

den Aziditätsgrad verleiht. *Kappen* hat in seinen ersten Arbeiten auch diese Ansicht eindeutig vertreten und den Aluminiumaustausch als einen primären Vorgang gedeutet. In seinen späteren Arbeiten vertritt aber *Kappen* den Standpunkt, daß das Kalium gegen die Wasserstoffionen des Komplexes ausgetauscht wird und erst sekundäre Lösung von Aluminium auftritt. Unsere noch nicht veröffentlichten Arbeiten weisen darauf hin, daß wir es bei diesem Vorgang mit einem primären Austausch des Aluminiums gegen Kalium zu tun haben und daß Wasserstoff so gut wie kaum gegen Neutralsalze austauschbar ist. So weit die Austauschazidität.

Ganz anders dagegen liegt der Wasserstoffaustausch gegen hydrolytisch gespaltene Salze, wie z. B. gegen das Natriumacetat. Bei diesem Vorgang verläuft die Reaktion derart, daß das Natrium des Natriumacetates sich sowohl an Stelle der H-Ionen wie auch an Stelle des Aluminiums im Bodenkomplex anlagert. Die übrigbleibende freie Essigsäure + H-Ionen des hydrolytisch gespaltenen Aluminiumacetates geben dann als Summe die hydrolytische Azidität an. Wie *Trénel* und *Alten*³⁾ nachgewiesen haben, ist nun das Auftreten der freien H-Ionen in den meistens im Boden anzutreffenden pH-Bereichen nicht die primär schädigende Ursache der Wachstumsbeeinträchtigung, sondern das Auftreten der freien Aluminium-Ionen ist das Gefahrenmoment für die Pflanze, weil sie eine toxische Wirkung auf den Pflanzenorganismus ausüben. In welcher Richtung diese toxische Wirkung verläuft, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Mit diesen Feststellungen schließt sich der Kreis der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten.

³⁾ Die physiologische Bedeutung der mineralischen Bodenazidität, diese Ztschr. 47, 813 [1934].

Der methodische Teil der hier vertretenen Anschauungen ist schon vor längerer Zeit in umfangreichen Veröffentlichungen auseinandergesetzt worden. Hier sollte nur einmal versucht werden, methodische und praktische Anwendung in einem kurzen Abriß aufzuzeigen, um auch den Praktiker mit der hier vertretenen Arbeitsrichtung vertraut zu machen. Der von uns beschrittene Weg in der Bodenkunde soll dazu dienen, uns frei zu machen von jeder Empirie, um quantitative Rückschlüsse für die Lösungs- und Austauschvorgänge, die allein für das gedeihliche Wachstum der Pflanzen maßgebend sind, ziehen zu können. Wir sind uns darüber im klaren, daß noch mancherlei methodische Schwierigkeiten zu überwinden sind, bevor das Endziel der quantitativen Beurteilung der Vorgänge im Boden erreicht ist. Soviel können wir aber schon heute sagen, daß der hier gezeigte Weg folgerichtig zum Endziel führen muß, und daß wir heute schon in schwierigen Fällen bei Meliorations-, Düngungs- und Bodenbearbeitungsmaßnahmen dem Landwirt Hinweise geben können, die ihn in die Lage versetzen, ohne kostspielige Tastversuche erfolgreiche Umstellungen in seinem Betriebe vorzunehmen.

[A. 26.]

Schrifttum.

- Vageler, Kationen- und Wasserhaushalt, Berlin 1932. — Vageler u. Alten, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, Abt. A, 21, 22, 23, 24, 29, a. m. O. — Vageler u. Alten, Ernährg. d. Pflanze 1933. — Endell u. Vageler, Ber. dtsch. keram. Ges. 13, 377 [1932]. — Endell, Hofmann u. Wiim, ebenda 14, 407 [1933]; diese Ztschr. 47, 539 [1934]; Sprechsaal Keramik, Glas, Email 1934, Nr. 20—22. — Endell u. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 15, 480 [1934]. — Wiegner, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung, Dresden 1926. — Kelley, Dore u. Brown, Soil Science 31, 25 [1931]. — Kappen, Die Bodenazidität, Berlin. — Alten, Landwirtschaftl. Versuchsstationen Bd. 115, H. 3/6.

Analytisch-technische Untersuchungen

Beiträge zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig.

Von Prof. Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 2. Februar 1935.)

(Aus der chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt (6), wie man mehrere Versuchsfehler des bis dahin üblichen *Marsh*-schen Verfahrens vermeiden und dadurch die Zuverlässigkeit und die Empfindlichkeit so weit steigern kann, daß sich noch 10^{-7} g Arsen mit Sicherheit nachweisen lassen. Nachdem somit der *Marsh*sche Apparat, den *F. A. Flückiger* bereits in die Rumpelkammer verwiesen hatte (1), wieder brauchbar geworden war, gelang es *O. Billeter*, durch Verkleinerung der ganzen Apparatur und entsprechende weitere Maßnahmen, die Nachweisgrenze noch um eine Dezimale (13), dann noch um eine zweite Dezimale, bis auf 10^{-9} g Arsen weiter hinauszuschieben (18). Durch Vereinigung der *Bettendorff*schen Reaktion ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$) mit dem *Marsh-Liebig*-Verfahren konnte *H. Scheucher* die (infolge zu feiner Verteilung) unsichtbaren Arsenspiegel als solche noch sichtbar machen und dadurch die Empfindlichkeit bis zu $2 \cdot 10^{-8}$ g As steigern (15).

In den drei Jahrzehnten seit Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung war es in erster Linie mein Bestreben, die vorbereitenden Maßnahmen für die Abscheidung des Arsen und das eigentliche Nachweisverfahren noch zu verbessern, ohne die Einfachheit der erforderlichen Gerätschaften zu ändern. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit über 10^{-7} g As hinaus scheint für die meisten Zwecke nicht erforderlich zu sein. Schon in der Gegend

von 10^{-6} g beginnt, nicht nur für Arsen, eine Gefahrenzone, in der sich verschiedene Forscher in den letzten Jahren nicht ganz ungestraft versucht haben, so daß man fast von einer Tragödie der sechsten Dezimale sprechen könnte. Es ist im allgemeinen leichter, wenn man ein hochempfindliches Nachweisverfahren benutzt, überall kleine Arsenspuren zu finden, als nichts zu finden. Die eigentliche Aufgabe eines zuverlässigen und erfahrenen Analytikers besteht aber darin, die Herkunft von tatsächlich gefundenem Arsen einwandfrei nachzuweisen.

In der vorliegenden Abhandlung geht es nur um den Nachweis kleinsten Arsenmengen, wie sie bei physiologischen Untersuchungen in Betracht kommen, d. h. um Mengen in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-7} g, also um hundertstel bis zehntausendstel Milligramm. Das ist ein Gebiet, das jenseits des Bereichs der gewöhnlichen Toxikologie liegt.

Die Bemerkungen zum Arsennachweis nach *Marsh-Liebig* auf Grund meiner inzwischen gesammelten Erfahrungen sind in folgende Abschnitte eingeteilt:

- I. Arsenfreie Chemikalien und Gerätschaften.
- II. Zerstörung der organischen Stoffe.
- III. Fällung des Arsens.
- IV. Änderungen am *Marsh-Liebig*-Apparat.
- V. Ausführung des Arsennachweises.

I. Arsenfreie Chemikalien und Gerätschaften.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchung muß man sich auf jeden Fall zunächst davon überzeugen, daß der Arsengehalt der zur Verwendung kommenden Chemikalien in seiner Gesamtheit noch unter der untersten Grenze derjenigen Arsenmenge bleibt, um deren Nachweis es sich handelt. Von einer Arsenfreiheit im strengsten Sinne des Wortes kann fast nie die Rede sein.

Alle Arsenreinheit der Chemikalien nützt aber gar nichts, wenn man bei den Untersuchungen arsenhaltiges Glas benutzt, das vielleicht der Einwirkung starker Säuren in der Wärme oder gar alkalischer Lösungen ausgesetzt wird. Schon bei Wasserbadtemperatur wird Glas von Natronlauge z. B. angegriffen, und da die meisten Gläser, besonders aber die Jenenser und die anderen schwer-schmelzbaren Gläser, ziemlich arsenhaltig sind (bis zu 0,5% und mehr), geht mit dem aufgelösten Glase auch das Arsen in die Natronlauge über. Diese Tatsache führte zu einer quantitativen Bestimmung des Arsengehalts der verschiedenen Glassorten (20).

Nur Porzellangefäße erweisen sich so arsenarm, daß man sie praktisch als arsenfrei bezeichnen kann. Deshalb müssen alle arsenfreien Lösungen und Flüssigkeiten in Porzellangefäßen aufbewahrt werden; dies gilt z. B. für Ammoniak, aber auch für die starken Säuren. Auch die Destillation von rauchender Salpetersäure muß deshalb in Porzellanretorten vorgenommen werden. Die Nichtbeachtung des Arsengehalts des Glases kann für die wissenschaftlichen Untersuchungen die heilosesten Folgen haben.

II. Zerstörung der organischen Stoffe.

Das in der ersten Abhandlung (6) beschriebene Verfahren zur Zerstörung der organischen Stoffe (Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure, Abdampfen mit Natrium-Kaliumnitrat, Schmelze im Platintiegel) hat sich durchaus bewährt. Bei der Salpeterschmelze benutzt man zur Vermeidung von örtlichen Überhitzungen der Platingschale zweckmäßig einen Drehbrenner mit fester Gaszuführung (16).

In neuerer Zeit ist das Zerstörungsverfahren mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, dem sogenannten Neumannschen Säuregemisch (2, 3) sehr in Aufnahme gekommen.

In 25 Abhandlungen aus den Jahren 1899 bis 1932 wird hierfür die Verwendung eines *Kjeldahl*-Kolbens aus schwer schmelzbarem Glase empfohlen, und auch der Unterausschuß der englischen Kommission für einheitliche Untersuchungsmethoden schreibt die Benutzung von *Kjeldahl*-Kolben für die Zerstörung organischer Stoffe zwecks Bestimmung von Arsen und anderen giftigen Metallen vor (21). Hierbei ist völlig übersehen worden, daß das schwerschmelzbare Glas besonders viel Arsen enthält und daß beim längeren Erhitzen mit konz. Schwefelsäure allein oder mit anderen Zusätzen auch das Glas des *Kjeldahl*-Kolbens immer angegriffen wird und dadurch eine gewisse Menge Arsen mit in Lösung geht. Es müssen daher leider alle auf diese Weise gewonnenen Untersuchungsergebnisse, soweit es sich um geringste Arsenmengen (etwa bis 0,04 mg As) handelt, als völlig wertlos bezeichnet werden.

Bei der Untersuchung auf geringste Mengen Arsen muß zur Ausführung des Neumannschen Verfahrens ein *Kjeldahl*-Kolben aus Quarz zur Anwendung kommen (23).

III. Fällung des Arsens.

Für die Fällung von Arsen aus größeren Flüssigkeitsmengen diente früher die Abscheidung mit Aluminiumhydroxyd (6). Später habe ich die Abtrennung kleinster Arsenmengen aus großen Flüssigkeitsmengen durch Fällung von Eisenhydroxyd ausgeführt (11, 12). Die günstigsten Bedingungen für eine gute Adsorption des Arsens durch das ausflockende Eisenhydroxyd sind: Abkühlung der Lösung

und Fällung mit möglichst geringem Überschuß von Ammoniak. Folgende Lösungen sind hierfür erforderlich:

1. Eisenlösung. Von einem durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Eisenammoniakalaun = Ferriammoniumsulfat ($\text{FeNH}_4[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) werden 225 g mit destilliertem Wasser zu 1 l gelöst; 1 cm³ dieser Lösung entspricht 50 mg Eisenhydroxyd ($\text{Fe}[\text{OH}]_3$). Natürlich muß die Lösung auf Arsenfreiheit geprüft werden.

2. Ammoniaklösung. Von einer 10%igen Ammoniaklösung werden 250 cm³ mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung ist mit einem Gehalt von 2,5% NH₃, 1,47 normal (Titrieren mit n-Salzsäure). Der Eisenlösung würde ein Gehalt von 1,404 normal genau entsprechen. Ein kleiner Überschuß von Ammoniak ist unschädlich, doch würde eine größere Menge die adsorbierende Wirkung des Eisenhydroxyds merklich herabsetzen. Diese Ammoniaklösung muß in einer Porzellanflasche aufbewahrt werden; auch sie ist natürlich auf Arsenfreiheit zu prüfen und, falls sich in den anzuwendenden Mengen ein nachweisbarer Arsengehalt ergibt, ist dieser durch Behandlung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd zu beseitigen.

Zur Fällung des Arsens aus der Untersuchungsprobe nach Zerstörung der organischen Stoffe verfährt man folgendermaßen:

Die mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung der Salpeterschmelze wird zunächst durch Erhitzen von Stickoxyden und Kohlendioxyd befreit, wobei man sich mittels Lackmuspapier davon überzeugt, daß die Lösung dauernd schwach sauer bleibt. Alsdann wird eine abgemessene Menge, z. B. 5 cm³, der Eisenlösung unter Umrühren zugesetzt und das Gemisch durch Einsetzen in Eis abgekühlt. Hat man kein Eis zur Verfügung, so muß man mindestens auf Zimmertemperatur abkühlen lassen, um eine gute Adsorptionswirkung des Eisenhydroxyds zu erhalten. Durch Zusatz der gleichen Menge (5 cm³) Ammoniaklösung wird unter Umrühren das Eisenhydroxyd ausgefällt, wodurch das in der Lösung enthaltene Arsen adsorptiv mit niedrigeren wird. Der Eisenniederschlag wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Nitratreaktion (Tüpfelprobe mit Diphenylamin-Schwefelsäure auf Porzellan) ausgewaschen und auf dem Filter mit heißer verdünnter (4 n) Schwefelsäure gelöst. Diese, mit der gleichen Schwefelsäure auf eine bestimmte Raummenge (40, 60 oder 100 cm³) aufgefüllte Lösung dient zur Prüfung im *Marsh-Liebig*-Apparat.

Da in dieser Lösung sowohl Eisen wie auch Arsen in höheren Oxydationsstufen vorliegen, könnte sie von vornherein für die Verwendung im *Marsh-Liebig*-Apparat wenig geeignet erscheinen. Tatsächlich entwickelt fünfwertiges Arsen mit Zink und Schwefelsäure nicht unerheblich langsamer Arsenwasserstoff als dreiwertiges. Dies gilt aber nur für Arsenmengen, die im Verhältnis zu den hier in Betracht kommenden als „sehr groß“ bezeichnet werden müssen. Hier handelt es sich jedoch nur um den Nachweis von Mengen, die im Einzelfall nicht mehr als etwa 0,010 mg As betragen. Wie besondere Versuche ergeben haben, macht es bei dieser Größenordnung keinen Unterschied für den Arsenpiegel aus, ob das Arsen in drei- oder fünfwertigem Zustande vorhanden ist. Auch die Gegenwart von Ferrisalzen macht sich erst in größeren Mengen schädlich bemerkbar.

IV. Änderungen am Marsh-Liebig-Apparat.

1. Entwicklungsgefäß (a).

Als Entwicklungsgefäß ist eine gewöhnliche weithalsige Glasflasche (100-cm³-Pulverflasche) (a) mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen (b) einem besonders für diesen Zweck angefertigten Gefäß mit eingeschliffenem Glaseinsatz vorzuziehen, der oft dazu verfügt, die Schliffstelle einzufetten. Das Fett breitet sich nämlich an der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit aus und hindert das gleichmäßige Entweichen der entwickelten Gasblasen, dabei bleibt der bereits entwickelte Arsenwasserstoff zum Teil in der wäss-

riegen Flüssigkeit gelöst, ohne zu entweichen. Bei unvorsichtigem Gebrauch von Fett wird die Nachweisempfindlichkeit so sehr herabgesetzt, daß höchstens noch 0,005 mg As nachgewiesen werden können.

2. Meßhahntrichter (c).

Aus demselben Grunde darf auch das Hahnküken nur ganz schwach rechts und links der Durchbohrung gefettet werden, damit keine Spur Fett in die Bohrung selbst kommt und dann in das Entwicklungsgefäß gespült werden kann.

3. Steigrohr (d).

Das untere Ende des Steigrohrs wird zweckmäßig abgeschrägt, damit man das Rohr auf den Boden des Entwicklungsgefäßes aufsetzen kann, ohne den Gaseintritt beim Durchleiten von Wasserstoff zu sperren. Außerdem ist jetzt das obere Ende des Steigrohres auf etwa 5 cm Länge schräg nach unten umgebogen, um einen Gummischlauch zum Einleiten von Wasserstoff auf-

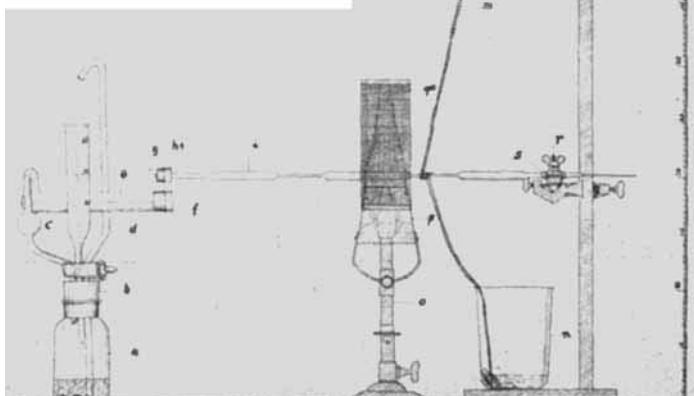


Abb. 1.

nehmen zu können. Die Öffnung des umgebogenen oberen Endes soll sich senkrecht über dem Meßhahntrichter befinden, damit im Falle eines Zusammenschmelzens der Glühröhre bei mangelnder Beaufsichtigung die durch die Gasentwicklung in dem Steigrohr aufwärts getriebene Flüssigkeit nicht auf den Tisch, sondern in den Meßhahntrichter fließt.

4. Trockenrohr (e).

Das kleine Ansatzrohr *g* zur Aufnahme der Glühröhre darf nicht zu weit entfernt vom Ende des Trockenrohres angebracht sein, da sich sonst in dem dadurch entstehenden toten Raum zwischen dem Ansatzrohr und dem Verschlußstopfen *f* Luft halten kann, die sich erst allmählich mit dem Wasserstoff mischt und Veranlassung zu der sehr schädlichen Bildung von Wassertropfen in der Verengung der Glühröhre gibt.

Als Trockenmittel hat sich, wie auch von verschiedenen anderen Seiten bestätigt wurde, kristallisiertes Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) immer noch am besten bewährt, da es völlig neutral reagiert und keinerlei zersetzende Wirkung auf Arsenwasserstoff ausübt. Es wird damit zwar nur eine „Trockenheit“ des Gases von etwa 35 % relativer Feuchtigkeit erreicht, die aber für den vorliegenden Zweck vollständig genügt, denn hinter der Glühstelle scheidet sich bei völliger Luftfreiheit des Gases kein Wasser ab. Da jedoch nicht nur chemische, sondern auch physikalische Einflüsse, z. B. die Berührung mit scharfen Kanten oder feinverteilten Körnchen, eine Zersetzung des Arsenwasserstoffs bewirken können (7,22), so sind allzu kleine Kristalle des Calciumchlorids zu vermeiden. Größere Kristallbrocken in die Form zu bringen, daß sie in das Trockenrohr hineinpassen, ist

recht umständlich; folgender Ausweg hat sich als sehr praktisch erwiesen.

Man füllt das Trockenrohr der Länge nach zu etwa $\frac{2}{3}$ des Querschnittes mit kleinen Calciumchlorid-Kristallen, verschließt es mit dem Gummistopfen *f* und erwärmt, nachdem man es durch Einsetzen des Gummistopfens *b* in das Entwicklungsgefäß *a* in waagerechte Lage gebracht hat, gelinde mit fächernder Flamme bis zum beginnenden Schmelzen und Zusammenfließen der Kristalle; es bildet sich eine glatte Oberfläche, die zum Trocknen des darüberstreichenden Gases völlig genügt. Wenn sich im Laufe der Versuche soviel Feuchtigkeit angesammelt hat, daß die Salzmasse von einer dickflüssigen Schicht bedeckt ist, läßt man in einer Versuchspause die flüssige Masse abfließen; bei Nichtgebrauch des Entwicklungsgefäßes verschließt man die Ansatzöffnung *g* durch einen nichtdurchbohrten Gummistopfen *h₂*, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

5. Glühröhren (i).

Die Glühröhren werden jetzt in der Form hergestellt (14), daß sie von beiden Seiten aus zweimal, also im ganzen viermal, benutzt werden können, was bei sparsamen Mitteln für größeren Verbrauch beachtlich sein dürfte. Diese „Arsendoppelröhren“ haben gleichzeitig den Vorteil, daß sie sich in größeren Mengen, zwischen Wellpappe verpackt, bruchsicher verschicken lassen.

Das Glas muß zweistündiges Glühen in der Bunsenflamme aushalten können, ohne zusammenzuschmelzen. Das aus Böhmen bezogene Glas hat sich in den letzten Jahren weniger bewährt; dagegen wird jetzt von der Firma *Schott u. Gen.* in Jena ein brauchbares „Supremaxglas“ in Röhrenform von 8 mm äußerem und 5 mm innerem Durchmesser hergestellt, das zu den Arsendoppelröhren verarbeitet wird¹⁾.

6. Kühlvorrichtung.

Statt der früher benutzten Porzellanschale dient seit langer Zeit ein Becherglas (*i*) von etwa 300 cm³ Inhalt für die Aufnahme des Kühlwassers; dieses steht auf einem Holzbrett (*k*) von 10 cm Breite und 18 cm Länge, das auf dem in einer Höhe von etwa 40 cm festgeschraubten Eiserring eines gewöhnlichen Laboratoriums-Eisengestells durch ein paar von unten eingeschlagene Nägel befestigt ist. Das Becherglas wird mit destilliertem Wasser gefüllt, dem einige Tropfen Quecksilberchlorid-Lösung zugesetzt werden. Besonderes Abkühlen durch Eisstücke ist nicht notwendig, aber empfehlenswert. Leitungswasser ist, besonders wenn es einigermaßen kalkhaltig ist, zu vermeiden, da sich die Kühlfäden alsbald infolge der Wasserverdunstung mit Kalk sättigen und unbrauchbar werden. Der Zusatz von etwas Quecksilbersalz soll das Wuchern von Bakterien und Pilzen in den Kühlfäden und damit das Verstopfen der feinen Poren verhindern.

Als Kühlfäden (*m*) dienen je zwei Baumwollfäden. Bei der im allgemeinen empfehlenswerten Aufstellung von zwei *Marsh-Liebig*-Apparaten nebeneinander, d. h. rechts und links des Eisengestells, nimmt man einen Baumwoll-Doppelfaden von etwa 1 $\frac{3}{4}$ m Länge, macht an beiden Enden je einen Knoten und bindet ihn in der Mitte um ein passend gebogenes Stück Glasstab, der als Anker für die Fäden in dem mit Wasser gefüllten Becherglase *l* dient. Die mit Wasser getränkten Doppelfäden werden zum Gebrauch um die verengten Stellen der Glühröhren in etwa 10 mm Abstand vom Flammenrande zweimal herumgeschlungen, und die freien Enden werden in das untere leere Becherglas *n* gelegt. Das durch die Fäden in das

¹⁾ Brauchbare Arsendoppelröhren sowie die übrigen Gerätschaften werden geliefert von den Firmen: Otto Preßler, Leipzig C 1, Glockenstr. 11, und Dr. Hermann Rohrbeck Nachf., Berlin NW 7, Albrechtstr. 15.

untere Becherglas abfließende Wasser wird von Zeit zu Zeit durch Nachfüllen von frischem Wasser in das obere Becherglas ergänzt.

V. Ausführung des Arsennachweises.

Um ein sicheres Gelingen der Versuche zu gewährleisten, sind für das Arbeiten mit dem *Marsh-Liebig*-Apparat verschiedene Vorsichtsmaßnahmen zu beobachten, die hier im Zusammenhang kurz besprochen werden sollen.

1. Vertreibung der Luft durch Wasserstoff.

Da jede Spur Luft, die im Entwicklungsgefäß zurückbleibt, zur Bildung von Wasser an der Glühstelle (ohne Explosionserscheinungen) führt, wodurch die Abscheidung eines Arsenspiegels an der Kühlstelle erschwert oder bei-

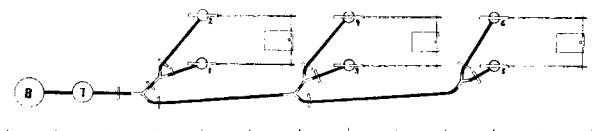


Abb. 2.

sehr geringen Arsenmengen ganz verhindert wird, ist eine möglichst vollständige Vertreibung der Luft zunächst das Notwendigste. Zur Beschleunigung dieses Vorganges wird, unter Schonung des Zinks im Entwicklungsgefäß, reines Wasserstoffgas von außen durch das Steigrohr durchgeleitet. Das aus Zink-Kupfer-Legierung (mit einem Gehalt von etwa 10% Kupfer) (10) und 20%iger möglichst reiner Schwefelsäure im *Kippschen Apparat* entwickelte Wasserstoffgas wird der Sicherheit halber noch durch ein Reinigungsgefäß geleitet. Statt der früher empfohlenen Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung (9) dient jetzt ein mit Adsorptionskohle gefüllter Trockenturm dazu, die letzten Spuren Arsenwasserstoff wie andere Verunreinigungen mit völliger Sicherheit zurückzuhalten (19). Bequemer als die Entwicklung des Wasserstoffs aus dem *Kippschen Apparat* ist die Verwendung einer Wasserstoff-Gasbombe mit Reduzierventil, wobei man das Gas ebenfalls zur Reinigung durch den Kohleturm leitet.

Bei größeren Versuchsreihen stellt man zweckmäßig die *Marsh-Liebig*-Apparate paarweise nebeneinander auf, wie das für 6 Apparate z. B. in Abb. 2 schematisch angegeben ist. Aus sämtlichen Apparaten kann dann gleichzeitig unter Verwendung einer Gasbombe (B) und eines Kohleturms (T) die Luft vertrieben werden, indem man das Wasserstoffgas durch mehrere mit Gummidüsen verbundene Gabelrohre den einzelnen *Marsh-Liebig*-Apparaten zuführt. Mit Hilfe von Schraubenquetschhähnen lässt sich der Gasstrom so regeln, daß er die verschiedenen Gefäße mit gleicher Geschwindigkeit durchstreicht.

Zuvor hat man in die einzelnen Entwicklungsgefäße je 4 bis 6 etwa 1 cm lange Stückchen Stangenzink von 4 mm Dmr., die mit 0,5%iger Kupfersulfatlösung behandelt und mit Wasser mehrmals abgespült sind, mit Hilfe von Pinzetten gebracht und aus dem Meßhahntrichter 10 cm³ Wasser einlaufen lassen; das Abflußrohr einschließlich der Hahnbohrung muß ganz mit Wasser gefüllt bleiben. Der Rohrabsatz g des Trockenrohres e (Abb. 1) bleibt dann zunächst mit dem undurchbohrten Gummistopfen h₂ verschlossen, und das oben umgebogene Ende des Steigrohres d wird mit dem Gummidüsen der Wasserstoffzuleitung verbunden. Durch Öffnung der Wasserstoffzuleitung prüft man zunächst, ob alles gasdicht verschlossen ist. Treten nach dem ersten Druckausgleich keine Gasblasen durch das in den einzelnen Entwicklungsgefäßen befindliche Wasser mehr durch, so stellt man die Wasserstoffzuleitung wieder ab und setzt an Stelle der undurchbohrten Gummistopfen h₂ die

Glühröhren i mit Hilfe der durchbohrten Gummistopfen h₁ in die Ansatzrohre g ein. Die anderen Enden der Glühröhren werden zwischen Fließpapier s in die auf gleiche Höhe eingestellten Klammern r der Eisengestelle vorsichtig eingeklemmt. Dann wird die Wasserstoffzuleitung wieder geöffnet und durch Verstellen der Schraubenquetschhähne auf den Zuführungsschlüchen der Gaszutritt zu den einzelnen Entwicklungsgefäßen gleichmäßig geregelt, so daß etwa 3 Gasblasen in der Sekunde hindurchgehen.

Nach 1/2 h ist unter normalen Verhältnissen die Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Die Wasserstoffzuleitung wird abgestellt, die Gummischläuche werden von den Steigrohren entfernt, und aus den Meßhahntrichtern c läßt man je 10 cm³ einer 8 n- (32%) Schwefelsäure in die Entwicklungsgefäße a laufen, die durch die gleiche Menge des darin enthaltenen Wassers auf 4 n-Säure verdünnt wird. Während die Wasserstoffentwicklung aus Zink und Säure einsetzt, entzündet man die Gasflammen unter den Glühstellen.

Benutzt man zur Vertreibung der Luft keine Wasserstoffbombe oder keinen *Kippschen Apparat*, so läßt man zu Beginn des Versuchs nicht erst Wasser in das Entwicklungsgefäß laufen, sondern 20 cm³ einer 4 n- (17,5%) Schwefelsäure und entzündet die Flammen erst nach etwa 3/4 h.

2. Regelung der Flammen und Prüfung auf Luftfreiheit.

Die nichtleuchtende Bunsenflamme muß durch Regelung der Luftzufuhr so eingestellt werden, daß der innere Flammenkegel das Glühröhr nicht erreicht, da sonst durch den in der Mitte der Glühstelle entstehenden kühleren Raum

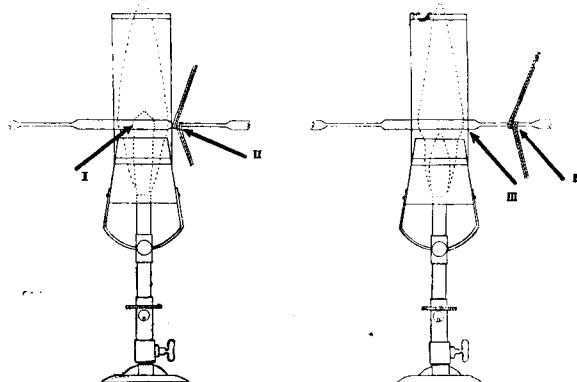


Abb. 3.

(Abb. 3, I) eine vollkommene Abscheidung des Arsenspiegels gestört wird. Der Brenner muß so unter die Glühstelle gesetzt werden, daß die Flammengrenze genau an der Stelle die Glühröhre schneidet, wo die Verengung beginnt. Ist sie zu weit davon entfernt (Abb. 3, III), so wird die Bildung des Arsenspiegels ebenfalls geschädigt. Ist die Flamme richtig eingestellt, so wird das Schutzdrahtnetz qu aufgesetzt, der Kühlrohrfaden m vorsichtig in 10 mm Entfernung von der Flamme zweimal um die verengte Stelle der Glühröhre geschnitten und das untere Ende in das leere Becherglas n gelegt. (Fehlerhafte Kühlstellen II u. IV in Abb. 3.)

Nach einigen Minuten schiebt man mit Hilfe eines spitzen Glasstabes oder einer spitz ausgezogenen und zugeschmolzenen Gläsröhre (Stück zerbrochener Glühröhre) die Kühlfäden etwas seitwärts, um zu prüfen, ob sich im Innern der Röhre an der Kühlstelle etwa Wasser abgeschieden hat. Sollte dieses der Fall sein, so muß man die Kühlfäden zunächst wieder ganz entfernen, das Wasser durch gelindes, vorsichtiges Erwärmern vertreiben und nach einiger Zeit unter Erneuerung der Kühlvorrichtung die

Prüfung wiederholen. Sollten die Kühlfäden nicht mehr feucht genug sein, so kann man mit Hilfe einer kleinen Pipette von unten nach oben gehend die Fäden wieder mit Wasser tränken, wobei natürlich besondere Vorsicht notwendig ist, damit nicht die heiße Glühröhre springt.

3. Prüfung auf Arsenfreiheit.

Die nächste Aufgabe ist, die zur Wasserstoffentwicklung benutzten Chemikalien (Zink und Schwefelsäure) auf Arsenfreiheit zu prüfen. Dieses muß man auf jeden Fall dann vornehmen, wenn man neue Chemikalienlieferungen zum ersten Male benutzt. Bei größeren Versuchsreihen läßt man zweckmäßig in einem der 4 oder 6 *Marsh-Liebig*-Apparate die Wasserstoffentwicklung ohne Zusatz einer Untersuchungsprobe als „blindem Versuch“ gehen. Hat sich nach $1\frac{1}{2}$ h keine Spur Arsen abgeschieden, so sind Zink und Säure arsenfrei. Im übrigen aber setzt man die Untersuchungsproben gleich nach Beendigung der Prüfung auf Luftfreiheit hinzu, da sonst zu viel Zink und Schwefelsäure (von denen während des Versuchs nur die letztere ergänzt werden kann) vor Beginn der eigentlichen Untersuchung verbraucht werden würden.

4. Prüfung der Untersuchungsproben.

Hat man keinerlei Anhalt für die zu findende Arsenmenge, so nimmt man am besten für die erste Prüfung $\frac{1}{4}$ der Gesamtlösungsmenge. Die abgemessene Menge wird in den Meßhahntrichter und unter zweimaligem Nachspülen mit etwas 4 n-Schwefelsäure in das Entwicklungsgefäß gebracht. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben, und unterbricht nach $1\frac{1}{2}$ h den Versuch. Erhält man einen Arsenpiegel über 10 mg As, so verwendet man für die zweite und dritte Probe kleinere Mengen. Umgekehrt, ist der Arsenpiegel sehr klein (unter 2 mg), so wird man für die zweite Probe den größeren Teil oder den gesamten Rest verwenden. Jedenfalls wählt man die Menge der Untersuchungsproben zweckmäßig so, daß die Größe des Arsenpiegels zwischen 2 und 10 mg As liegt, da sich diese Mengen am besten schätzen lassen.

5. Arsenpiegel und Arsenbestimmung.

Die Frage, ob sich bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure wirklich alles Arsen verflüchtigt und in der Glühröhre auch vollständig wieder abgesetzt, ist von verschiedener Seite mehrfach geprüft worden. Es hat sich ergeben, daß einerseits bei genügend langer Gasentwicklung, praktisch gesprochen, alles Arsen ausgetrieben wird, und daß andererseits bei genügend langsamer Entwicklung und genügender Kühlung so gut wie alles Arsen als Spiegel wiedergewonnen werden kann, allerdings nur, wenn es sich um nicht zu große Mengen handelt. Dieses ging auch aus den früher von mir veranlaßten Versuchen von *M. Paucke* (8) hervor. Die mit der *Nernstschen Mikrowaage* (5) ausgeführten Wägungen ergaben, daß Arsenmengen bis zu 0,090 mg As bei langsamer Zufuhr zum Entwicklungsgefäß (stündlich 0,015 mg) mit einer Ausbeute von 96—97% als Arsenpiegel wiedergewonnen werden konnten. Obwohl die Mikrowaagen inzwischen sehr vervollkommen sind, reichen sie doch in ihrer Empfindlichkeit zum Nachweis der kleinsten mit dem *Marsh-Liebig*-Apparat noch erkennbaren Arsenmengen nicht aus. Hier muß man sich mit der Tatsache begnügen, daß eine solch winzige Menge wie 0,0001 mg As, die einer Arsenwasserstoffmenge von etwa $\frac{1}{30}$ mm³ Gas entspricht, noch als sichtbarer Spiegel erscheint, und darf wohl annehmen, daß es sich dabei ebenfalls um eine ähnliche prozentuale Ausbeute handelt wie bei der 900fachen Menge.

Bei der Behandlung und für die Beurteilung der Arsenpiegel ist noch folgendes zu beachten. Das an der Glaswandung als „Spiegel“ abgeschiedene Arsen verflüchtigt sich auch bei Zimmertemperatur verhältnismäßig leicht wieder. Einen Arsenpiegel von 1—2 mg kann

man z. B. beim Durchleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes recht schnell verschwinden sehen. Wenn diese Verflüchtigungsgefahr bei der gewöhnlichen Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure auch viel geringer ist, so muß man doch aus zwei Gründen darauf achthalten; einerseits aus Rücksicht auf die schon fertigen Spiegel, die beim weiteren Durchleiten von Gas durch dasselbe Rohr allmählich kleiner werden, andererseits im Hinblick auf die neu auszuführende Untersuchung. Es dürfen also die entwickelten Gase, bevor sie die Glühstelle erreichen, nicht schon über einen Arsenpiegel hinweggehen, da sie von diesem Spuren Arsen mitnehmen und an der gekühlten Stelle der Glühröhre als Spiegel absetzen können, ohne daß sie ursprünglich überhaupt Arsen enthalten haben.

Für die Benutzung der vier Glühstellen der „Arsendoppelröhren“ ergibt sich daher folgende Reihenfolge als zweckmäßig:

1. Glühstelle III, 2. nach Umdrehung der Glühröhre Glühstelle IV, 3. nach abermaliger Umdrehung der Röhre Glühstelle I. Es bleibt noch Glühstelle II, bei deren Benutzung die entwickelten Gase über die Spiegel IV und III streichen müssen. Nach Vertreibung der Spiegel IV und III kann man auch die Glühstelle II noch benutzen, aber nur in Fällen, wo es nicht auf den Nachweis geringster Spuren (etwa unter 0,001 mg) Arsen ankommt.

Die Arsenbestimmung geschieht in der früher beschriebenen Weise durch Vergleich mit einer Reihe von Normalspiegeln, die man sich unter Verwendung von Arsenlösungen bekannten Gehalts hergestellt hat. Bei jeder Untersuchung sollte man möglichst drei Proben verschiedener Größe im *Marsh-Liebig*-Apparat prüfen und die Größe jedes der drei Arsenpiegel unabhängig voneinander schätzen. Aus den auf die Gesamtmenge umgerechneten drei Einzelwerten ergibt sich dann der Mittelwert als der gefundene Arsengehalt.

Die Aufbewahrung der Arsenpiegel nach dem von *Th. Panzer* (4) angegebenen Verfahren (Einschmelzen mit etwas Phosphorpentoxyd) hat sich durchaus bewährt. Meine im Jahre 1904 hergestellten und auf diese Weise aufbewahrten, natürlich auch vor Licht geschützten Normalspiegel haben sich, nunmehr über 30 Jahre, größtenteils, bis hinunter zu den kleinsten Spiegeln von 0,0001 mg As, unverändert gehalten. Nur da, wo durch Zerbrechen der Röhren Luft und Feuchtigkeit Zutritt erhielten, sind die Spiegel verschwunden.

Schrifttum, zeitlich geordnet:

- (1) *F. A. Flückiger*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **227**, 12 [1889]. — (2) *A. Neumann*, Arch. Anatomi. u. Physiol. **1897**, 552 u. **1900**, 159. — (3) *A. Neumann*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **37**, 115 [1902] u. **43**, 32 [1904]. — (4) *Th. Panzer*, Verh. Naturf. Vers. Karlsbad **1902**, II, 79; Chem. Ztrbl. **1903**, II, 821. — (5) *W. Nernst* u. *E. W. Riesenfeld*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2086 [1903]. — (6) *G. Lockemann*, diese Ztschr. **18**, 416 [1905]. — (7) *G. Lockemann*, ebenda **18**, 491 [1905]. — (8) *M. Paucke*, Beitrag zum Nachweis von Arsen. Diss. Leipzig 1907. — (9) *H. Reckleben* u. *G. Lockemann*, diese Ztschr. **21**, 433 [1908]. — (10) *G. Lockemann*, Biochem. Z. **35**, 490 [1911]. — (11) *G. Lockemann* u. *M. Paucke*, Z. Kolloidchem. **8**, 273 [1911]. — (12) *G. Lockemann* u. *F. Lucius*, Z. physik. Chem. **83**, 735 [1913]. — (13) *O. Billeter*, Helv. chim. Acta **1**, 475 [1918]. — (14) *G. Lockemann*, diese Ztschr. **34**, 396 [1921]. — (15) *H. Scheucher*, Mh. Chem. **42**, 411 [1921]. — (16) *G. Lockemann*, diese Ztschr. **34**, 594 [1921]. — (17) *G. Lockemann*, ebenda **35**, 357 [1922]. — (18) *O. Billeter*, Helv. chim. Acta **6**, 258 u. 771 [1923]. — (19) *G. Lockemann*, diese Ztschr. **39**, 1125 [1926]. — (20) *G. Lockemann*, Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **34**, 815 [1926]. — (21) *T. Callan* u. *S. G. Clifford*, Analyst **55**, 102 [1930]. (Ref. Z. analyt. Chem. **83**, 388 [1931].) — (22) *G. Lockemann*, Z. analyt. Chem. **99**, 178 [1934]. — (23) *G. Lockemann*, ebenda **100**, 20 [1935].