

erreichen oder schließlich zu überholen. Man vergesse dies in den beteiligten Kreisen nicht, man denke aber auch in Regierungskreisen daran, daß die chemische Industrie für das volkswirtschaftliche Leben Deutschlands, für seine Entwicklung, für seinen Handel von allergrößter Bedeutung ist, und daß gerade die deutsche chemische Industrie erst kürzlich bei Abschluß der neuen Handelsverträge recht schlecht weggekommen ist.

Über den Sitz der chemischen Reichsanstalt ist aus leicht begreiflichen Gründen bislang noch keine Erörterung entstanden; eine solche kommt immer noch früh genug, wenn wir erst der Zustimmung der maßgebenden Stellen sicher sind. Da es sich um eine Reichsanstalt handelt, deren Unterhaltung dem Reichshaushalt zur Last gelegt werden soll, so käme in erster Linie natürlich die Reichshauptstadt Berlin in Betracht, und zwar um so mehr, als auch schon die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, die ja durch das neu zu schaffende Institut gewissermaßen eine Ergänzung und weitere Ausdehnung des Arbeitsgebietes auf chemische Fragen erfahren soll, sich in jener Stadt befindet. Man wird auch seitens der Stadt Berlin eine tatkräftige Unterstützung des Planes erwarten können.

Wie die Entscheidung in dieser Frage aber auch ausfallen möge, — für uns deutsche Chemiker gilt es zunächst, mit allen uns zu Gebote stehenden Mitteln für ein Unternehmen zu wirken, das unsere Industrie und unsere Wissenschaft in gleicher Weise zu fördern berufen ist. Die Besten unter uns²⁾ treten für dieses Unternehmen ein; möge es bald gelingen, den Plan zu verwirklichen!

Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff.

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor für angew. Chemie der Universität Leipzig.

Von HANS RECKLEBEN und GEORG LOCKEMANN.
(Eingeg. den 12./1. 1906.)

Zweite Abhandlung über Arsenwasserstoff¹⁾.

Seitdem James Marsh im Jahre 1836 seine Methode des Arsennachweises veröffentlichte, gibt es wohl keinen Chemiker mehr, der nicht schon wiederholt Arsenwasserstoff entwickelt hätte. Obgleich

²⁾ Der engere Ausschuß zur weiteren Verfolgung der Angelegenheit setzt sich zusammen aus den Herren Böttinger, Brunck, Delbrück, Ehrensberger, E. Fischer, Heraeus, Holtz, Merck, Nernst, Oppenheim, Ostwald, Witt.

¹⁾ Erste Abhandlung, diese Z. 18, 491 (1905).

nun dieses Gas schon so oft von den verschiedensten Seiten untersucht worden ist, so glaubten wir doch, sein Verhalten gegen mehrere Agentien nochmals prüfen zu sollen, mit besonderer Berücksichtigung des in Reaktion tretenden Gasvolumens. Es schien uns kein Grund vorzuliegen, weshalb die Analyse eines arsenhaltigen Gases nicht durch einfache Absorption in denselben Apparaten sollte ausgeführt werden können, die man zur gewöhnlichen Gasanalyse benutzt.

Als brauchbare Methoden für die quantitative Bestimmung des Arsenwasserstoffs finden wir in der Literatur und den einschlägigen Handbüchern im wesentlichen drei angegeben: W. Hempel z. B. empfiehlt in seinem Leitfaden: „Gasanalytische Methoden“ (3. Aufl. 1900, 220) Zersetzung des Gases durch Silberlösung, Fällen des überschüssigen Silbers durch Salzsäure und Bestimmung des Arsens als $Mg_2As_2O_7$. In Muspratts „Chemie“ (4. Aufl. 1891, 3. 1128—1129) findet man außer diesem Verfahren noch zwei andere aufgeführt: jodometrische Bestimmung der durch Einwirkung auf Silbernitratlösung entstehenden arsenigen Säure; ferner: Zerlegung des Gases (bei Abwesenheit von Sauerstoff) durch erhitzten Platinasbest und Bestimmung der Volumenzunahme oder des abgeschiedenen Arsens.

Statt dessen hatte der eine von uns bereits anlässlich seiner Untersuchungen über katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff¹⁾ den Prozentgehalt durch die Volumenabnahme bei Absorption mit Silbernitratlösung zu bestimmen versucht. Bei genauerem Studium zeigte sich jedoch, daß die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitratlösung durchaus nicht immer nach der von Lassaigne²⁾ aufgestellten und allgemein gebräuchlichen Formelgleichung: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$ verläuft, daß sich vielmehr nebenbei noch andere Vorgänge abspielen, welche das Endergebnis mehr oder minder stark beeinflussen.

Die Prüfung einer Reihe anderer Agentien führte dann zu brauchbaren Absorptionsmethoden, wie sich aus den weiter unten mitzuteilenden Versuchen ergeben wird.

Wir benutzten ausschließlich ein Gemisch von Wasserstoff und Arsenwasserstoff, welches durch Einwirkung von Zink auf arsenhaltige Salzsäure entsteht. Um aber mehrere aufeinander folgende Untersuchungen miteinander vergleichen zu können, wurde das durch Wasser gewaschene möglichst luftfreie Gasgemisch zunächst in einem Glasgefäß aufgefangen, und zwar über konz. Kochsalzlösung. Eine solche hat vor Wasser den Vorzug, wahrscheinlich wegen des geringeren Luftgehalts, auf Arsenwasserstoff weniger zersetzend zu wirken. Um außerdem ein Eindringen von Luft infolge Undichtigkeit von Hähnen oder anderen Glasschliffen auszuschließen und gleichzeitig den Experimentator gegen die giftigen Wirkungen des Arsenwasserstoffs zu schützen, wurde dem Gasometer die in Figur 1 skizzierte Form gegeben: Eine größere mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossene Flasche A wurde mit dem Halse nach unten in einen Stativring gesetzt; die eine Durchbohrung des

²⁾ J. Chim. medic. 16, 685 (1840).

Stopfens ist mit einem dicht über dem Stopfen endenden Glasrohr d versehen, das durch einen Schlauch mit einem größeren Niveaugefäß B verbunden ist; durch die zweite dagegen ist ein bis an die höchste Stelle des Flascheninnern reichendes Rohr e geschoben, an dessen unterem Ende ein T-Rohr mit zwei Glashähnen f und g angeschmolzen ist. Der eine Glashahn f ist durch einen Schlauch mit einem zweiten kleineren Niveaugefäß C verbunden, der andere g dient zur Entnahme des Gases. Die beiden Niveaugefäße sind an dem oberen Teile des Stativs aufgehängt, und zwar das kleinere C etwas höher als das größere B. Es ist so ein leichtes, nach Entnahme von Gas den in dem T-Rohr und in der Verbindung desselben mit der Gasbürette be-

tragen. Beim Einleiten des Gases wird B abgenommen und auf den Tisch gestellt, damit die Sperrflüssigkeit ablaufen kann. Das kleine Niveaugefäß C ist nur dann notwendig, wenn die Sperrflüssigkeit (z. B. Kochsalzlösung) nicht in die Kapillaren der Meßgefäße eindringen soll, weil sie mit der Reagensflüssigkeit (z. B. Silbernitrat) einen Niederschlag bilden würde. In allen anderen Fällen kann C mit seinem Halter als entbehrlich weggelassen und der Schlauch desselben mit dem zweiten Rohr der Flasche B verbunden werden.

Die Vorteile dieses Gasometers gegenüber den sonst gebräuchlichen sind folgende:

1. Undichtigkeiten von Schliffen und Hähnen haben keine Kommunikation des Gases mit der

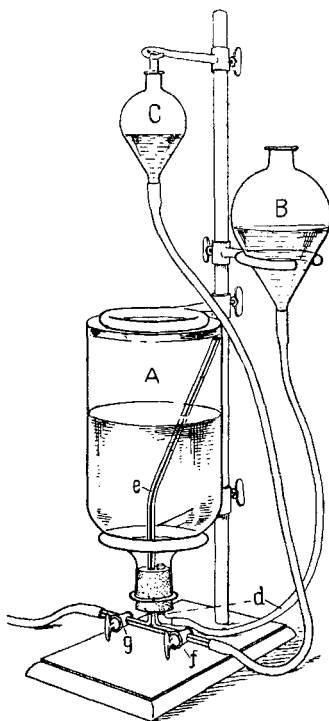


Fig. 1. $\frac{1}{10}$ der natürl. GröÙe.

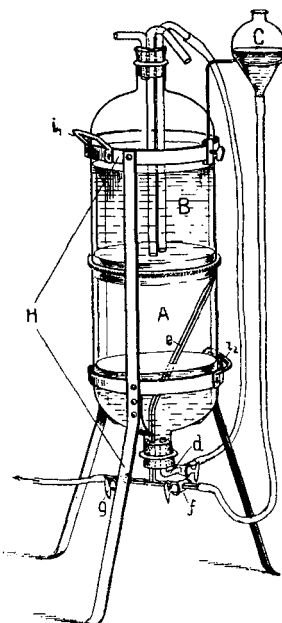


Fig. 2. $\frac{1}{10}$ der natürl. GröÙe.

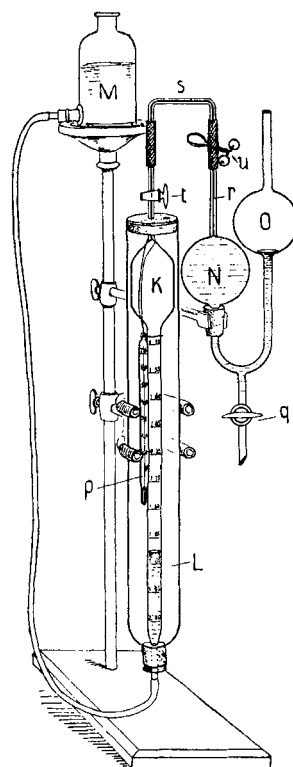


Fig. 3. $\frac{1}{10}$ der natürl. GröÙe.

findlichen Rest durch Wasser zu verdrängen, so daß nichts in die Luft entweichen kann, und das im Gasometer verbleibende Gas weder mit den Glashähnen, noch mit Gummi in Berührung bleibt.

Figur 2 zeigt eine etwas andere Ausführung des Gasometers³⁾. Das Niveaugefäß B ist durch eine Flasche ersetzt, welche die gesamte Sperrflüssigkeit aufzunehmen vermag und auf das Gefäß A in dem eisernen Stativ H gesetzt ist; zwischen beiden Flaschen liegt eine Filzplatte. Der ganze Apparat läßt sich bequem an den beiden Handgriffen i_1 und i_2

³⁾ Anmerkung während der Korrektur. Dieses Gasometer ist inzwischen durch geringe Abänderungen für den allgemeinen Gebrauch geeigneter gemacht und ist in der Zeitschrift für chemische Apparatenkunde 1, 238 [1906] beschrieben worden. Die Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 39, hat für den Apparat Musterschutz angemeldet.

äußeren Luft zur Folge, da das Gas während der Aufbewahrung mit diesen garnicht in Berührung steht.

2. Aus demselben Grunde ist Verunreinigung oder Diffusion durch die Schläuche ausgeschlossen.

3. Das Füllen des Apparates mit Gas kann an jeder beliebigen Stelle erfolgen, während bei den gewöhnlichen Gasometern die ablaufende Sperrflüssigkeit in einen Abfluß abgeleitet oder in einem besonderen Gefäß aufgefangen werden muß.

4. Ein Nachfüllen der Sperrflüssigkeit ist nicht nötig, da die obere Flasche die gesamte Flüssigkeitsmenge von vornherein aufnimmt.

5. Der Apparat kann auch als Aspirator wirken, indem man die Flasche B entsprechend tiefer stellt.

6. Beim Überfüllen in andere GefäÙe geht keine Spur von Gas verloren, so daß man mit demselben sehr sparsam umgehen kann und auch gegen unan-

genehme oder schädliche Wirkungen sicher geschützt ist.

7. Alle Glasteile des Apparates sind derart, daß sie im Falle einer Beschädigung ohne große Kosten leicht ersetzt werden können; Schliffe sind mit Ausnahme der kleinen Glashähne nicht vorhanden. Die Gasasometer gewöhnlicher Konstruktion werden dagegen oft schon durch kleinere Beschädigungen wertlos.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln hielt sich das Gas nicht lange unverändert, und schon nach wenigen Tagen bildete sich eine Arsenabscheidung, während gleichzeitig der Prozentgehalt anfangs schneller, dann aber immer langsamer zurückging. Wie sich später herausstellte, war in dem Gase auch nach längerer Entwicklung immer noch eine geringe Menge Luft enthalten, welche diese Zersetzung verursacht oder begünstigt haben mag. Längere Zeit hielt sich das Gas unverändert, wenn es durch Überleiten über Phosphor vollständig von Sauerstoff befreit und dann durch mehrere Waschflaschen gut gewaschen wurde.

Um in der Gasbürette K (Figur 3) genauere Ablesungen zu ermöglichen, ohne das Gefäß bei größerem Volumen unhandlich zu gestalten, war der obere Teil unter dem Kapillarahne t erweitert und nur der untere etwa ein Viertel des Gesamtvolumens fassende zylindrische Teil graduirt. Die Bürette war von einem mit Wasser gefüllten Glasmantel L umgeben, und in diesem hing ein Thermometer p. Als Niveaugefäß diente eine tubulierte Flasche M, welche beim Hinüberdrücken des Gases in die Pipette auf einen am oberen Ende des Stativs befestigten Teller, z. B. den umgedrehten Fuß einer H e m p e l'schen Gasbürette oder eines Azotometers, gesetzt wurde.

Bei den Versuchen, durch bloßes Einleiten des Gases in die Reaktionsflüssigkeit den Gang der Reaktion zu studieren, war es nicht möglich festzustellen, wie sich das Volumen des Gases änderte. Daher wurden diese Versuche, bei denen es überdies oft sehr schwer war, eine vollständige Einwirkung zu erzielen, aufgegeben und auch dann zur Gaspipette gegriffen, wenn es eigentlich nur auf die Reaktionsprodukte ankam. Bei dieser war es jedoch schwer, nach erfolgter Reaktion den Inhalt ohne Verlust in ein anderes Gefäß umzufüllen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, brachten wir an dem untern Teile der Pipette NO einen Glashahn q mit weiter Durchbohrung an.

Die Reaktion zwischen dem Gase und der Flüssigkeit wird durch gutes Schütteln des Apparates in fast allen Fällen bedeutend beschleunigt. Häufig ist aber trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeit eine so geringe, daß mehrstündiges Schütteln erforderlich ist. Während wir nun gewöhnlich Bürette und Pipette an einem und demselben Stativ befestigt hatten und durch zeitweiliges Schaukeln desselben eine heftige Bewegung der Flüssigkeit erzielten, wurde in solchen Fällen die Verbindung mit der Bürette gelöst und die mit einem Quetschhahn verschlossene Pipette durch eine Schüttelmaschine dauernd geschüttelt, wie dieselbe von M. Siegfried⁴⁾ für die K j e l d a h l'schen Bestimmungen benutzt wird.

⁴⁾ Z. physiol. Chem. 41, 1—2 (1903).

In allen Fällen wurde darauf geachtet, daß das ganze Gas aus der Bürette K in die Kugel N der Pipette übergeführt und während des Schüttelns die Kapillare r der letzteren mit Wasser gefüllt blieb, daß also infolge Diffusion durch den Schlauch oder Undichtigkeit der Hähne kein Verlust entstehen konnte.

Da es uns darauf ankam, die Reaktionsprodukte quantitativ weiter zu untersuchen, so machten wir auch insofern eine Abweichung von den sonst üblichen Vorschriften für die Gasanalyse, als wir beim Verbinden der Pipette mit der Bürette durch die Capillare s den ganzen Raum derselben zwischen den beiden Hähnen t und u mit Luft gefüllt ließen, nach Öffnung des Quetschhahnes u das Niveau in der Pipettenkapillare r durch einen Strich markierten und nach Beendigung der Reaktion die Flüssigkeit in der Pipette wieder bis an diese Marke steigen ließen.

Wenn die Pipetten an der Schüttelmaschine geschüttelt werden sollten, die Verbindung mit der Bürette also gelöst werden mußte, so wurden zur Anbringung der Marke nach Öffnung des Quetschhahnes u die Kapillaren innerhalb des Gummischlauches fest gegeneinander geschoben. Die Ungenauigkeit, die durch Volumenänderung in den Verbindungsstücken verursacht werden würde, ist somit auf ein Mindestmaß herabgedrückt und kann bei dem meist zur Anwendung gelangenden Volumen von etwa 200 ccm Gasgemisch vernachlässigt werden.

Bei der Berechnung der Resultate wurde, falls der aus der Volumenabnahme berechnete Prozentgehalt mit gewichtsanalytischen Resultaten verglichen werden sollte, oder falls sich während der Dauer des Versuches der Druck oder die Temperatur änderte, das Volumen unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes auf 0° und 760 mm berechnet.

Verhalten gegen Silberlösung.

Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat ist schon sehr lange bekannt. Dieselbe ist verschieden, je nachdem ob sehr konzentrierte oder verdünntere Silberlösung verwendet wird. Im ersteren Falle entsteht ein durch Wasser leicht zersetzlicher gelber Niederschlag von Ag_3As , 3AgNO_3 , der von G u t z e i t⁵⁾ zum Nachweis des Arsens benutzt und von R. O t t o⁶⁾ sowie von P o l e c k und T h ü m m e l⁷⁾ näher untersucht wurde. Die G u t z e i t'sche Arsenprobe ist so empfindlich, daß derselben bis vor kurzem⁸⁾ manche Chemiker⁹⁾ den Vorrang vor dem Nachweis mit Hilfe des M a r s h'schen Apparates einräumten.

Zur quantitativen Bestimmung scheint das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen verdünntere Lösungen geeignet zu sein. In diesem Falle soll die Reaktion, wie oben erwähnt, nach L a s s a i g n e¹⁰⁾ gemäß der Gleichung verlaufen:

⁵⁾ Pharm.-Ztg. 1879, 263.

⁶⁾ Arch. d. Pharmacie 221, 583 (1883).

⁷⁾ Arch. d. Pharmacie 222, 19 (1884).

⁸⁾ Diese Z. 18, 416 (1905) s. a. o.

⁹⁾ Z. B. F l ü c k i g e r, Arch. d. Pharmacie 227, 1 (1889), H e a d d e n u. S a d l e r, Am. Chem. J. 7, 338 (1886), Ref.: Berl. Berichte 19, R. 116.

¹⁰⁾ J. Chim. medic. 16, 685 (1840).

$2\text{AsH}_3 + 12\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{Ag} + 12\text{HNO}_3$
 Dementsprechend bestimmte auch Lassaigne durch Wägung des ausgeschiedenen Silbers die Quantität des Arsens. Russell¹¹⁾ gibt zwar an, daß bei Abwesenheit von salpetriger Säure eine Salpetersäure von weniger als 7% metallisches Silber nicht mehr angreife. Aber im vorliegenden Falle wird, wie Marchlewski¹²⁾ hervorhebt, durch Einwirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure immer etwas salpetrige Säure gebildet, welche sich leicht durch das Illosvay-Lungesche Reagenz¹³⁾ nachweisen läßt, und außerdem wird nach Marchlewski fein verteiltes Silber noch durch eine 0,4%ige Salpetersäure merklich angegriffen. Aus diesem Grunde erklärt Z. Pozzi¹⁴⁾ obige Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Arsens für ungeeignet und schlägt dafür vor, eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden und durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Silbers die Arsenmenge zu finden.

Wir versuchten es, durch Wägen des ausgeschiedenen Silbers den Arsengehalt zu bestimmen, und verglichen die erzielten Resultate mit den auf anderem Wege erhaltenen. Wir fanden ebenfalls in der sauren Lösung stets zu wenig Silber:

1. 95,2 ccm Gasgemisch bei 15° und 760 mm fällten aus 5%iger AgNO_3 -Lösung 0,0606 g Ag, entspr. 2,32% AsH_3 (durch Absorpt. 2,8%);
2. 84,2 ccm bei 19° und 739 mm fällten 0,1287 g Ag, entspr. 5,8% AsH_3 (durch Absorpt. 6,03%);
3. 89,0 ccm bei 20° und 750,5 mm fällten 0,1189 g Ag, entspr. 5,14% AsH_3 (durch Absorpt. 6,12%);
4. 80,3 ccm bei 22° und 744 mm fällten 0,1093 g Ag, entspr. 5,33% AsH_3 (durch Absorpt. 6,12%).

Auch die Fällung in ammoniakalischer Lösung führte nicht immer zu befriedigenden Resultaten. Mitunter stimmte allerdings das Gewicht des ausgeschiedenen Silbers mit dem aus dem Prozentgehalte berechneten einigermaßen überein, z. B.: 250 ccm Gas bei 16° und 759 mm fällten 0,7182 g Ag, entspr. 10,66% AsH_3 (durch Absorpt. 10,29%).

Unter anderen Bedingungen wurden aber häufig derartige Abweichungen gefunden, daß wir hier davon absehen und in einer späteren Abhandlung auf dieses Thema zurückkommen wollen.

O. Brunn¹⁵⁾ berechnet den Prozentgehalt aus der in Lösung gegangenen arsenigen Säure, indem er zuerst das Silber fällt und das Filtrat nach Zusatz von NaHCO_3 mit Jodlösung titriert. Wir glaubten, die gewichtsanalytische Bestimmung (Oxydation mit $\text{HCl} + \text{KClO}_3$ und Fällung durch Mg-Lösung) vorziehen zu sollen. Da aber einestails das durch AsH_3 ausgefällte metallische Silber häufig stark arsenhaltig ist, andererseits ein Teil der arsenigen Säure beim Ausfällen des überschüssigen Silbers mitgerissen und wahrscheinlich infolge Adsorption

von Chlorsilber energisch zurückgehalten wird, und da schließlich in der großen Flüssigkeitsmenge die Löslichkeit des Mg-Niederschlags schon bedeutende Fehler verursacht, so fielen die gefundenen Werte immer zu niedrig aus. So wurden in neutraler 5%iger Silbernitratlösung nur 0,0303 g As statt der berechneten 0,0312 g und in ammoniakalischer Lösung 0,0639 und 0,0665 g statt 0,0750 und 0,0669 g As gefunden.

Wie bereits oben erwähnt, beabsichtigten wir, die Volumenabnahme des Gases bei der Reaktion zu messen, um zu entscheiden, ob man so zuverlässige und einwandfreie Resultate erhalten könne. Diese gasanalytische Methode zeichnet sich durch die Kürze der dazu verwandten Zeit aus und gestattet außerdem eine sichere Kontrolle, ob die Einwirkung beendet ist, d. h. ob sich das Volumen des Gases nach nochmaligem Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit nicht mehr ändert. Erst dann hat man vor der endgültigen Ablesung kurze Zeit zu warten, bis an den inneren Wandungen der Bürette das Wasser zusammen gelaufen ist.

So erhielten wir mit neutralen Silberlösungen gut übereinstimmende Werte:

a) Gasvolumen:	90,6	93,3	95,4	ccm Mittel
absorbiert:	5,0	5,2	5,2	
Prozent:	5,53	5,57	5,45	5,52
b) Gasvolumen:	96,3	86,0	92,0	ccm Mittel
absorbiert:	9,7	8,6	9,4	
Prozent:	10,07	10,00	10,22	10,10

Die Reaktion geht sehr schnell vor sich, und die Analyse ist spätestens nach 10 Minuten beendet. Ein gutes Schütteln der Pipette ist jedoch notwendig, da sonst die Resultate zu gering ausfallen. Es ist dies wahrscheinlich der Einwirkung der Reaktionsprodukte zuzuschreiben, worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden.

In gleicher Weise wurde auch die Einwirkung von AsH_3 auf ammoniakalische Silberlösung vorgenommen, nachdem der Silbernitratlösung so viel Ammoniak zugesetzt war, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hatte. Ferner wurden auch Versuche in essigsaurer Lösung (durch Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat) gemacht.

Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, daß sich das Silber in salpeter- oder essigsaurer Lösung mit matt-hellgrauer Farbe, in ammoniakalischer Silberlösung dagegen tiefschwarz-glänzend abscheidet.

Infolge dieser auffallenden Farbe ist der in der ammoniakalischen Lösung entstehende Silberniederschlag auch bei Gegenwart ganz geringer Arsenwasserstoffmengen immer noch überaus deutlich zu erkennen, sodaß wir hierin ein sehr empfindliches und bequemes Reagens erblickten, um das bei den einzelnen Versuchen restierende Gas auf seinen etwaigen Arsengehalt zu prüfen. Die Empfindlichkeit wurde für dieses Reagens in der Weise festgestellt, daß ein Gas von bekanntem Arsenwasserstoffgehalt allmählich immer stärker mit Wasserstoff verdünnt wurde, und jedesmal einige Kubikzentimeter durch eine kleine Kapillare in wenige Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung geleitet wurden. Ein Gas mit dem Arsenwasserstoffgehalt von 0,01 pro mille zeigte dabei in weniger als 2 Minuten noch deutliche Trübung des Reagens.

11) Berl. Berichte **6**, 1423 (1873).

12) Berl. Berichte **24**, 2269 (1891).

13) Diese Z. 1889, 666.

14) L'Industria chim. **6**, 144 (1904).

15) Berl. Berichte **21**, 2546 (1888).

In der ammoniakalischen Lösung verlief die Reaktion etwas langsamer als in der neutralen, und bei dem Acetat, welches wegen seiner geringen Löslichkeit nur in ziemlicher Verdünnung ($\frac{1}{2}$ —1%) angewandt werden konnte, war noch längere Zeit erforderlich. Anfangs gab die Anwendung ammoniakalischer Lösungen meist etwas zu niedrige Werte, bis es sich später herausstellte, daß der als reiner Wasserstoff angesehene Gasrest stark NH_3 -haltig war, und daß dieses Ammoniak bei der geringen Flüssigkeitsoberfläche vom Wasser in der Bürette nicht schnell genug absorbiert wurde. Durch Ansäuern der Sperrflüssigkeit wurde diesem Uebelstande leicht abgeholfen.

Die Absorption in ammoniakalischer Nitrat- und neutraler Acetatlösung gab meist ähnliche Werte wie diejenigen in neutraler Nitratlösung; so z. B.:

Abs.-Mittel:	AgNO_3	$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$	$\text{AgNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$
angew. Gas:	100 100	100 100 95 250	100 100 ccm
absor., in %:	9,9 9,7	8,6 8,8 9,7 9,9	9,7 9,6
Durchschn.:	9,8	9,13	9,65

Wie sich später zeigen wird, stimmen diese Werte auch mit den auf anderem Wege (s. Halogene und Halogensäuren) gewonnenen Resultaten ziemlich gut überein. Da jedoch in manchen Fällen erhebliche Schwankungen der Volumenabnahme eintreten, so wurden Versuche darüber angestellt, ob etwa die entstehenden Reaktionsprodukte den normalen Verlauf der Reaktion beeinträchtigen könnten.

Das am meisten in die Augen fallende Reaktionsprodukt ist das ausgeschiedene Silber. Um zu prüfen, ob derartige durch Einleiten von Arsenwasserstoff in Silbernitratlösung erhaltene fein verteilte Silber auf Arsenwasserstoff einwirkt, wurde solches nach sorgfältigem Auswaschen auf eine mittels eines Gummiringes im oberen Teile einer Gaspipette befestigte Porzellanfilterplatte gebracht. 90,2 ccm des Gasgemisches (9,57% AsH_3) zeigten nach einstündigem Stehen in der Pipette eine Volumenabnahme von 1,2 ccm. Eine Analyse ergab 0,0537 g Arsen dem Silber beigemischt, während dem gesamten angewandten Gase nur 0,026 g Arsen entsprechen. Trotz des sorgfältigen Auswaschens muß also das Silber noch arsenhaltig gewesen sein.

Eine Wiederholung des Versuches zeigte, daß das wie oben dargestellte Silber nicht arsenfrei erhalten werden kann; wenigstens wurde nach zweitägiger Behandlung (20 Stunden) im Soxhletischen Extraktionsapparate durch das Filtrat immer noch Jodlösung entfärbt. Allerdings geht bei diesem langen Auslaugen ein Teil des Silbers in kolloidalen Zustand über, und, wie sich herausstellte, wirkt kolloidales Silber ebenfalls auf Jodlösung ein. Zu den weiteren Versuchen verwendeten wir daher Silber, dessen Gewinnungsweise von vornherein einen Arsengehalt ausschloß.

In der Gaspipette wurde durch Milchzucker aus ammoniakalischer Lösung ein schwacher Silber- spiegel gefällt; 98,1 ccm Gas von 11,6% Arsengehalt diesem ausgesetzt, nahmen in $1\frac{1}{2}$ Stunden 0,26%, in 15 Stunden 1,6% ab, und dann blieb das Volumen über 40 Stunden konstant. In dem Silber- spiegel war kein Arsen nachzuweisen. Die geringe

Volumenabnahme ist jedenfalls nur durch die Absorption vom Wasser verursacht.

Anders verhielt sich das Gas zu kolloidalem Silber. Beim Schütteln mit Kollargollösung verminderte sich das Volumen von 92 ccm innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stunden um 15,2% und in 17 Stunden um 17,4%, während es nur 11,6% AsH_3 enthielt.

Ferner wurde Silber aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Nitratlösung durch Zink gefällt, gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und dann der Wirkung des Gases ausgesetzt. 84,2 ccm desselben 11,6%igen Gases nahmen nach dreimaligem Schütteln um 4,6% ab, bei weiterem Schütteln allmählich immer mehr, bis nach 18 Stunden 8,3% absorbiert waren. Ein zweiter Versuch verlief in gleicher Weise. Reiner Wasserstoff mit demselben, bereits zweimal benutzten, in Wasser suspendierten Silber geschüttelt, nahm um 2,8% ab, während sich sein Volumen bei der gleichen Behandlung mit frischem Reagens nicht änderte. Daß dieses Reagens auf Arsenwasserstoff ebenso wirksam war, wie das erste, wurde experimentell bewiesen. Wie diese Absorptionen trotz der Abwesenheit jeglicher Oxydationsmittel zustande kommen können, muß durch weitere Versuche noch aufgeklärt werden.

Reiner Wasserstoff wirkt zwar auch, wie bereits Poleck und Thümmel¹⁶⁾ fanden, auf Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber ein. Unsere Versuche ergaben folgendes:

Beim Schütteln von Wasserstoffgas mit neutraler Silberlösung trat sofort, mit saurer nach wenigen Minuten eine hellgraue Trübung ein; bei der neutralen bildete sich außerdem ein dunkler Silberspiegel an der Glaswandung. Ammoniakalische Silberlösung blieb auch nach mehrstündigem Schütteln völlig klar. Die Volumenabnahme des Gases betrug mit der neutralen Lösung nach 3stündigem Schütteln 0,91%, nach 50 Stunden 1,92%, mit der ammoniakalischen dagegen in gleicher Zeit 0,34% bzw. 0,5%. Bei der gewöhnlichen Versuchsdauer von 20—30 Sekunden wird das Resultat der Absorptionsanalyse durch derartige Wasserstoffwirkungen nicht merklich beeinflusst.

Wohl aber wirkt konz. Ammoniak auf Arsenwasserstoff ein. Nach 3 Stunden hatte ein Gas von 8,9% Arsengehalt sein Volumen um 4,77% und nach 50 Stunden um 6,60% verringert, unter Abscheidung eines fein verteilten schwarzbraunen Niederschlages, welcher in Natriumhypochlorit leicht löslich war und daher als Arsen angesprochen wurde. Das wässrige Ammoniak enthielt nach der Absorption ebenfalls Arsen, und zwar vorwiegend als Arsensäure neben einem geringen Teil arseniger Säure.

Weitere Versuche hierüber sind bereits gemacht, sollen jedoch erst später in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

Verhalten gegen Halogene und Halogensäuren.

Halogenwasserstoffsäuren wirken auf Arsenwasserstoff nicht¹⁷⁾ oder erst nach längerer Zeit¹⁸⁾

¹⁶⁾ Arch. d. Pharmacie **222**, 15 (1884).

¹⁷⁾ Parsons, Chem. News **35**, 235 (1877).

¹⁸⁾ Napoli, J. prakt. Chem. **64**, 93 (1855).

in geringem Maße ein, was nicht eingehend nachgeprüft wurde. Ebenso erschien uns auch die Einwirkung auf trockene Halogene¹⁹⁾ für analytische Zwecke weniger brauchbar, vielmehr interessierten uns die Lösungen derselben. Eine wässrige Chlor- oder Bromlösung²⁰⁾ soll je nach der Menge des Halogens unter Bildung von arsenigen Säure oder Arsensäure neben Halogenwasserstoff reagieren. Mit Chlorwasser und mit Bromwasser erhielten wir auch eine Absorption des Gases unter Bildung von Arsensäure, jedoch war die Einwirkung zu langsam, so daß nach einer Stunde weder durch Volumenabnahme, noch durch Bestimmung des in Lösung gegangenen Arsens mehr als ein Viertel oder ein Drittel des angewandten AsH_3 gefunden wurde.

Leichter geht die Reaktion mit Jodlösung von statten. Nach Simon²¹⁾ wird alkoholische Jodlösung entfärbt, und bei längerem Durchleiten entsteht ein schwarzer Niederschlag, während von Anfang an das Arsen nur teilweise zurückgehalten wird. Wir benutzten eine Lösung von Jod in Jodkalium, die ebenfalls entfärbt wird, wenn zu wenig Jod vorhanden ist, verwandten aber immer einen Überschuß an Jod. Die Absorption vollzog sich in der Gaspipette ziemlich rasch und vollkommen, so daß z. B. von einem 9,6%igen Gase 9,4 und 9,3% und von einem 9,45 %igen Gase 9,7 und 9,1% gefunden wurden. Reiner Wasserstoff ändert bei längerem Schütteln mit Jodjodkaliumlösung sein Volumen nicht merklich.

Bei der Feststellung der stöchiometrischen Verhältnisse stießen wir jedoch anfangs auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Wir versuchten nämlich, die Menge des verbrauchten Jods titrimetrisch zu bestimmen, die dabei erhaltenen Resultate stimmten jedoch weder unter sich, noch auch mit irgend einer theoretischen Reaktionsgleichung überein. Schließlich stellte es sich heraus, daß das mit Rücksicht auf das in Lösung gegangene Arsen hinzugefügte Natriumbicarbonat nicht indifferent gegen Jod ist, wie dieses auch Puckner²²⁾ vor kurzem ebenfalls bewiesen hat. Wir vermuteten zunächst den Grund darin, daß das Bicarbonat nicht ganz frei von neutralem Carbonat wäre, und versuchten, uns absolut reines Bicarbonat zu verschaffen. Solches ist jedoch im Handel nicht zu haben. Ein mehrstündiges Schütteln des Bicarbonats mit Wasser und Kohlensäure unter gelindem Druck führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate. Darauf versuchten wir, als Neutralisationsmittel andere Carbonate anzuwenden, z. B. Calcium-, Baryum-, Blei-, Eisen-, Mangancarbonat; doch auch diese wirkten auf Jod ein, wenn auch zum Teil bedeutend weniger als Natriumbicarbonat. Magnesium-, Cadmium-, Zink- und Nickelcarbonat erwiesen sich als ganz unbrauchbar.

¹⁹⁾ Stromeyer, Berzelius, Soubeiran (Dammers Handbuch II, 164), Brunz, Berl. Berichte **21**, 2546 (1888).

²⁰⁾ Soubeiran, l. c.; Simon, Pogg. Annal. **42**, 564 (1837), Ogier, Ann. Chim. (5) **20**, 17 (1880).

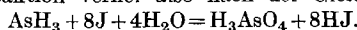
²¹⁾ Pogg. Annal. **42**, 564 (1837).

²²⁾ 25. Jahresversamml. d. Amerik. pharm. Ges. 1—9 (1904), Chem. Centralbl. 1905, I, 1186. 10 ccm J-KJ-Lösung verbrauchten;

ohne weiteren Zusatz	10,0 ccm Thiosulf.
mit NaHCO_3	8,3 „ „
„ CaCO_3 nach 15 Minuten	8,5 „ „
„ BaCO_3 „ 10 „	8,3 „ „
„ PbCO_3 „ 5 „	9,2 „ „
„ FeCO_3 „ 15 „	8,9 „ „
„ MnCO_3 „ 15 „	9,1 „ „
„ MgCO_3 „ 20 „	5,7 „ „
„ CdCO_3 „ 15 „	4,2 „ „
„ ZnCO_3 „ 15 „	4,7 „ „
„ NiCO_3 „ 15 „	6,6 „ „

Günstiger verläuft die Reaktion nach Zusatz von Calciumcarbonat und Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur Bildung von Bicarbonat; dann verbrauchten 10 ccm J-KJ-Lösung nach 15 Minuten 9,8 ccm Thiosulfatlösung. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß Schumacher und Feder²³⁾ durch Anwendung von CaCO_3 befriedigende Resultate erhielten. Da es jedoch schwierig ist, einen Überschuß von CaCO_3 zu vermeiden, so zogen wir es vor, das freie Jod aus der Lösung auszuschütteln und es so von dem gelösten Arsen zu trennen. Dietz und Margosches²⁴⁾ empfehlen dazu Toluol. Wir wählten jedoch Hennekes Methode²⁵⁾ der Titration in Chloroformlösung, da dann bei wiederholtem Ausschütteln die wässrige Lösung als die leichtere im Scheidetrichter bleiben kann, bis sie vollkommen entfärbt ist. Die Chloroformlösung wurde dann direkt mit etwas Stärkelösung versetzt und unter Umschütteln im Erlenmeyerkolben mit Thiosulfat titriert.

200 ccm Gasgemisch bei 22° und 753 mm Druck mit gemessener $\frac{1}{10}$ -n. J-KJ-Lösung geschüttelt, verbrauchten 0,9442 g J, während 22,8 ccm = 11,4% des Gases absorbiert wurden. Aus der Absorption berechnet sich das Gewicht des angewandten AsH_3 auf 0,07115 g. Danach ist das Molekularverhältnis $\text{AsH}_3 : \text{J} = 1 : 8,14$. Die wässrige Lösung entfärbte nach Zusatz von NaHCO_3 Jodlösung nicht mehr, das Arsen war vielmehr in Arsensäure übergeführt. Die Reaktion verlief also nach der Gleichung:



Hiernach berechnet sich der Prozentgehalt aus der verbrauchten Menge Jod zu 11,6%, während aus der Volumenabnahme 11,4% gefunden wurde.

Es ist sehr auffallend, daß sich hierbei keine arsenige Säure bildet, da doch sonst Arsensäure durch Jodwasserstoff reduziert und auch arsenige Säure nach F. Foerster und Gy²⁶⁾ durch freies Jod nicht zu Arsensäure oxydiert wird.

Von den Halogensauerstoffsäuren wählten wir zuerst die Jodsäure, und zwar das neutrale Kaliumjodat, sodann säuerten wir dieses mit verdünnter Schwefelsäure an und benutzten schließlich auch reine Jodsäure. In allen drei Fällen ging die Reaktion schnell von statten und zwar vollkommen, nur bei neutralem Jodat bedurfte sie erst einer Auslösung. Wenn die Apparate und sämtliche Verbindungsstücke vorher mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit und darauf mit Thiosulfat gereinigt waren, ließ der Beginn der Reaktion, der sich durch die Färbung der ursprünglich farblosen

²³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 415 (1905).

²⁴⁾ Chem.-Ztg. 1905, 1191.

²⁵⁾ Pharmazeut.-Ztg. **49**, 957 (1904).

²⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **9**, 6 (1903).

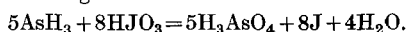
Jodatlösung bemerkbar macht, ziemlich lange auf sich warten; war jedoch die Verbindungskapillare nur mit Wasser gründlich ausgespült, so erfolgte die Reaktion sofort infolge der darin gebliebenen Spuren von Jod, Arsen, Silber oder dergleichen.

Beim Titrieren des durch Reduktion aus der Jodsäure entstandenen Jods waren dieselben Schwierigkeiten zu überwinden wie bei der Jodjodkaliumlösung²⁷⁾. Das Jod wurde schließlich ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt und dann titriert, wie oben erwähnt ist. Dabei wurden folgende Werte gefunden: Von 199,6 ccm bei 22° u. 758 mm Druck wurden absorbiert: 23,8 ccm = 11,97%, entsprechend 0,07482 g AsH₃. Das ausgeschiedene Jod betrug 0,128 g. Beim Ansäuern der restierenden Jodatlösung wurden weitere 0,0648 g Jod ausgeschieden; es war also neben Jod auch Kaliumjodid entstanden. Nach dem Neutralisieren mit NaHCO₃ und Zusatz von Stärkelösung wurde die durch Ausschütteln mit Chloroform völlig entfärbte Lösung durch 2 Tropfen J-KJ-Lösung intensiv gebläut, das Arsen war also in Form von Arsensäure in Lösung.

Bei dem direkt ausgeschiedenen Jod berechnet sich das Molekularverhältnis AsH₃ : J = 1 : 1,05. Aus der zweiten Titration berechnet sich AsH₃ : J = 1 : 0,532 bzw.: da dieses Jod sekundär aus KJ und überschüssigem KJO₃ durch Ansäuern erhalten wurde, bei Umrechnung auf Kaliumjodid AsH₃ : KJ = 1 : 0,443.

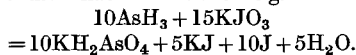
Addiert man nun das vor und nach dem Ansäuern gefundene Jod, so ergibt sich 0,1928 g Jod und AsH₃ : J = 1 : 1,58 = 5 : 7,90.

Das gleiche Resultat wurde erhalten bei der Einwirkung auf saure Jodatlösung oder auf freie Jodsäure, z. B.: von 199,6 ccm Gas bei 22° und 758 mm Druck absorbierte eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumjodatlösung 23,8 ccm = 11,97% = 0,07482 g AsH₃. Die Titration ergab 0,1939 g J; demnach das Verhältnis AsH₃ : J = 1 : 1,59 = 5 : 7,95. Die Reaktion verlief also nach der Gleichung:

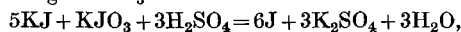


Hiernach berechnet sich aus der gefundenen Jodmenge der AsH₃-Gehalt auf 0,074 01 und 0,074 44 g, bzw. 11,84 und 11,91%, gegen 11,97% durch Absorption.

Die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf neutrales Kaliumjodat vollzieht sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das entstandene KJ wirkt beim Ansäuern auf überschüssiges KJO₃:



so daß nunmehr im ganzen 16 KJO₃ mit 10 AsH₃ reagieren. Aber bei den Versuchen, aus der in neutraler Jodatlösung abgeschiedenen Jodmenge den Prozentgehalt nach obiger Gleichung zu berechnen, fanden wir diesen stets zu hoch, so in obiger Analyse zu 12,6% statt 11,95%. Die Vermutung, daß das zum Ausschütteln verwandte Chloroform vielleicht geringe Mengen von Säure enthielte, erwies sich als unrichtig, da nach dem Schütteln des Chloroforms mit trockener oder gelöster Soda wieder gleiche Re-

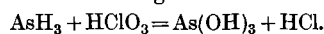
sultate erhalten wurden. Es ist somit anzunehmen, daß das saure Salz KH₂AsO₄ sich dem Jodid-Jodatgemisch gegenüber nicht vollkommen neutral verhält.

Die Absorption mit frisch bereiteten Lösungen von Jodsäure oder Kaliumjodat bei Gegenwart von Schwefelsäure scheint ohne störende Nebenwirkung zu verlaufen. Über Komplikationen, welche unter anderen Verhältnissen eintreten, werden wir später berichten. Eine Einwirkung auf reinen Wasserstoff konnte weder in saurer, noch in neutraler Jodatlösung nachgewiesen werden.

Wir glauben somit bewiesen zu haben, daß die Reaktion der angegebenen Gleichung gemäß verläuft, obwohl wir uns hiermit in Widerspruch setzen zu den Angaben von Parsons²⁸⁾, nach welchen bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodsäure arsenige Säure entstehen soll.

Derselbe Forscher gibt auch an, daß Chlorsäure weder in neutraler, noch in saurer Lösung einwirke, während Hendrixson²⁹⁾ als Einwirkungsprodukt Arsensäure fand.

Bei neutraler Kaliumchloratlösung konnten wir ebenfalls trotz mehrstündigen Schüttelns und trotz Anwendung eines Katalysators (Ag) eine Einwirkung nicht konstatieren. Nach dem Ansäuern trat allerdings eine Reaktion ein, aber nur äußerst langsam und unvollständig. Sobald jedoch nur ein Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung als Katalysator in die Kapillare gebracht wurde, verlief die Reaktion wenigstens in dem Tempo, daß sie nach mehrstündigem Schütteln beendet war. Die Volumenabnahme stimmte mit dem auf andere Weise ermittelten Prozentgehalt überein. Das Gas gab nachher mit Silbernitrat keine Trübung mehr, die Reaktion war also vollständig. Der Pipetteninhalt wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt und das ausfallende Chlorsilber gewogen. Das Filtrat gab bei vorsichtigem Neutralisieren einen rein gelben Niederschlag von Silberarsenit. Von 200,2 ccm bzw. 199,4 ccm Gas bei 20,5° und 752,5 mm Druck absorbierte eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumchloratlösung 12,17 bzw. 12,04 ccm = 0,07652 bzw. 0,07544 g AsH₃. Gefundene Menge Chlor (aus dem AgCl) = 0,034 bzw. 0,0353 g. Auf HCl berechnet, ergibt sich das Verhältnis AsH₃ : HCl = 1 : 0,98 bzw. 1 : 1,03. Die Reaktion verläuft also gemäß der Gleichung:



Hiernach berechnen sich die Resultate der Analyse zu 11,97 bzw. 12,44% AsH₃. Wir fanden also weder Parsons, noch Hendrixsons Angabe (siehe oben) bestätigt, wohl aber diejenige von Gooch und Black³⁰⁾, daß HClO₃ durch arsenige Säure kaum reduziert wird.

Neutrales Kaliumbromat zeigte sich anfangs gegen AsH₃ indifferent, doch ließ sich durch eine Spur Silbernitrat die Reaktion einleiten, so daß sie nach mehrstündigem Schütteln beendet war. Die Volumenabnahme stimmte mit dem Prozentgehalte überein. Das Gas trübte Silberlösung

²⁸⁾ Chem. News **35**, 235 (1877).

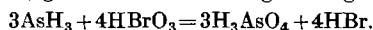
²⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. **26**, 747 (1904). Chem. Centralbl. 1904, II, 814.

³⁰⁾ Am. J. Science, Silliman (4) **14**, 285 (1902). Z. anorg. Chem. **33**, 96 (1902).

²⁷⁾ s. a. C. Meineke, Chemiker-Ztg. 1895, 2.

nicht mehr. Der Pipetteninhalt war gelb gefärbt; nach Zusatz von Silbernitrat wurde das mitfallende AgBrO_3 durch Ammoniumcarbonat wieder gelöst und das AgBr gewogen. Das Filtrat enthielt das Arsen als Arsensäure.

Von 199,8 ccm Gas bei 19° und 756 mm Druck absorbierte eine Kaliumbromatlösung mit einer Spur Silber als Katalysator $10,79\% = 0,06858 \text{ g AsH}_3$. Gefundene Menge Brom: 0,0943 g. Auf HBr berechnet, ergibt sich: $\text{AsH}_3 : \text{HBr} = 1 : 1,34$ oder $= 3 : 4,02$, gemäß der Reaktionsgleichung:



In gleicher Weise reagierte eine angesäuerte Bromatlösung; dabei verlief die Reaktion schneller und bedurfte keines Katalysators.

Auch die Einwirkung von reinem Wasserstoff auf HBrO_3 und auf HClO_3 in neutraler und saurer Lösung wurde untersucht, die Volumenabnahme blieb jedoch während mehrtägigen Schüttelns unter $1,5\%$.

Natrium- oder Kaliumhypochlorit oder Chlorkalk absorbieren ebenfalls Arsenwasserstoff vollständig. Wir benutzten hierzu sowohl die käuflichen Hypochlorit- und Chlorkalklösungen, wie auch eine durch Sättigen einer 10% igen Natronlauge mit Chlor erhaltene. In letzterem Falle mußte das überschüssige Chlor, welches die Reaktion wesentlich anders beeinflußt, durch längeres Durchleiten von Luft wieder entfernt werden. Die Absorption betrug in einem Falle $12,13$; $12,17$; $12,15\%$ und bei einem andern Gase $11,85$ und $11,92\%$, während von letzterem durch neutrales Silbernitrat $11,80$ und $11,90\%$ absorbiert wurden.

Die Absorption war bei einer frischen käuflichen Hypochloritlösung mit 3% aktivem Chlor ebenso schnell oder noch schneller beendet als bei einer 5 — 10% igen Silbernitratlösung, bei älteren oder verdünnteren Lösungen dauerte sie wesentlich länger. In den käuflichen, kalkhaltigen Hypochloritlösungen entsteht dabei ein weißer Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren mit Silbernitrat die Arsensäurereaktion gibt. Dieser Niederschlag wirkt nicht störend auf die Ausführung der Analyse, da er sich schnell zu Boden setzt und nicht wie die Silberniederschläge von der wässrigen Lösung mit in die Kapillaren geführt wird.

Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Hypochlorite wird in ihren Einzelheiten, auch quantitativ, noch weiter verfolgt. Die bisher angestellten Versuche ergaben jedenfalls, daß die Hypochloritlösungen als Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff ganz besonders geeignet sind.

Verhalten gegen Chromsäure und Übermangansäure.

Nach Parson³¹⁾ soll Chromsäure weder in neutraler, noch in saurer Lösung einwirken, eine angesäuerte Permanganatlösung soll zu arseniger Säure, neutrales Kaliumpermanganat dagegen zu Arsensäure oxydieren.

An der Schüttelmaschine wirkte eine konz. Lösung von Kaliumchromat nur langsam und sehr unvollkommen auf Arsenwasserstoff ein. $199,9 \text{ ccm}$ Gas mit 12% AsH_3 hatten nach mehreren

Stunden erst um $8,96\%$ abgenommen; das Gas erwies sich noch als arsenhaltig. Eine längere Einwirkungsdauer ist unstatthaft, da auch reiner Wasserstoff von konz. Kaliumchromatlösung angegriffen wird. So wurden von $99,4 \text{ ccm H}_2$ in einer Stunde $2,62\%$ absorbiert.

Durch Bichromat wird zwar eine vollständige Absorption des Arsenwasserstoffs bewirkt, doch ist hier die Einwirkung noch langsamer als bei neutralem Chromat, da es nicht in gleicher Konzentration angewandt werden kann. 200 ccm des 12% igen Gases nahmen in 16 Stunden um $11,6\%$ ab, nachdem während der ersten $1\frac{1}{2}$ Stunden die Haupteinwirkung stattgefunden hatte, und das verbrauchte Kaliumbichromat durch neues ersetzt war. Die Zersetzung des Gases war eine vollständige, und in dem übrigbleibenden Gase ließ sich Arsen durch Silberlösung nicht mehr nachweisen.

Auch Bichromat und Schwefelsäure wirken nur langsam ein, so daß einige Stunden geschüttelt werden mußte, bevor die Reaktion beendet und von dem 12% igen Gase $11,73\%$ absorbiert waren.

Die Einwirkung des Chromsäuregemisches auf reinen Wasserstoff war nicht so groß wie diejenige des neutralen Chromates, es wurden vielmehr in 4 Stunden nur $0,9\%$ absorbiert.

Die Chromsäure wirkt also sowohl in neutraler wie in saurer Lösung auf Arsenwasserstoff, aber diese Einwirkung scheint doch nicht derart zu sein, daß sich eine quantitative Arsenbestimmung durch dieselbe ausführen ließe.

Ebenso ist auch Übermangansäure in neutraler oder saurer Lösung hierzu nicht brauchbar. Durch neutrale Lösung wurden von dem 12% igen Gasgemisch in etwa einer Stunde 12% absorbiert, ohne daß aber damit die Einwirkung beendet gewesen wäre; die Volumenabnahme wurde bis zu $15,55\%$ verfolgt.

Mit Permanganat und Schwefelsäure wurden von dem gleichen Gasgemische in $1\frac{1}{2}$ Stunden $12,7\%$ und nach einigen weiteren Stunden $18,3\%$ absorbiert. In beiden Fällen war also auch der Wasserstoff in Mitleidenschaft gezogen. Daß derselbe auch in Abwesenheit von Arsen durch Permanganat angegriffen wird, zeigte ein Versuch, bei welchem in kurzer Zeit von reinem Wasserstoff $4,53\%$ in saurer Lösung absorbiert wurden.

Das Arsen wird durch die Chromsäure und die Übermangansäure in neutraler bzw. alkalischer Lösung bis zur Arsensäure oxydiert. In saurer Lösung wirkt die Chromsäure ebenso, während bei der Übermangansäure ein Gemisch von Arsensäure und arseniger Säure entsteht.

Schluß.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß zur quantitativen Bestimmung von Arsenwasserstoff in einem Gasgemisch eine Wägung des abgeschiedenen Silbers nicht immer zuverlässige Resultate gibt, und die Ermittlung der in Lösung gegangenen arsenigen Säure mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Brauchbarere Resultate in bedeutend kürzerer Zeit erhält man durch Messen der Volumenabnahme beim Schütteln mit den Lösungen von Silbernitrat, Jod-Jodkalium, Jodsäure und Hypochlorit. Besonders das letztere und zwar in der Form, wie es

³¹⁾ l. c.

unter dem Namen „Eau de Javelle“ im Handel zu haben ist, dürfte sich seiner Billigkeit halber und wegen der äußerst schnellen Einwirkung in erster Linie als Absorptionsmittel empfehlen.

Zur qualitativen Prüfung eines Gases auf Arsenwasserstoff scheint uns eine ziemlich konz. ammoniakalische Silberlösung am geeignetsten zu sein, welche bei den geringsten Spuren von Arsenwasserstoff sogleich dunkel getrübt wird. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß z. B. Antimon-, Schwefel-, Phosphorwasserstoff ebenfalls Schwärzungen bzw. dunkle Fällungen hervorrufen. Tritt aber diese Reaktion nicht ein, so ist auch sicher kein Arsenwasserstoff zugegen.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt. Auch haben wir seit längerer Zeit über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Arsenwasserstoff Beobachtungen angestellt, deren Ergebnisse wir später mitzuteilen gedenken.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 18./1. 1906.)

Im Jahre 1894 hatte ich mit L w o f f eine Arbeit veröffentlicht (siehe diese Z. 1894, 348), in der u. a. auch die Bestimmung der salpetrigen Säure auf kolorimetrischem Wege behandelt war. Wir benutzten dabei die schon früher von mir modifizierte Reaktion von G r i e ß. Diese Abänderung beruht darauf, daß nicht nur, was schon I l o s v a y vorgeschlagen hatte, in essigsaurer Lösung gearbeitet wird, sondern daß beide Komponenten, die essigsaurer Lösung des α -Naphthylamins und die wässrige Lösung der Sulfanilsäure, schon vorher zusammengeworfen und in diesem Zustande aufbewahrt werden, wobei eine etwa auftretende Verunreinigung durch salpetrige Säure sich durch Rotwerden des „Reagens“ von selbst verrät. Die Ausarbeitung und Kontrolle der Benutzung dieses Reagens wurde von uns damals in erster Linie für die Bestimmung sehr kleiner, durch die Permanganatmethode nicht mehr sicher bestimmbarer Mengen von salpetriger Säure (Nitrosylschwefelsäure) in S c h w e f e l s ä u r e durchgeführt, doch wurde allerdings auch die Anwendung zur Wasseranalyse mit angeführt.

Beide Anwendungen finden sich in den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“, 5. Aufl., Band I, beschrieben. Auf S. 380 ff. ist die Beschreibung der Bestimmung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, auf S. 795 auch für Wasser ausführlich gegeben. Es scheint, daß diese Methode sich in ziemlich weiten Kreisen, namentlich eben auch für Wasseranalyse, eingeführt hat, so daß man häufig der Kürze wegen obige Mischung als das „Reagens von L u n g e“ bezeichnet, was mir selbst gar nicht bekannt war. Ich wurde nun soeben durch eine freundliche Mitteilung des Herrn Apotheker O. H a a s t r u p in Ahrensboeck darauf aufmerksam gemacht, daß die erwähnte Methode in der neuesten Auflage von H a g e r s Handbuch der pharmaz. Praxis (1905) 334 abgedruckt und daraus

auch in den A h r e n s s c h e n pharmazeutischen Kalender für 1905, 245 übergegangen ist, daß sie aber bei Befolgung der dort gegebenen Vorschriften öfters versagt, wenn man nicht dem zu prüfenden Wasser etwas Schwefelsäure zusetzt.

Diese Beobachtung ist ganz richtig, aber der Fehler liegt nicht an mir, sondern daran, daß in den eben angeführten Quellen die Vorschrift zur Prüfung von Schwefelsäure mit derjenigen zur Prüfung von W a s s e r verwechselt worden ist. Bei der ersteren, sowie auch bei der Verwendung der behufs der Haltbarkeit ebenfalls mit Schwefelsäure hergestellten Normallösung wird vorgeschrieben, eine große Menge (5 g) Natriumacetat zuzusetzen. Dies geschieht, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, deren großer Überschuß die Reaktion verhindert. Wenn man aber W a s s e r prüfen will, so muß man das „Reagens“ diesem direkt zusetzen, ohne Zusatz von Natriumacetat, was ja auch auf S. 795 der „Untersuchungsmethoden“ richtigerweise gar nicht erwähnt ist. Natürlich muß auch bei der Wasseranalyse die stark schwefelsaure N o r m a l l ö s u n g diesen Zusatz von Natriumacetat erhalten, nicht aber das zu prüfende Wasser selbst.

Wenn man nun, in mißverständlicher Ausführung der Reaktion in der für Prüfung von S c h w e f e l s ä u r e gegebenen Form, auch dem W a s s e r ganz große Menge von Natriumacetat zufügt, so wird die durch das Reagens hinzukommende geringe Menge von freier Essigsäure durch das Natriumacetat in ihrer Ionisation so stark zurückgedrängt, daß nur ganz wenig Wasserstoffionen zurückbleiben, nicht genug um die „Kuppelung“ und Bildung des roten Azofarbstoffes herbeizuführen. Dies änderte sich natürlich, als Herr H a a s t r u p etwas Schwefelsäure zufügte, denen es wird nun so viel Essigsäure frei, daß die Kuppelung erfolgen kann.

Das einfachste ist natürlich, die bei H a g e r usw. gegebene Anweisung zur Prüfung des Wassers dadurch zu berichtigen, daß man der Worte: „fügt 5 g kristall. reines Natriumacetat“ da wegläßt, wo von dem zu prüfenden W a s s e r (40 ccm auf 1 ccm des Reagens) die Rede ist. Dann braucht man nicht nur keine Schwefelsäure hinzuzusetzen, sondern soll dies gar nicht tun. Dagegen bleibt der Zusatz von Natriumacetat für die mit bekannten Mengen von (schwefelsaurer!) Normallösung zu beschickenden Kontrollzylinder bestehen.

Ich möchte diejenigen, welche sich meines Reagens auf salpetrige Säure bedienen wollen, ersuchen, diese Anweisung zu beachten; dann werden sich keine Schwierigkeiten dabei einstellen.

Aus dem Dresdener Säuglingsheim.

Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen.

Von Dr. med. ENGEL,

Assistenzarzt am Säuglingsheim zu Dresden
(Prof. Schloßmann).

(Eingeg. 9./12. 1905.)

Durch Reichsgesetz wurde im Jahre 1894 bestimmt, daß die Margarine einen Zusatz von 10% Sesamöl erhalten müsse, um eine leichte und sichere