, 1881, pag. 148) treffend nachweist, ist es eine nicht blos überflüssige sondern geradezu nachtheilige Complication, wenn an die Zinke Kupferstreifen angenietet und angelöthet werden. Man stelle einfach die nöthigen Verbindungen mit Hülfe von Klemmschrauben und Drähten her. Was die Schrauben betrifft, so scheint mir für unsern Fall jene bekannte einfache Form die zweckmässigste zu sein, wo in einem Cylinder oben rechtwinklig zur Axe ein nicht zu kleines Loch zur Aufnahme eines Drahtes gebohrt und unten zum Zwecke, die Klemme auf ein Blech aufsetzen zu können, in der Richtung der Axe ein parallelopipedischer Einschnitt angebracht ist. Hat man für jedes Element zwei Stück solcher Schrauben, so wird es nicht viel Draht und noch weniger Nachdenken bedürfen, um die Anzahl Elemente, die zur Verfügung steht, mit Rücksicht auf den gerade vorliegenden concreten

Fall ganz auf Intensität oder ganz auf Quantität des Stromes oder auf beides zugleich zu verbinden.

Was die *relative* Grösse der Hohlräume für die beiden Flüssigkeiten betrifft, so ist zu bedenken, dass die nach unserem Recepte bereitete Chromsäurelösung in 1,11 l 3 Aequivalente verfügbaren Sauerstoff in g enthält. Es dürfen also in dem andern Hohlraum ebenso viel Aequivalente Wasserstoff frei werden, also auch Aequivalente Schwefelsäure enthalten sein. Haben wir nun eine Schwefelsäure, die im l 36 Aequivalente Säure in g enthält, so bedürfen wir davon $^1/_{12}$ l. Wie gross dann das Volumen der *verdünnten* Säure sein wird, hängt natürlich von dem gewünschten Grade der Verdünnung ab. Nehmen wir auf 12 Raumtheile Wasser 1 Raumtheil Schwefelsäure, so werden wir sehr nahe das gleiche Volumen erhalten wie bei der Chromsäurelösung. Wir werden dagegen ein grösseres, resp. beträchtlich grösseres erhalten, wenn wir erst auf 15, oder gar erst auf 20 Volumina Wasser ein Volumen Schwefelsäure nehmen. Im Allgemeinen wird es gut sein, lieber einen Ueberschuss von Schwefelsäure als von Chromsäure zu verwenden, einmal weil schon durch die locale Action derselben auf das Zink ein Theil Schwefelsäure verloren geht, und dann weil es bei dem geringeren Preise derselben eher gerechtfertigt erscheint, einen Rest von ihr als von der Chromsäure nach erfolgter Benützung der Batterie wegzugiessen. Legt man aber Werth auf einen während möglichst langer Zeit constanten Strom, dann bleibt allerdings nichts anderes übrig, als auch der Chromsäure einen angemessen grossen Hohlraum anzuweisen. Indem man im Verhältnisse zum äusseren Gefässe weite oder enge Thonzellen verwendet, das Zink oder das Blei für die Aufnahme in die Thonzelle herrichtet, kann man natürlich das Verhältniss der Grösse

der beiden Hohlräume nach Gutfinden feststellen. Dass dabei die *Querschnitte* der zwei Hohlräume so festzustellen sind, dass wenn die zwei Flüssigkeiten in den relativ richtigen Mengen verwendet werden, ihre Niveaus gleich sind, ist selbstverständlich, sowie auch, dass man beim Beschicken der Elemente zuerst die Schwefelsäure und dann erst die Chromsäure einfüllt. Dagegen mag hier noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass es, um der Vermengung der beiden Flüssigkeiten thunlichst entgegenzuwirken, zweckmässig ist, den Boden der Thonzelle mit Asphaltfirniss zu bestreichen oder von vorneherein glasirt zu bestellen. Ein poröser Boden der Thonzelle hat ja nur bei jenen Elementen rectangulärer Form, wo das Zink um die Thonzelle U-förmig umgebogen ist, Sinn und Bedeutung.

Auch bei diesen Elementen kann das Zink durch Eisen ersetzt werden. Ich vermag aber darin keinen Vortheil zu erblicken, weil man doch gezwungen ist, zum Zwecke möglichster Aufhebung der localen Action der Schwefelsäure auf das Eisen Quecksilber zuzusetzen. Von den oben aufgezählten Vorzügen, die das Eisen vor dem Zink hat, bleibt hier nur der niedrigere Preis, welchem aber die geringere elektromotorische Kraft gegenübersteht.

Zwei Stück von den beschriebenen Elementen reichen aus, die in Schulen gewöhnlichsten Experimente (Elektrolyse des Wassers und einer Salzlösung, Drahtglühen, Magnetisirung von weichem Eisen, Ablenkung der Magnetnadel, Betrieb eines Inductionsapparates etc.) auszuführen.