

Über die Darstellung arsenfreier Chemikalien.

Von GEORG LOCKEMANN.

Aus der chemischen Abteilung des Instituts „Robert Koch“, Berlin.

(Eingeg. 12.6. 1922.)

Ein jeder, der sich mit der Aufgabe beschäftigt hat, etwa bei physiologisch-chemischen Untersuchungen, sehr kleine Mengen (Bruchteile eines Milligramms) Arsen nachzuweisen, wird die Schwierigkeit sehr unangenehm empfunden haben, die für die Untersuchung erforderlichen Chemikalien in völlig arsenfreiem Zustande zu gewinnen. Wenn auch die im Handel erhältlichen, mit der Aufschrift „garantiert arsenfrei“ bezeichneten Chemikalien für viele Zwecke, z. B. für forensisch-toxikologische Analysen, vollständig ausreichen mögen, so müssen sie doch versagen, wenn das Untersuchungsgebiet ungefähr dort anfängt, wo es in der toxikologischen Analyse aufhört. Es sei hier nur an das Problem des „normalen Arsens“ erinnert, das von den verschiedensten Seiten mit ebenso verschiedenen Ergebnissen bearbeitet worden ist.

Es kommt also, mit anderen Worten, auf die Größenordnung an, in der man mit dem Arsen zu tun hat. Je kleiner die Gesamtmenge ist, um die es sich bei der Untersuchung handelt, um so genauer muß das Nachweisverfahren, und um so reiner müssen die verwendeten Chemikalien sein. Strenggenommen bleibt der Begriff „arsenfrei“ — im Gegensatz z. B. zu keimfrei — immer relativ. Er sagt nicht, daß die chemische Verbindung oder der Gegenstand wirklich im wahrsten Sinne des Wortes frei von Arsen ist, sondern nur so viel, daß mit dem für diese Untersuchung in Betracht kommenden Verfahren kein Arsen darin mehr nachgewiesen werden kann.

Da ich mich selbst wiederholt mit der Aufgabe beschäftigt habe, völlig arsenfreie Chemikalien zum Zwecke sehr genauer Untersuchungen, besonders organischer Stoffe, auf kleinste Spuren Arsen zu gewinnen, so möchte ich meine Erfahrungen im Zusammenhange kurz mitteilen. Ich will hier die Reinigung folgender drei Gruppen von Chemikalien besprechen: I. Neutralsalze, Laugen und Ammoniak, II. Säuren, III. Wasserstoffgas.

I. Neutralsalze, Laugen und Ammoniak.

Die Verwendung von Schwefelwasserstoff ist aus verschiedenen Gründen unmöglich. Einerseits ist es bisher nicht gelungen, ein völlig arsenfreies Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln oder das entwickelte von seinem Arsengehalt zu befreien, andererseits würden die letzten Spuren Arsen aus den Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig, aus Laugen und Ammoniaklösungen überhaupt nicht abgeschieden werden. Ich habe deshalb bei meinen früheren Versuchen über den Nachweis kleinster Arsenmengen¹⁾ die absorbierende Kraft des in der Hitze gefällten Aluminiumhydroxyds benutzt, später dann auf Grund eingehender vergleichender Adsorptionsversuche mit M. Paucke²⁾ und mit F. Lucius³⁾ dem in der Kälte gefällten Eisenhydroxyd den Vorzug gegeben, da sich herausstellte, daß dieses, besonders wenn es mit der äquivalenten Menge Ammoniak unter Eiskühlung ausgeschieden wird, bedeutend wirksamer ist. Unabhängig von mir hatte W. Biltz⁴⁾ die Wirkung des fertig ausgefällten Eisenhydroxyds auf arsenige Säure genauer untersucht und festgestellt, daß die von R. Bunsen und Berthold⁵⁾ entdeckte Reaktion nicht auf chemischer Umsetzung beruht, sondern durch eine „Zustandsaffinität“ bedingt wird, also als Adsorptionsvorgang aufzufassen ist.

Wenn auch die Eisensalze selbst nicht ohne weiteres arsenfrei zu erhalten sind, so lassen sie sich doch verhältnismäßig leicht durch mehrmaliges Umkristallisieren reinigen. Wie sich bei genauer Untersuchung ergab, wirkt ein Überschuß von Ammoniak bei der Eisenhydroxydfällung auf die adsorbierende Kraft schädigend. Es ist daher notwendig, für die Arsenabscheidung Eisen- und Ammoniaklösungen von ganz bestimmtem Gehalt zu verwenden.

1. Herstellung der erforderlichen Lösungen.

a) Eisenlösung. Zur Herstellung der Eisenlösung benutzt man den Eisenammoniakalaun ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 482,2$), den man zunächst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser reinigt. Da für den vorliegenden Zweck das Eisen nicht nach chemisch-stöchiometrischen Verhältnissen reagiert, so stellt man sich zweckmäßig eine Lösung her, die im Liter so viel Eisen enthält, als 50 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entspricht, indem man 225 g des gereinigten Salzes mit destilliertem Wasser zu einem Liter löst. Diese Lösung ist 1,404

normal; 1 ccm entspricht 50 mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 10 ccm entsprechen 0,50 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Zur Prüfung der Lösung auf Reinheit bringt man 20 ccm unter Zusatz der gleichen Menge 20%iger Schwefelsäure nach und nach in den Marshschen Apparat. Sollte sich noch ein geringer Arsenspiegel ergeben, so müßte der Eisenaalaun durch weiteres Umkristallisieren gereinigt werden.

b) Ammoniaklösung. Von einer 10%igen Ammoniaklösung werden 240 ccm mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt, so daß die Lösung 2,4% NH_3 enthält, oder 1,408 normal ist. Zur Gehaltsprüfung titriert man mit einer Normallösung unter Verwendung von Lackmus oder Methylorange als Indikator. Wenn 10 ccm der Ammoniaklösung 14,0 bis 14,5 ccm Normalsäure verbrauchen, so ist die Ammoniaklösung richtig eingestellt. Entscheidend hierfür ist, daß sie der Eisenlösung völlig äquivalent ist oder sie nur wenig an Stärke übertrifft.

Falls sich die Ammoniaklösung in den für die jeweiligen Untersuchungen erforderlichen Mengen nicht als arsenfrei erweist (Prüfung einer mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampften Probe im Marshschen Apparat), so wird sie noch mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd behandelt. 100 ccm Eisenlösung werden bei Zimmertemperatur mit 100 ccm Ammoniaklösung unter Umrühren versetzt, das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wird auf einem Faltenfilter gesammelt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Von dem ausgebreiteten Faltenfilter wird das Eisenhydroxyd in die in einer Literflasche befindliche Ammoniaklösung gebracht, diese wird damit längere Zeit heftig geschüttelt, und dann wird nach dem Absetzen eine Probe erneut im Marshschen Apparat auf Arsen untersucht. Der Ammoniakgehalt wird noch einmal durch Titration geprüft und nötigenfalls richtiggestellt.

2. Behandlung der wässrigen Lösungen mit Eisenhydroxyd.

Mit Hilfe der Eisen- und der Ammoniaklösung lassen sich nun alle neutral reagierenden, wasserlöslichen Verbindungen von ihrem Arsengehalt befreien, soweit sie selbst nicht mit Eisen oder Ammoniak reagieren. Es sind hierfür z. B. die Halogenide und Nitrate der Alkalien, einschließlich Ammonium, und Erdalkalien geeignet. Von diesen kommen für die Darstellung arsenfreier Säuren und für die Zerstörung organischer Stoffe vor allem Natriumchlorid, Natrium- und Kaliumnitrat in Betracht. Zur Reinigung dieser Salze verfährt man nun folgendermaßen:

Man stellt sich eine wässrige Lösung (etwa 1 Liter) her, die bei 0° nicht ganz gesättigt ist, kühlt sie in einem Becherglase mit Eis und fügt 10 ccm der Eisenlösung hinzu. Nach gehörigem Umrühren versetzt man zunächst mit nur 3 ccm Ammoniak, rührt wieder um und läßt etwa 15 Minuten stehen. Dann wird durch weiteren Zusatz von 7 ccm Ammoniaklösung unter Umrühren das Eisenhydroxyd vollständig ausgefällt und nach viertelstündigem Stehen durch ein Faltenfilter abfiltriert. Durch diesen getrennten Zusatz von einem Drittel und zwei Drittel der dem Eisen äquivalenten Menge Ammoniak wird eine größere Adsorptionswirkung erzielt, als wenn die Gesamtmenge auf einmal hinzugefügt würde. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Arsen von dem bei dem Teilzusatz des Ammoniaks zunächst entstehenden Hydrosol des basischen Eisensalzes bei dessen gleichmäßiger Verteilung durch die ganze Lösung besser adsorbiert wird, als wenn durch schnellen Zusatz der gesamten Ammoniakmenge das Eisenhydroxyd auf einmal als Gel zur Abscheidung kommt. A. Lottermoser⁶⁾ hat bereits früher nachgewiesen, daß auch das kolloid gelöste Eisenhydroxyd dem allgemeinen Adsorptionsgesetz entsprechend Elektrolyte (er untersuchte Ammoniumchlorid) aus der Lösung adsorbiert.

Aus den früheren Versuchen ergibt sich, daß durch die aus 10 ccm Eisenlösung gefällte Menge von 0,5 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in einem Liter wässriger Lösung bei den verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Arsen vollständig adsorbiert werden: bei 0° etwa 40 mg, bei 20° etwa 30 mg bei 40° etwa 15 mg, bei 80° etwa 9 mg Arsen. Hieraus geht deutlich hervor, wie sehr die adsorbierende Wirkung von der Temperatur abhängig ist, und welchen Vorteil man erzielt, wenn man die Fällung des Eisenhydroxyds unter Eiskühlung vornimmt. Man würde natürlich bei den nicht gar zu sehr mit Arsen verunreinigten Salzen auch mit weniger, z. B. 6 oder 3 ccm Eisen- und 2 + 4 oder 1 + 2 ccm Ammoniaklösung auskommen können, wenn auch durch die Anwesenheit der großen Salzmenge die Adsorptionswirkung bis zu einem gewissen Grade nachteilig beeinflusst wird.

Will man sich überzeugen, ob aus den Salzlösungen tatsächlich Arsen abgeschieden ist und wieviel etwa, so wäscht man den Eisenhydroxydniederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser einige Male nach (bei Fällungen aus Nitratlösungen so lange, bis ein Tropfen des ablaufenden Wassers mit Diphenylaminschwefelsäure keine Blaufärbung mehr gibt), löst den Niederschlag in der erforderlichen Menge heißer 4n-Schwefelsäure und bringt die Lösung in den Marshschen

⁶⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 808 [1911].¹⁾ Zeitschr. f. angewandte Chemie 18, 416 [1905].²⁾ M. Paucke, Dissertation, Leipzig 1908. G. Lockemann u. M. Paucke, Kolloidzeitschr. 8, 273 [1911].³⁾ G. Lockemann u. F. Lucius, Zeitschr. f. physikal. Chemie 83, 735 [1913].⁴⁾ W. Biltz, Berichte d. d. chem. Ges. 37, 3138 [1904].⁵⁾ Bunsen u. Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, Göttingen 1834.

Apparat. Durch eine zweite, mit 3 ccm Eisen- und 1 + 2 ccm Ammoniaklösung in der gleichen Weise ausgeführte Fällung und deren Prüfung im Marshschen Apparat kann man feststellen, ob die Salzlösung durch die erste Fällung tatsächlich völlig von Arsen befreit worden ist.

Die auf diese Weise behandelten Salzlösungen enthalten natürlich nach Abfiltrieren des Eisenniederschlags die entsprechenden Mengen Ammoniumsulfat, das aber nicht weiter störend wirkt. Durch Einengen der Lösung und Auskristallisieren können die Salze in festem Zustande zurückgewonnen werden.

Man kann die Beimischung des Ammoniumsulfats zu den zu reinigenden Salzen auch ganz vermeiden, wenn man die Salzlösungen mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenhydroxyd behandelt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Adsorptionswirkung des fertigen Hydroxyds erheblich geringer ist als die des in der Lösung sich abscheidenden, und deshalb bedeutend größere Mengen angewendet werden müssen. Man nimmt zweckmäßig auf 1 l Salzlösung 10 bis 25 g Eisenhydroxyd, d. h. die Menge, die man bei der Fällung von 200 bis 500 ccm der angegebenen Eisenlösung mit der gleichen Menge Ammoniaklösung erhält. Man kann sich diese Hydroxydfällung natürlich auch darstellen, ohne die abgewogene Menge Eisenammoniakalaun genau auf eine bestimmte Raummengung zu lösen; doch ist es notwendig, genau die stöchiometrische Menge Ammoniak zur Fällung des Hydroxyds zu verwenden, da bei einem Überschuß erhebliche Mengen Ammoniak von dem Eisenhydroxyd festgehalten werden und dadurch die absorbierende Wirkung aus den Arsen vermindert wird.

Das frisch gefällte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Eisenhydroxyd trägt man unter Umrühren, am besten mit einem mechanischen Rührwerke, in die in einem Becherglase befindliche Salzlösung ein, und unter ständig fortgesetztem Rühren läßt man es eine Stunde einwirken. Wenn sich das Hydroxyd dann zu Boden gesetzt hat, gießt man die Lösung durch ein Faltenfilter ab.

Auf diese Weise lassen sich auch alkalisch reagierende Flüssigkeiten, wie Ammoniak (s. oben), Alkalilaugen und Lösungen basischer Salze von Arsen befreien. Allerdings wird hierbei die Wirkung des Eisenhydroxyds dadurch herabgesetzt, daß die Alkalien selbst ziemlich stark adsorbiert werden.

II. Säuren.

Für die Reinigung von Arsen kommen vor allem Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in Betracht. Von diesen ist die Schwefelsäure die Hauptquelle für den Arsengehalt der übrigen, da sie sozusagen als die Mutter der anderen Säuren das aus den natürlichen Rohstoffen mit übernommene Arsen weitervererbt. Wenn es also gelingt, die Schwefelsäure von ihrem natürlichen Arsengehalt zu befreien, so wird dadurch zugleich die Hauptquelle für die Arsenverunreinigung der anderen Säuren verstopft. Wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, lassen sich die für die Gewinnung von Salz- und Salpetersäure erforderlichen Salze in einfacher Weise auch von ihrem ursprünglichen, geringen Arsengehalt befreien. Somit wird die große Schwierigkeit, die bereits fertigen Säuren nachträglich zu reinigen, die sehr viel verschiedene Vorschläge hervorgerufen hat, völlig vermieden und der Schaden mit der Wurzel ausgerottet, wenn man von vornherein völlig arsenfreie Ausgangsstoffe verwendet.

1. Schwefelsäure.

Über die Reinigung der Schwefelsäure von Arsen finden sich im Chemischen Zentralblatt seit 1897 folgende Angaben: Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron⁷⁾ hat sich durch die Patente Nr. 194864 (1906) und Nr. 195578 (1907) ein Verfahren schützen lassen, das auf der Anwendung von Benzol, dessen Derivaten, besonders Dichlorbenzol, oder von Chlorderivaten der reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, beruht. Durch Waschen mit Wasser läßt sich das Arsen aus den organischen Lösungsmitteln wieder entfernen. G. Bressanin⁸⁾ versetzt Schwefelsäure von 50° Bé in der Kälte mit 30%iger Jodwasserstofflösung (10 ccm auf 1 l) und saugt nach 12 stündigem Stehen die Säure durch Asbest-Glaswolle ab. Durch Erhitzen der Säure in Jenenser Glasgefäßen wird das ausgeschiedene Jod wieder ausgetrieben. T. S. Moore⁹⁾ stellt fest, daß Schwefelsäure auch von mehr als 64%, bis zu 95%, durch Schwefelwasserstoff unmittelbar von Arsen befreit werden kann. Solange noch überschüssiger Schwefelwasserstoff in der Säure vorhanden ist, nimmt diese von dem abgeschiedenen Arsensulfür nichts wieder auf, wohl aber wenn der Schwefelwasserstoff durch Reduktion der Säure zerstört ist. K. Scheringa¹⁰⁾ erhitzt arsenhaltige Schwefelsäure einige Zeit mit Sulfid und schaltet sie nach Verdünnung in den elektrischen Stromkreis eines Marshschen Apparates. Nach einigen Tagen soll sie für genaueste Untersuchungen brauchbar sein. In den verschiedenen Schwefelsäurefabriken werden vielleicht noch andere Verfahren im Gebrauch sein. Aber bei alledem ist es bisher nicht möglich, eine Schwefelsäure im Handel zu erhalten, die den höchsten Anforderungen auf Arsenfreiheit entspricht.

⁷⁾ Chem. Centralbl. 1908, I, 909, 1218.

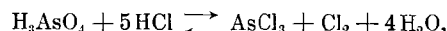
⁸⁾ G. Bressanin, Gazz. chim. ital. 42, I, 456 [1912].

⁹⁾ T. S. Moore, Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 399 [1920].

¹⁰⁾ K. Scheringa, Pharm. Weekblad 57, 420 [1920].

Das von Emil Fischer¹¹⁾ angegebene und von M. Rohmer¹²⁾ später etwas abgeänderte Destillierverfahren zur Scheidung des Arsens als Chlorür, legt den Gedanken nahe, auch hier die große Flüchtigkeit der Chlorverbindung zu benutzen, um die letzten Spuren Arsen aus der Schwefelsäure auszutreiben. Rohmer setzt der stark salzsauren Lösung des arsenhaltigen Salzgemisches ein wenig Bromwasserstoff hinzu (1 g HBr auf etwa 150 ccm) und destilliert, dann in einem lebhaften Strome von Chlorwasserstoff unter dauernder Zuleitung von wenig Schwefeldioxydgas ab. Auf diese Weise wird auch fünfwertiges Arsen reduziert und binnen kurzem vollständig als Arsenchlorür übergetrieben. Die kleine Menge Bromwasserstoff soll katalytisch beschleunigend auf die Reaktion wirken, vielleicht unter intermediärer Bildung von Arsenpentabromid.

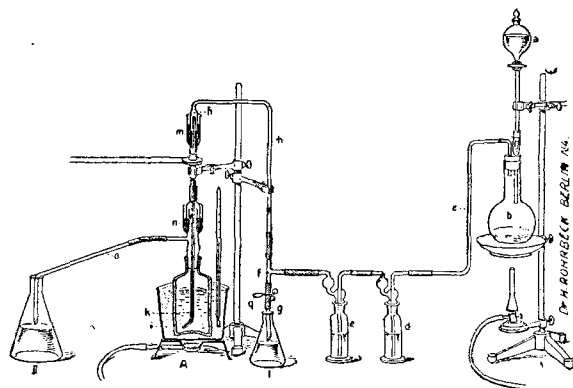
Da Arsensäure auf Chlorwasserstoff selbst schon oxydierend wirkt, indem teilweise eine Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung:



so ist ohne weiteres anzunehmen, daß dem Massenwirkungsgesetz entsprechend durch dauernde Zufuhr von Chlorwasserstoff und gleichzeitige Entfernung der Reaktionsprodukte Arsenchlorür, Chlor und Wasser durch Erhitzen der Vorgang schließlich vollständig im Sinne der Gleichung von links nach rechts verlaufen muß. Das bedeutet mit anderen Worten, daß man durch längeres Einleiten von Chlorwasserstoff in konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze alles Arsen wird austreiben können. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie die unter meiner Leitung von M. Paucke¹³⁾ vor Jahren bereits ausgeführten Versuche zeigten. Um zu völlig arsenfreier Schwefelsäure zu gelangen, mußten allerdings erhebliche Mengen Chlorwasserstoff mehrere Stunden hindurchgeleitet werden.

In neueren Versuchen konnte ich jetzt feststellen, daß der Vorgang in Anwesenheit von wenig Bromwasserstoff, der Angabe von Rohmer entsprechend, tatsächlich viel schneller verläuft, so daß sich in verhältnismäßig kurzer Zeit die Schwefelsäure vollständig reinigen läßt. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man Chlorwasserstoffgas mit etwas Bromwasserstoff gemischt in die erhitzte Schwefelsäure leitet und das Gas durch gleichzeitiges Umrühren möglichst mit allen Teilen der Säure in Berührung bringt. Dazu benutzt man die in der Figur wiedergegebene Apparatzusammenstellung.

In die Porzellanflasche k von etwa 1 l Inhalt wird die zu reinigende Schwefelsäure (etwa 600 ccm) gebracht. Die Flasche wird in einen gußeisernen Topf i, dessen Boden mit einer Sandschicht bedeckt



ist, gestellt, und der Zwischenraum zwischen Flasche und Topfwandung ganz mit Sand ausgefüllt. Das Ganze steht auf einem Brenner mit großer Flamme. In den Hals der Porzellanflasche ist der untere, etwas konische Teil eines Quecksilberdrehverschlusses n eingeschliffen, der außerdem ein seitliches Ansatzrohr trägt. Der obere Teil des Quecksilberdrehverschlusses n umfaßt ein dickwandiges, enges Rohr, das mit seinem unteren, seitlich gebogenen Ende in die Schwefelsäure taucht und oben eine Schnurscheibe und den unteren Teil des zweiten Quecksilber-Drehverschlusses m trägt. Mit einem kurzen Rohrstücke, das als Lager dient, wird das Ganze in einer Klemmschraube gehalten. Die obere Öffnung des dickwandigen Rohres wird von dem erweiterten Ende des Zuleitungsrohres h glockenförmig umfaßt. Passende Mengen Quecksilber in m und n bewirken einen gasdichten Abschluß des Innenraumes während der Drehungen gegenüber der umgebenden Luft. Die Schnurscheibe wird durch eine Wasserturbine oder einen kleinen Elektromotor in Bewegung gesetzt.

Zur Entwicklung der Halogenwasserstoffe benutzt man ein auf folgende Weise hergestelltes Salzgemisch: 3 g Kaliumbromid werden in 10 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird tropfenweise unter Umrühren in einer Porzellanschale zu 50 g Natriumchlorid hinzugesetzt, so daß die ganze Salzmasse gleichmäßig durchfeuchtet wird. Nachdem

¹¹⁾ E. Fischer, Lieb. Annal. 208, 182 [1881].

¹²⁾ M. Rohmer, Berichte d. d. chem. Ges. 34, 33 [1901].

¹³⁾ M. Paucke, Dissertation. Leipzig 1908.

dann das feuchte Salzgemisch in den Kolben b gebracht ist, wird der Tropftrichter a mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt, wobei zunächst das Ablaufrohr vollständig mit der Säure zu füllen ist, und das Ganze, wie in der Figur angegeben, zusammengesetzt.

Wenn das Thermometer des Sandbades i eine Temperatur von ungefähr 150° zeigt, wird die Drehvorrichtung in Gang gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes von a die Schwefelsäure tropfenweise (alle 1 bis 2 Sekunden ein Tropfen) zu dem Salzgemisch hinzugelassen. Die schon ohne äußere Erwärmung sich entwickelnden Halogenwasserstoffe werden durch etwas konzentrierte Salzsäure (statt der zwei Waschflaschen d und e in der Figur genügt eine) und nach Verschluss des Quetschhahnes q durch das T-Rohr f, das Zuleitungsrohr h und das dickwandige Drehrohr in die erhitzte Schwefelsäure geleitet. Sie entweichen unter Mitführung des Arsens durch das Ableitungsrohr o in die Vorlage II, wo sie von Wasser aufgenommen werden. Durch Öffnen des Quetschhahnes q kann man die Durchleitung der Halogenwasserstoffe durch die Schwefelsäure unterbrechen und ihnen durch das Rohr g Austritt nach unten in den mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben I verschaffen.

Will man die Menge des als Chlorür aus der Schwefelsäure ausgetriebenen Arsens bestimmen, so schaltet man an Stelle des Rohres o einen Kühler ein, dessen anderes Ende mit einem Vorstoß in eine mit Wasser gefüllte und mit Eis gekühlte Vorlage reicht. Je nach den Mengenverhältnissen wird man das Arsen in der wässrigen Lösung dann unmittelbar als Sulfür fällen und als solches wägen, oder man wird die salzsaure Lösung durch Titration mit Natronlauge neutralisieren und geringe Arsenmengen durch Adsorption mit Eisenhydroxyd abscheiden und im Marshschen Apparat bestimmen.

Wenn alle Schwefelsäure aus dem Hahntrichter a zu dem Salzgemisch hinzuge tropft und der Hahn wieder geschlossen ist, erhitzt man den Inhalt des Kolbens b mit kleiner Flamme, um noch den letzten Rest der Halogenwasserstoffe zu entwickeln. Zum Schluß vertreibt man (vom T-Rohr f aus) durch einen Gasstrom von Luft oder Kohlendioxyd die in der Schwefelsäure noch zurückgehaltenen Halogenwasserstoffe und läßt unter fortwährender Rührung erkalten.

Für einen solchen Versuch mit den hier angegebenen Mengen sind ungefähr folgende Zeiten erforderlich: Vom Anzünden der Flamme unter dem Sandbade i bis zum Steigen der Temperatur auf 150° drei Viertelstunden. Das Rührwerk wird in Gang gesetzt und die Halogenwasserstoffentwicklung durch Zutropfenlassen der Schwefelsäure aus dem Hahntrichter a begonnen. Nach weiteren drei Viertelstunden ist alle Schwefelsäure zu dem Salzgemisch hinzugelassen, der Tropftrichterhahn wird geschlossen und eine kleine Flamme unter dem Kolben b entzündet, die eine halbe Stunde lang brennt. Dann ist aller Halogenwasserstoff entwickelt, und es wird noch eine halbe Stunde lang, ohne Unterbrechung des Rührwerkes, Kohlendioxyd oder Luft hindurchgeleitet, während die Flamme unter dem Sandbade gelöscht wird. Die Sandbadtemperatur war langsam bis über 200° (220–250°) gestiegen; die Temperatur der Schwefelsäure in der Porzellanflasche bleibt natürlich, besonders zu Anfang, mehr oder weniger zurück, steigt aber, wie besondere Versuche zeigten, zum Schluß auch über 200°. Der ganze Vorgang vom Anzünden der Flamme unter dem Sandbade bis zum Abstellen des Rührwerkes dauert also ($\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$) etwa 2½ Stunden.

Aus 600 ccm käuflicher Schwefelsäure konnten auf diese Weise ungefähr 0,2 mg = 200 mmg Arsen ausgetrieben werden, ein Ergebnis, das mit der Prüfung derselben Schwefelsäure im Marshschen Apparate übereinstimmt: 15 ccm mit 85 ccm Wasser verdünnt, gaben einen Spiegel von 5 mmg Arsen; die gleiche Menge Säure nach der Behandlung erwies sich dagegen als arsenfrei. Andererseits wurden auch die einer bereits gereinigten Säure zugesetzten 200 mmg Arsen annähernd vollständig wieder im Destillat nachgewiesen.

Allerdings kann man die Schwefelsäure, wie sie nach Schluß des Reinigungsverfahrens aus der Porzellanflasche ausgegossen wird, noch nicht ohne weiteres als für alle Zwecke brauchbar betrachten. Sie enthält geringe Mengen schweflige Säure, die durch die reduzierende Wirkung des Bromwasserstoffs entstanden ist und sich durch den Gasstrom nicht so leicht wieder entfernen läßt. Gerade für die Verwendung der Schwefelsäure im Marshschen Apparate würde der geringe Gehalt an schwefliger Säure sehr störend wirken, da sich dann im Glühröhr an der Stelle des Arsenspiegels ein gelber Beschlag von Schwefel absetzt, der genaue Arsenuntersuchungen unmöglich macht. Von diesem störenden Bestandteil läßt sich die Schwefelsäure jedoch leicht befreien. Nach Zusatz von einigen Kristallen Kaliumpermanganat wird die Schwefelsäure in einem Kolben oder in einer Retorte aus Jenenser Glas zum Sieden erhitzt und unter Verwerfung des Vorlaufs abdestilliert. Hierbei bedient man sich zweckmäßig des Drehbrenners¹⁴⁾. Man gewinnt auf die Weise eine klare Schwefelsäure, die sich beim Vermischen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch jegliches Ausbleiben einer Entfärbung von allen reduzierenden Beimengungen frei erweist und als völlig rein zu bezeichnen ist.

2. Salpetersäure.

Für die Reinigung der Salpetersäure oder die Darstellung völlig arsenfreier Salpetersäure sind in der chemischen Literatur keine

besonderen Angaben zu finden. Mit Hilfe der auf die soeben beschriebene Weise von Arsen befreiten Schwefelsäure läßt sich nun aus dem in wässriger Lösung mit Eisenhydroxyd behandelten und durch Auskristallisieren gewonnenen reinen Kaliumnitrat auf einfache Weise arsenfreie Salpetersäure gewinnen.

Man benutzt am besten eine Porzellanretorte¹⁵⁾, da die meisten Glassorten etwas arsenhaltig sind und, besonders in der Hitze, immer etwas Arsen an die Säure abgeben. Man verfäht in bekannter Weise, indem man zur Gewinnung der farblosen, konzentrierten Salpetersäure ungefähr gleiche Gewichtsmengen Kaliumnitrat und konzentrierte Schwefelsäure, zur Gewinnung der rauchenden Salpetersäure die doppelte Menge Kaliumnitrat anwendet und die übergehende Säure in der mit Eis gekühlten Porzellanvorlage auffängt.

Die auf diese Weise gewonnenen arsenfreien Säuren müssen in Porzellanflaschen¹⁶⁾ aufbewahrt werden, da sie in Glasgefäßen allmählich wieder Arsen aufnehmen würden. Zum Schutz gegen Staub stülpt man über den Flaschenstöpsel ein passendes kleines Becherglas.

3. Salzsäure.

In der Technik sind verschiedene Verfahren zur Darstellung sogenannter arsenfreier Salzsäure im Gebrauch, die zwar eine mehr oder weniger weitgehende Reinigung gestatten, aber niemals völlig arsenfreie Säure liefern, wie die genaue Prüfung, auch der reinsten Handelspräparate zeigt. Es dürfte sich daher erübrigen, auf diese Verfahren näher einzugehen.

Für die Laboratoriumspraxis sind von verschiedenen Seiten Reinigungsverfahren vorgeschlagen, die entweder auf der Reduktion und Abscheidung des Arsens oder auf der Fällung des zur Säure oxydierten Arsens als Magnesiumammoniumsalze beruhen.

Zur Reduktion des Arsens benutzen L. T. Thorne und E. H. Jeffers¹⁷⁾, A. R. Ling und Th. Rendle¹⁸⁾, sowie A. Coignard¹⁹⁾ metallisches Kupfer, das sie entweder als Drahtgewebe oder als blankes Blech bei erhöhter Temperatur mehrere Stunden lang unter wiederholter Erneuerung in der Salzsäure von der Dichte 1.1 (20% HCl) wirken lassen, um die Säure schließlich, ebenfalls bei Gegenwart von frischem Kupfermetall, abzudestillieren. Dabei weichen die genannten Forscher in Einzelheiten des Verfahrens etwas voneinander ab. J. Lamquet und H. Thielens²⁰⁾ verwenden als Reduktionsmittel unterphosphorige Säure oder deren Salze.

Durch Oxydation zu Arsensäure mit Hilfe von Brom und Fällung als Magnesiumammoniumsalz entfernt W. H. Bloemendahl²¹⁾ das Arsen zunächst in einer gesättigten Natriumchloridlösung, und aus dieser entwickelt er mit arsenfreier Schwefelsäure dann die reine Salzsäure. Selbstverständlich kann hierbei der Arsengehalt nicht unter den der Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats in der Salzlösung entsprechenden Wert herabgedrückt werden.

Nach meinem Verfahren bewerkstelligt man die Darstellung arsenfreier Salzsäure in der Weise, daß man die durch Behandlung mit Chlorwasserstoff (der zunächst nicht völlig arsenfrei zu sein braucht, da sich ein geringer Arsengehalt mit verflüchtigt) gereinigte Schwefelsäure auf das durch Eisenhydroxyd in wässriger Lösung gereinigte und durch Auskristallisieren wieder in festem Zustande gewonnene Natriumchlorid einwirken läßt. Da hierbei keine starke Erhitzung nötig ist und die Entwicklung schnell vonstatten geht, kann man Retorten oder Kolben (z. B. Kjeldahlkolben) aus Jenenser Glas benutzen. Besser sind natürlich auch hier Porzellangefäße. Die Aufbewahrung der reinen Salzsäure geschieht ebenfalls am besten in Porzellanflaschen.

III. Wasserstoffgas.

Die Gewinnung völlig arsenfreien Wasserstoffs kommt vor allem bei dem Arbeiten mit dem Marshschen Apparate in Betracht. Wenn man die auf oben beschriebene Weise gereinigten Säuren (20% ige Schwefelsäure oder 15% ige Salzsäure) und reines Zink verwendet, so wird man ohne weiteres auch reines Wasserstoffgas entwickeln. Da es aber bei größeren Untersuchungen unter Benutzung mehrerer Apparate gleichzeitig empfehlenswert ist, die Luft zunächst durch Einleiten von Wasserstoffgas aus dem Apparate zu verdrängen, so wird man in solchen Fällen dafür Sorge tragen müssen, aus dem Kippischen Apparate ebenfalls arsenfreien Wasserstoff in größeren Mengen entwickeln zu können. Das ist aber, auch unter Verwendung der „garantiert arsenfreien Salzsäure“, wie schon erwähnt, nicht ohne weiteres möglich.

¹⁵⁾ Solche Porzellanretorten mit eingeschliffener Vorlage sind in der Staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin zu haben.

¹⁶⁾ Porzellanflaschen von 1 Liter Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen werden ebenfalls von der Staatlichen Porzellanmanufaktur geliefert.

¹⁷⁾ L. T. Thorne u. E. H. Jeffers, *Proceed. Chem. Soc.* 18, 118 [1902]; *The Analyst* 31, 101 [1905]; *Chem. Centralbl.* 1906, I, 1630.

¹⁸⁾ A. R. Ling u. Th. Rendle, *The Analyst* 31, 37 [1904]; *Chem. Centralbl.* 1906, I, 897.

¹⁹⁾ A. Coignard, *Ann. chim. analyt. appl.* 20, 145 [1915]; *Chem. Centralbl.* 1916, I, 532.

²⁰⁾ J. Lamquet u. H. Thielens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 29, 309 [1920]; *Chem. Centralbl.* 1921, II, 955.

²¹⁾ W. H. Bloemendahl, *Archiv d. Pharm.* 246, 599 [1908].

¹⁴⁾ *Zeitschr. f. angew. Chem.* 34, 595 [1921].

Das entwickelte Wasserstoffgas muß also zum mindesten noch gewaschen werden. Nach früheren, gemeinsam mit H. Reckleben²²⁾ ausgeführten Versuchen ist als Reinigungsmittel eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung am empfehlenswertesten. Aber auch festes, pulverförmiges Kupferoxyd erwies sich als sehr brauchbar. Dieses wird durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Kalilauge in der Hitze, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen bei 110° gewonnen.

Aus später angestellten Versuchen ergab sich dann, daß man auch aus der noch etwas Arsen enthaltenden Salzsäure ganz reines Wasserstoffgas gewinnen kann, wenn man sie auf eine Legierung von 9 Teilen Zink mit 1 Teil Kupfer einwirken läßt. Während Zink mit einem geringen Kupfergehalt (0,1–0,2%) ebenso wie das durch Behandeln mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung mit einer dünnen Kupferschicht überzogene Zink bei der Einwirkung von verdünnter Säure nicht nur eine lebhaft Wasserstoffentwicklung gibt, sondern auch die letzten Spuren Arsen aus der sauren Lösung als Arsenwasserstoff mit entwickelt, wirkt ein höherer Kupfergehalt gerade in entgegengesetztem Sinne, indem er die Entwicklung von Arsenwasserstoff verhindert und das Arsen offenbar als solches auf dem Kupfer niederschlägt.

Somit ist man nunmehr in der Lage, den höchsten Anforderungen bei den Arsenuntersuchungen gerecht zu werden und vielleicht auch die lange umstrittene Frage des „normalen Arsens“ endgültig zu lösen. [A. 148.]

Untersuchungen verschiedener Firnisse und Anstrichfarben unter Berücksichtigung ihrer rostschtzenden Eigenschaft.

Von Prof. Dr. MAASS und Dr. JUNK, Chemisch-Technische Reichsanstalt.

(Schluß von Seite 353.)

Praktischer Teil³⁾.

I. Allgemeine Ausführungen über die Arbeitsweise.

Die vorstehend aufgeführten Anstrichstoffe wurden auf Glas, Eisen, Papier, Pappe, verschiedene Holzarten und Mauerputz aufgetragen und in der üblichen Weise geprüft, u. a. auf Streichfähigkeit, Deckkraft, Trockenfähigkeit, Haftfestigkeit, Elastizität, Lichtechtheit, Wetterbeständigkeit, Abwaschbarkeit, Verbrauch des Anstrichmaterials usw.

Die eingeleiteten Untersuchungen haben teilweise zu verbesserten Prüfungsmethoden geführt. So hat es sich zunächst als sehr vorteilhaft erwiesen, die Anstriche auf mattierte Glasscheiben (Größe etwa 13:18) aufzutragen. Das Streichen auf solche gerauten Glasflächen hat den Vorteil, daß sich die Aufstriche viel gleichmäßiger auftragen lassen als auf glatte Scheiben⁴⁾.

Außerdem entsprechen derartig geraute Platten mehr den in der Praxis mit Anstrichen zu versehenen Flächen. Die gestrichenen Glasplatten kann man auch zur Prüfung auf Wetterbeständigkeit und gegen thermische Einflüsse (Kälte, trockene Hitze, Wasserdampf u. dgl.) verwenden, und zwar besser als Metallplatten, weil der Untergrund bei diesen Prüfungen nicht angegriffen wird. Gleichzeitig hat man den Vorteil, die Veränderungen der auf Glasplatten aufgetragenen Anstrichschicht (z. B. Risse, Sprünge, Abblätterungen usw.) während des Trockenprozesses und der Lagerungsdauer einwandfrei zu beobachten und gegebenenfalls photographisch festzuhalten.

Über die Prüfung auf Haftfestigkeit oder Elastizität liegen Angaben in der Literatur vor⁵⁾, die mit den tatsächlichen Anforderungen nicht in Einklang zu bringen sind. Es soll z. B. eine auf Zeichenpapier aufgetragene Farbschicht beim völligen Zusammenkniffen des Papiers keinen Anriß zeigen.

Einmal kommt eine derartige Beanspruchung praktisch kaum vor, und sodann haben auch, wie die Versuche gelehrt haben, selbst gute Leinölanstrichstoffe teilweise dieser Prüfung nicht standgehalten. Es wurden deshalb neue Prüfungsmethoden ausgearbeitet und in Anwendung gebracht. Diese bestehen darin, die auf Zeichenpapier aufgetragene Farbschicht nach völliger Trocknung um einen Kanten von 1 cm Querschnitt einmal mit der Farbschicht und das zweitemal mit der unbestrichenen Papierseite unter Erzielung einer neuen Knickstelle herumzubiegen. Die Biegeprobe beträgt also 90° und trägt somit den üblichen Beanspruchungen Rechnung. Bei der zweiten Prüfung wird das mit der Farbschicht versehene Zeichenpapier in gleicher Weise wie vorher um einen Glasstab von 0,5 cm Querschnitt herumgewickelt.

Die Farbschichten werden somit auf Stauchung und Dehnung beansprucht. Ein guter Anstrich darf bei diesen Prüfungen keinen Anriß zeigen.

²²⁾ H. Reckleben u. G. Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 433 [1908].

³⁾ Die nachstehenden Darlegungen behandeln die experimentelle Bearbeitung von Teil I und II; die Prüfungsergebnisse der Gruppen III und IV werden demnächst zur Mitteilung gelangen.

⁴⁾ E. Bandow, Chem. Zeitung 1905, S. 989.

⁵⁾ E. Bandow, Chem. Zeitung 1905, S. 989.

Auch die Prüfung auf Trockenfähigkeit durch Aufstreichen einiger Tropfen des zu untersuchenden Materials auf eine Glasplatte genügt nicht. Erfahrungsgemäß verläuft der Trockenprozeß auf durchlässigem Untergrunde wesentlich anders. Es ist deshalb zur Beurteilung der Trockenfähigkeit eines Firnisses oder einer Anstrichfarbe erforderlich, solche Materialien auch auf durchlässigem Untergrunde, z. B. auf Papier, Pappe und Holz, aufzutragen.

II. Prüfung von Firnissen.

A. Allgemeine Bemerkungen über die zu prüfenden Firnisse.

1. Reiner Leinölfirnis (Vergleichsmaterial),
2. Teerfirnisse der Rütgerswerke A.-G., Berlin,
3. Leinölfirnis „Imprex“ Chem. Fabr. G. Ruth,
4. Firnis „Imprex Temperol“ Wandsbek.

B. Verhalten der Firnisse bei nachstehenden Prüfungen.

1. Streichfähig- und Trockenfähigkeit:
 - a) Verhalten auf festem Untergrund (Glas- und Eisenplatten),
 - b) Verhalten auf durchlässigem Untergrund (Papier, Holz),
2. Elastizität und Haftfestigkeit,
3. Praktische Grundierungsversuche: a) Mauerputz, b) Pappe, c) Holz.
4. Wasseraufnahme und Quellung gefirnisster Holzplatten beim Tauchen in Wasser,
5. Einwirkung von a) trockener Wärme, b) Wasserdampf.
6. Wetterbeständigkeit und Rostschutzwirkung.

C. Zusammengefaßte Prüfungsergebnisse.

A. Allgemeine Bemerkungen über die zu prüfenden Firnisse.

Die Untersuchungen wurden in der Weise ausgeführt, daß mit den Prüfungsergebnissen von reinem Leinölfirnis das Verhalten der zu prüfenden Firnisse verglichen wurde.

Die Teerfirnisse der Rütgerswerke A.-G., Berlin, sind unter Verwendung leichter Teeröle ohne jeden Zusatz von Leinöl hergestellt. Die ersten Untersuchungen ließen erkennen, daß diese Firnisse verhältnismäßig niedrigsiedende und daher flüchtige Bestandteile enthielten. Infolgedessen trockneten sie beim Streichen viel zu schnell, gewissermaßen unter dem Pinsel. Die zurückgebliebene Schicht war wenig elastisch, teilweise außerordentlich spröde. Derartige Firnisse waren für die Vornahme weiterer Prüfungen ungeeignet. Es gelang aber, an der Hand planmäßig durchgeführter Versuche, schließlich Teerfirnisse zu erhalten, die für die Aufnahme weiterer Untersuchungen geeignet schienen. Diese Firnisarten sind von den Rütgerswerken mit der Bezeichnung: „Kr“, „Sl“ und „D“ belegt worden.

Die Firnisse der Chemischen Fabrik Gustav Ruth, Wandsbek, bestehen nach Angaben der Firma aus Leinöl, das unter Zusatz eines indifferenten kolloidalen Verdickungsmittels gestreckt ist, wodurch eine Leinölsparsnis bis zu 70% und darüber erzielt wird. Durch dieses Streckungsmittel sollte auch das „Wegsacken“ des in den Firnissen enthaltenen Leinöls während des Trockenprozesses auf porösem Untergrunde verhindert werden. Gleichzeitig wollte man die sich dabei bildende Haut durch die Beimengung der kolloidalen Substanz gegen Luft und Feuchtigkeit möglichst undurchlässig machen, um eine rostschtzende Wirkung zu erzielen. Die Firnisse sind frei von gelöstem Harz und Kopal, sie enthalten auch keine Bestandteile, die ihre Eignung als Grundierungsmittel beeinträchtigen könnten.

B. Verhalten der Firnisse bei nachstehenden Prüfungen.

1. Streichfähigkeit und Trockenfähigkeit.

a) Verhalten auf festem Untergrunde (Glas, Eisenplatten).

Die verschiedenen Firnisarten wurden auf mattierte Glasscheiben und auf Eisenplatten aufgetragen. Ein merklicher Unterschied in dem Verhalten der Firnisse beim Streichen auf den beiden Anstrichflächen war nicht erkennbar; dagegen zeigten sich beim Trocknen wesentliche Verschiedenheiten.

Der Leinölfirnis war nach dem Aufstreichen in 24 Stunden bis zur Hautbildung getrocknet. Diese war jedoch noch weich und klebrig, die völlige Erhärtung dauerte etwa 3 Tage. Die nunmehr feste Haut erscheint klar und durchsichtig.

Die Teerfirnisse trockneten verschieden schnell. Firnis „D“ ist schon nach einer Stunde trocken und hart, er ist bedeutend dünnflüssiger als Leinölfirnis. Firnis „Sl“ braucht 3 Stunden zum Trocknen und Firnis „Kr“ etwa dieselbe Zeit wie Leinölfirnis. Im Gegensatz zu dem Trocknungsprozeß des Leinölfirnisses tritt bei dem Trocknen der Teerfirnisse keine Hautbildung ein; es entsteht vielmehr nur eine lackartig glänzende Schicht.

Der Imprex-Firnis trocknete etwas schneller als Leinölfirnis und war bereits nach 48 Stunden hart geworden.

Der Imprex-Temperolfirnis verhielt sich beim Trocknen zeitlich ähnlich wie Leinölfirnis.

Diese beiden Firnisse sind in ihrer Konsistenz etwas dicker als Leinölfirnis, sie streichen sich aber leicht. Beim Trockenprozeß bildet der Imprex-Firnis eine elastische „Haut“, die ein mattes Aussehen zeigt. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Trockenprozeß des Leinölfirnisses. Dagegen ist bei dem Imprex-Temperolfirnis eine „Schichtbildung“ wie bei den Teerfirnissen anzunehmen.