

Fig. 1.

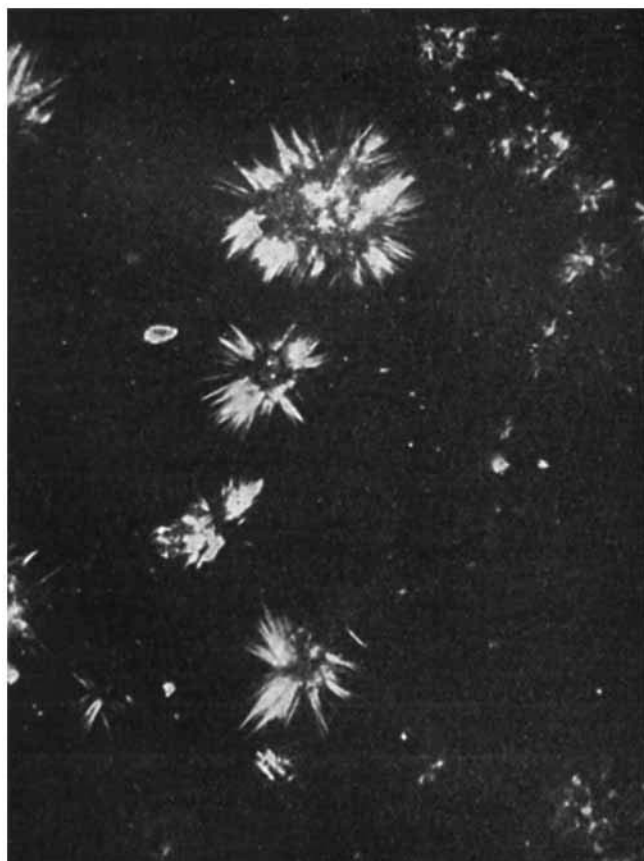


Fig. 2.

Dr. M. Rudolph in Beuthen ergibt, daß ein Suboxanstrich in der Größe von nur 11 qcm eine Bleiablagerung im Eisen von 3,6 mg aufweist. Auch dieser Befund zeigt die nahe Verwandtschaft des Blom'schen Pigmentes mit Subox. Dieser Zusammenhang ist auch natürlich, denn Dr. Blom hat etwa 2 Jahre lang bis 1. Mai 1926 im Dienst unserer Gesellschaft sich mit wissenschaftlichen Forschungen über Subox befaßt.

Subox Aktiengesellschaft
Paul Hopf & Söhne.

Jeßnitz (Anhalt), den 28. Juni 1926.

[A. 188.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Nachweis und Bestimmung kleiner Arsenmengen in Gasen.

Von GEORG LOCKEMANN.

Chemische Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.
(Eingeg. am 24. Juni 1926.)

Vor längerer Zeit habe ich gemeinsam mit H. Reckleben¹⁾ und einigen Mitarbeitern eingehendere Versuche über die Reaktionen des Arsenwasserstoffs mit den verschiedensten Chemikalien ausgeführt, in der Absicht, einerseits den Verlauf der Reaktionen im einzelnen aufzuklären und andererseits das geeignetste Absorptionsmittel für dieses Gas ausfindig zu machen. Auf Grund dieser Versuche haben wir zur Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt²⁾ für den praktischen Gebrauch im Laboratorium schließlich als die geeignetsten Absorptionsmittel folgende vorgeschlagen: als flüssige: gesättigte (etwa 6% ige) Kaliumpermanganatlösung, 5–10% ige Silbernitratlösung und unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch Quecksilberchloridlösung; als feste: pulverförmiges Kupferoxyd und auch Jod mit hintergeschaltetem Alkali. Für den Nachweis und die Bestimmung geringer Spuren von Arsenwasserstoff dagegen schien Brom das geeignetste Reagens zu sein.

Durch besondere Umstände wurde ich im vorigen Jahre wieder veranlaßt, mich mit der Frage der Prüfung von Gasen auf einen gewissen Arsengehalt näher zu beschäftigen. Da ich während des Krieges selbst wiederholt Gelegenheit gehabt hatte, die vorzügliche Adsorptionswirkung feinkörniger Kohle in den Gaskampfeinsätzen der Gasmasken praktisch zu erproben, lag der Gedanke nahe, auch für diese Versuche die Adsorptionskohle heranzuziehen. Die von der „Metallbank und metallurgischen Gesellschaft A.-G.“ in Frankfurt a. M. gelieferten Kohleproben erwiesen sich denn auch in hervorragender Weise geeignet, geringste Spuren von Arsenwasserstoff aus Wasserstoffgas beim einfachen Hindurchleiten zurückzuhalten.

Allerdings ist es notwendig, wenn man nicht nur das Gas von Arsen reinigen, sondern zunächst prüfen will, ob es überhaupt Arsen enthält, die Kohle selbst einer Arsenprüfung zu unterziehen. Es zeigte sich, daß man anhaftende Spuren von Arsen durch Auskochen mit Natronlauge, Abfiltrieren und nachfolgendes Erwärmen der Kohle mit verdünnter Schwefelsäure entfernen kann. Da nun aber die gewöhnliche Natronlauge, aus Natrium causticum purum hergestellt, fast immer etwas arsenhaltig ist, würde auf diese Weise eine einwandfreie, zuverlässige Prüfung auf einen Arsengehalt des Gases nicht möglich sein. Zum Glück stellte sich heraus, daß man auch „arsenfreie Natronlauge“ herstellen kann, d. h. solche Lauge, die in den für gewöhnlich in Betracht kommenden Mengen kein oder kaum nachweisbare Mengen Arsen enthält.

¹⁾ Z. ang. Ch. 19, 275 [1906]; Z. analyt. Ch. 46, 671 [1907]; 47, 105 u. 126 [1908].

²⁾ Z. ang. Ch. 21, 433 [1908].

Eine solche reine Natronlauge erhält man, wenn man das Natrium hydricum e Natrio, also das aus metallischem Natrium gewonnene Ätznatron zur Herstellung verwendet.

Meine Erfahrungen haben mich zu der Überzeugung geführt, daß sich Arsenmengen von der Größenordnung einiger Milliogramme (tausendstel Milligramme) nur dann mit völliger Sicherheit nachweisen lassen, wenn die verwendeten Chemikalien Arsenmengen von der gleichen Größenordnung nicht mehr enthalten, also praktisch arsenfrei sind. Man könnte daran denken, daß ein solcher Arsengehalt der Chemikalien nicht schade, da man ja einen etwaigen Arsengehalt der untersuchten Stoffe durch eine entsprechende Zunahme der Arsenmenge feststellen könne. Demgegenüber muß aber betont werden, daß an dieser Grenze der Nachweisbarkeit schon geringe Störungen in dem Gange des Arsennachweises das Schlussergebnis stark beeinflussen können, und daß die experimentelle Sicherheit erheblich leidet oder ganz schwindet, wenn man sowieso mit einem Arsenspiegel aus den Chemikalien rechnen muß. Wie man sich aus den gewöhnlichen, sogenannten reinen Chemikalien für solche Zwecke brauchbare herstellen kann, habe ich in einer früheren Abhandlung³⁾ genauer angegeben.

Die Prüfung der Natronlauge auf Arsen geschieht am besten in der Weise, daß man sie zunächst mit reiner verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und in dieser Natriumsulfatlösung nach dem Abkühlen eine Fällung von Eisenhydroxyd vornimmt, die dann, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, teilweise oder ganz in den Marsh-Liebig-Apparat gebracht wird. Für die Herstellung der Eisenfällungen benutze ich, wie ich das früher näher angegeben habe, eine Lösung von Eisenalaun, von der 1 ccm 50 mg Eisenhydroxyd entspricht (225 g kristallisiertes Eisenammoniumsulfat im Liter = 1,4 normal), und eine Ammoniaklösung von gleichem Normalgehalt.

Gibt nun die Kohle nach wiederholter Behandlung mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure kein Arsen mehr ab, so ist sie nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen für die Prüfung auf Arsenspuren in Gasen geeignet. Die Brauchbarkeit des Kohleverfahrens läßt sich auf folgende Weise prüfen:

Zwischen das Trockenrohr und die Glühröhre des Marsh-Liebig-Apparates wird ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr, das mit etwa 10 g Adsorptionskohle gefüllt ist, eingeschaltet. Der Apparat wird in üblicher Weise in Gang gesetzt, und nachdem die Flamme unter der Glühröhre entzündet und der Kühlfaden umgeschlungen ist, wird durch den Meßhahntrichter eine bestimmte Menge einer Arsenlösung von bekanntem Gehalt (z. B. 10 mg As in 1 ccm) hinzugefügt. Man nimmt vielleicht zu den einzelnen Versuchen 10, 50, 100 mg As usw. Nach 1½ Stunden wird der Apparat auseinandergenommen. Es zeigt sich keine Spur von Arsenspiegel. Die aus dem Rohr entfernte Kohle wird in einer Porzellanschale mit 20 ccm reiner 1 n-Natronlauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt oder vorsichtig über freier Flamme erhitzt. Die Natronlauge wird durch ein Filter in eine Porzellanschale abgegossen, die Kohle mit 20 ccm 1 n-Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt und auf demselben Filter in dieselbe Porzellanschale abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das neutrale Gemisch von Lauge und Säure wird in einem Becherglase nach dem Abkühlen mit 3 ccm Eisenlösung und unter Umrühren mit 3 ccm Ammoniaklösung versetzt. Das ausgefällte Eisenhydroxyd wird abfiltriert, auf dem Filter in

20 ccm 3 n-Schwefelsäure gelöst und zur Prüfung auf Arsen benutzt. Zu dem einzelnen Versuch im Marsh-Liebig-Apparat verwendet man so viel von der schwefelsauren Lösung, wie 5–10 mg Arsen entspricht. Die erhaltenen Arsenspiegel werden mit Normalspiegeln verglichen, um die gefundene Menge schätzungsweise festzustellen. In wiederholten Versuchen konnte ich mich davon überzeugen, daß der entwickelte Arsenwasserstoff von der Kohle vollständig zurückgehalten worden war und auf diese Weise wieder gefunden wurde.

In welchem Zustande der Arsenwasserstoff sich an der Kohle niederschlägt, soll noch näher untersucht werden. Vermutlich handelt es sich hierbei gar nicht um eine gewöhnliche Adsorption. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß an der großen Oberfläche der Kohle eine katalytische Zersetzung des Arsenwasserstoffs stattfindet, wie ich das früher für feinfaserige Stoffe (Watte und Glaswolle) nachgewiesen habe⁴⁾. Der gleiche Vorgang wird sich auch an der Oberfläche des früher untersuchten festen, pulverförmigen Kupferoxyds abspielen. Demnach ist anzunehmen, daß von der Kohle oder vom Kupferoxyd nicht eigentlich Arsenwasserstoff, sondern elementares Arsen adsorbiert wird.

Jedenfalls ist die Adsorptionskohle ein vorzügliches Mittel zur Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt. Wenn man z. B. in den Marsh-Liebig-Apparaten die Luft durch Wasserstoff vertreiben will und sie zu diesem Zweck mit einem Kippschen Wasserstoffapparat oder einer Wasserstoffbombe verbindet, so ist es am zweckmäßigsten, das entwickelte Wasserstoffgas zunächst durch eine Waschflasche mit 6%iger Kaliumpermanganatlösung und dann durch einen Trockenturm mit Adsorptionskohle zu leiten. Durch die Permanganatlösung wird das Gas schon vorgereinigt und durch die Kohle von den letzten Arsenspuren sicher befreit. Das Durchleiten durch die Permanganatlösung hat außerdem den Vorteil, daß man die Geschwindigkeit der Gasentwicklung beurteilen kann. Diese Anordnung hat sich in meinem Laboratorium in zahlreichen Anwendungen aufs beste bewährt.

Die starke Adsorptionswirkung der Kohle scheint aber gleichzeitig der Grund zu sein, daß sie in Fällen, wo es sich um ein Gemisch mehrerer Gase handelt, wie z. B. beim Leuchtgas, für den Arsennachweis weniger geeignet ist. Für diesen Zweck hatte sich, wie bereits erwähnt, früher gerade das Brom sehr bewährt⁵⁾. Vergleichende Versuche zeigten nun, daß unter sonst gleichen Umständen das Leuchtgas bei der Prüfung mit Kohle erheblich kleinere Werte für Arsen ergab als bei der Prüfung mit Brom, und daß auch rauchende Salpetersäure das Arsen nicht vollständig zurückhalten kann. Es ist wohl anzunehmen, daß besonders die schweren Kohlenwasserstoffe von der Kohle reichlich adsorbiert werden, und daß dadurch die adsorbierende Kraft der Oberfläche für Arsenwasserstoff oder Arsen geschädigt, die Kohle also vergiftet wird. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sollen noch Gegenstand weiterer Untersuchungen werden.

Für die Bestimmung des Arsengehalts des Leuchtgases seien folgende Beispiele angeführt: Das Leuchtgas wurde aus dem Gasleitungshahn zunächst durch eine Gasuhr geleitet und auf eine Stunden-geschwindigkeit von 8–12 l eingestellt. Hinter die Gasuhr wurde das Absorptionsmittel geschaltet, entweder Kohle oder Salpetersäure oder Brom.

Arsenbestimmung mit Kohle. Durch 10,9 g A-Kohle T mittlerer Körnung (1,5–2,5 mm), die

³⁾ Z. ang. Ch. 35, 357 [1922]; s. a. Biochem. Ztschr. 35, 478 [1911].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 18, 491 [1905].

⁵⁾ Z. analyt. Ch. 47, 132 [1908].

vorher mit Natronlauge und Schwefelsäure in der beschriebenen Weise behandelt worden war und sich nach der zweiten Behandlung als arsenfrei erwiesen hatte, wurden (in einem gewöhnlichen Chlorcalciumrohr) im ganzen 341 l Leuchtgas hindurchgeleitet. Die Kohle wurde mit arsenfreier rauchender Salpetersäure erwärmt, mit heißem Wasser nachgewaschen, dann mit arsenfreier Natronlauge erhitzt und wiederum mit heißem Wasser und etwas Schwefelsäure nachgewaschen. Säure und Lauge wurden vereinigt, zur Trockne verdampft und zum Schmelzen in einen erhitzten Platintiegel eingetragen, um etwaige organische Verbindungen völlig zu zerstören. In der wässrigen, mit Schwefelsäure neutralisierten Lösung der Schmelze wurde durch Zusatz von 5 ccm Eisen- und 5 ccm Ammoniaklösung ein Eisenhydroxyniederschlag gewonnen, dessen Lösung in verdünnter Schwefelsäure bei der Prüfung im Marsh-Liebig-Apparat einen Gehalt von 4 mg Arsen ergab. Da diese in 341 l Leuchtgas gefunden wurden, so berechnet sich ein Gehalt von 12 mg As in 1 cbm Leuchtgas.

Arsenbestimmung mit Salpetersäure. Durch 40 g arsenfreie, rauchende Salpetersäure, die sich in einem sonst für organische Verbrennungen benutzten Kaliapparate befanden, und durch eine dahinter geschaltete, 100 g 2 n-Natriumlauge enthaltende Waschflasche wurden 371 l Leuchtgas geleitet. Säure und Lauge wurden vereinigt, eingedampft, geschmolzen und ebenso weiter behandelt wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Gefunden: 24 mg As, entsprechend 70 mg in 1 cbm Leuchtgas.

Arsenbestimmung mit Brom. Das Brom wurde zunächst auf etwaigen Arsengehalt geprüft. Eine Probe von 50 g und eine von 150 g Brom wurden in Porzellanschalen auf gelinde siedendem Wasserbade langsam abgedampft. Ein zurückbleibender geringer, schwarzbrauner Rückstand wurde mit etwas Salpetergemisch verrieben und geschmolzen. Die Salpeterschmelze in üblicher Weise weiter behandelt, erwies sich bei der Prüfung der Eisenfällung im Marsh-Liebig-Apparat in beiden Fällen als völlig arsenfrei. Andererseits konnten aus 50 g Brom, die unter Zusatz von 10 mg Arsen in gleicher Weise behandelt waren, zum Schluß die 10 mg As im Marsh-Liebig-Apparat wieder nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, wenn das Brom erst mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann eingedampft wurde, nur daß sich hier bei größeren Ammoniakmengen auch ohne besonderen Zusatz ein gewisser geringer Arsengehalt bemerkbar machte. Jedenfalls erwies sich das Brom als arsenfrei und für diese Versuche geeignet.

Durch zwei Waschflaschen, deren erste (engere) 30 g Brom mit Wasser überschichtet enthielt, während die zweite (Erlenmeyer mit breiter Bodenfläche) zum Zurückhalten der übergelassenen Bromdämpfe mit einem Gemisch von Kalilauge und Ammoniak gefüllt war, wurde in der angegebenen Weise Leuchtgas geleitet. Nach Hindurchgehen von 70–80 l Gas war der Inhalt der ersten Waschflasche jedesmal entfärbt. Das verbrauchte Brom mußte durch neues ersetzt werden, so daß im ganzen 5·30 g = 150 g Brom zur Anwendung kamen, bis 357 l Leuchtgas hindurchgeleitet waren. Die fünf Füllungen der ersten Waschflasche wurden zusammen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, der dunkle Rückstand mit 15 ccm Säuregemisch (9 Teile rauchende Salpetersäure und 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure) tropfenweise versetzt, mit 20 ccm Salpeterlösung (23 % Natriumkaliumnitrat) eingedampft, geschmolzen und zur Prüfung auf Arsen wie üblich weiter behandelt. Aus mehreren Einzelproben im Marsh-Liebig-

Apparat ergaben sich im ganzen etwa 60 mg As. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 170 mg As in 1 cbm Leuchtgas.

Aus diesen außerordentlich verschiedenen Ergebnissen der drei Untersuchungsverfahren geht ohne weiteres hervor, daß die Kohle sowohl wie die Salpetersäure nur einen Teil (7 % und 40 %) des im Leuchtgas vorhandenen Arsens zurückhält, vorausgesetzt, daß das Brom tatsächlich das gesamte Arsen aufgenommen hat, was erst noch durch besondere Versuche nachgeprüft werden müßte. Nehmen wir den mit Brom gewonnenen Wert von 170 mg As in 1 cbm Gas als richtig an, so ergibt sich bei der Umrechnung auf den Raum, daß etwa 55 cmm Arsenwasserstoff in 1 cbm Leuchtgas enthalten waren oder 1 Raumteil H_3As in 18 Millionen Raumteilen Gas. Diese Zahl gilt für das von den Berliner Gaswerken in das Institut Robert Koch gelieferte Leuchtgas, während ich früher (1907) in dem Leipziger Leuchtgas einen Gehalt von 40 mg As in 150 l feststellen konnte⁶⁾, was einem Raumteil von Arsenwasserstoff in 12 Millionen Raumteilen Gas entspricht.

Zusammenfassung. Adsorptionskohle ist im allgemeinen ein sehr gutes Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff. Wasserstoffgas läßt sich z. B. durch einfaches Durchleiten durch Kohle völlig von seinem Arsengehalt befreien. Das von der Kohle aufgenommene Arsen läßt sich durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure wiedergewinnen und im Marsh-Liebig-Apparat nachweisen.

Aus Leuchtgas wird der Arsengehalt von Kohle jedoch nur sehr unvollkommen aufgenommen, wahrscheinlich weil andere Bestandteile (schwere Kohlenwasserstoffe) die Kohle vergiften. Als bestes Arsenabsorptionsmittel hat sich für diesen Zweck wieder das schon früher angewendete Brom erwiesen.

Herrn Dr. W. Ulrich danke ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung. [A. 172.]

Neue Apparate.

Neue Präzisionsbüretten.

Von Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

(Eingeg. 20. August 1926.)

Die Firma Küppers Präzisions-Glaswerke G. m. b. H. in Aachen stellt nach einem im In- und Auslande patentierten Verfahren Glasrohre mit genau gleichmäßigem Querschnitt her, indem in annähernd passende Rohre ein Stahlkern hineingesteckt, sodann das Rohr bis zum Erweichen des Glases erhitzt, und der Zwischenraum luftleer gepumpt wird, so daß der äußere Luftdruck das Glas an den Kern anpreßt.

Es ist leicht einzusehen, daß auf diese Weise Rohre von beliebigem, rundem oder eckigem Querschnitt erzeugt werden können, die unter sich, soweit sie über demselben Kern hergestellt sind, im Innenraum völlig übereinstimmen, sei es nun, daß sie auf ihrer ganzen Länge den gleichen Querschnitt aufweisen oder konisch gestaltet sind. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man unter Beachtung der nötigen Vorsicht eine sehr große Anzahl von Rohren über einen und denselben Kern ziehen kann, die alle genau übereinstimmen.

Es hängt somit nur von der, übrigens leicht erreichbaren, völlig zylindrischen Beschaffenheit des Kernes ab, um zu Glasrohren zu gelangen, die in ihrer ganzen Länge auf mehr als $\frac{1}{100}$ mm genau gleich weit sind und unter sich im Durchmesser sowie folglich auch im Raumgehalt nur kaum meßbare Unterschiede zeigen.

Die Eignung derartiger Rohre für Messungen von

⁶⁾ Z. analyt. Ch. 47, 132 [1908].