

setzungen sehr verschieden sein dürfte und die Trocknung unter ähnlichen Bedingungen im Laufe der Analyse außerdem eine ziemliche Erschwerung bedeuten würde, ist hier die Trocknung bei Zimmertemperatur vorgeschrieben. Diese bringt im Vergleich zur Trocknung bei erhöhter Temperatur abermals eine etwas größere Farbstoffaffinität mit sich. Hierdurch wird man meist keine Idealdiagramme, sondern Kennlinien erhalten, die in ihrem ersten Teil etwas ansteigen. Diese unerwünschte Affinitätssteigerung zeigt sich z. B. bei einer mit 10%iger Natronlauge mercerisierten Ware darin, daß bei der Nachmercerisation für 10%ige Lauge nicht die Affinitätszahl 100, sondern in der Regel bis zu 110 und in Ausnahmefällen bis zu 120 erhalten wird. Diesem ersten Anstieg ist daher keine große Bedeutung beizumessen.

Ausschlaggebend ist vielmehr folgendes: War das Gewebe mit schwachen Laugen (um 10% Natriumhydroxyd) mercerisiert worden, so erreicht das Affinitätsdiagramm bei weitem nicht mehr die Höhe des Diagramms einer unmercerisierten Baumwolle. Die Nachmercerisation mit 15%iger Lauge bewirkt noch eine kräftige Affinitätssteigerung. War das Gewebe mit stärkeren (15% Natriumhydroxyd oder mehr) Laugen behandelt worden, so wird

das Mercerisationsdiagramm zwar auch häufig aus den oben angeführten Gründen im Beginn einen kleinen Anstieg bis 110 oder sogar 120 aufweisen; im Unterschied zu Baumwolle, die schwächer mercerisiert wurden, erhebt sich jedoch die Kennlinie kaum in ihrem weiteren Verlauf über diesen Wert, und der kräftige Anstieg zwischen 10 und 15% Natriumhydroxyd fehlt, ist nicht nennenswert oder sogar zuweilen durch eine Affinitätsminderung ersetzt.

Im Gebiet der Vollmercerisation, also von 15% Alkali an aufwärts, zeigen die Mercerisationsdiagramme erwartungsgemäß keine ausgesprochenen Unterschiede mehr. Diagnostische Differenzierungen lassen sich daher in diesem Bereich kaum mehr durchführen und sind auch ohne praktische Bedeutung.

Selbstverständlich ist die Beurteilung mercerisierter Baumwolle zu schwierig, um sich mit der rein mechanischen Anwendung einer einzigen Methode für ihre Untersuchung begnügen zu können. Das vorstehend geschilderte Verfahren dürfte jedoch dort von Wert sein, wo eine Ware aus besonderen Gründen anderen Untersuchungsmethoden nicht zugänglich ist, oder wo es sich darum handelt, die nach anderen Methoden erzielten Ergebnisse zu überprüfen oder zu erhärten. [A. 6.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Handhabung des Gutzeitschen Arsennachweises als quantitative Methode zur Reihenuntersuchung

Von Dr.-Ing. KARL UHL,

Hauptlaboratorium der Chemischen Werke  
vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 5. November 1936

Die klassische Methode der Arsenbestimmung nach *Marsh-Liebig* durch thermische  $\text{AsH}_3$ -Zersetzung und vergleichsweise Beobachtung der Größe des entstehenden Metallspiegels ist, selbst nach den besonders von *G. Lockemann* verbesserten Ausführungsvorschriften<sup>1)</sup>, für den täglichen Gebrauch in Laboratorien, die in möglichst kurzer Zeit viele Bestimmungen kleiner und kleinster Arsenmengen auszuführen haben, verhältnismäßig unhandlich. Weit bessere Aussichten hierfür bot die auf *Gutzeit* zurückgehende, von *C. R. Sanger* und *O. F. Black*<sup>2)</sup>, *F. Hefti*<sup>3)</sup>, später von *K. Beck* und *E. Merres*<sup>4)</sup>, *W. Deckert*<sup>5)</sup>, *R. Hünerbein*<sup>6)</sup> u. a. bearbeitete colorimetrische Bestimmung. Sie beruht auf der Färbung, welche von Arsenwasserstoff mit Mercurichlorid oder -bromid auf Papier oder Baumwolle erzeugt wird. Steigende Mengen  $\text{AsH}_3$  entsprechen einer Farbvertiefung von Gelb nach Braun. (*A. Gotthelf* nimmt die Bildung einer Verbindung  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$  bzw.  $\text{As}(\text{HgCl})_3$  an<sup>7)</sup>.) Der Arsenwasserstoff wird, wie nach *Marsh-Liebig*, durch Reduktion von  $\text{As}^{\text{III}}$ - oder  $\text{As}^{\text{V}}$ -Verbindungen mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugt, gegebenenfalls nach geeigneter Vorbehandlung des arsenhaltigen Materials zur Zerstörung anderer verflüchtigungsfähiger Bestandteile oder zur Freilegung des Arsens aus reaktionsträgen Bindungsformen. Eine solche Vorbereitung enthält immer Fehlermöglichkeiten, so daß man

sich am besten durch Parallelbestimmungen mit und ohne vorhergehende Behandlung überzeugt, daß sie notwendig ist.

Die Vorrichtung zur Entwicklung des  $\text{AsH}_3$  und Zuführung zum Quecksilberträger hat mannigfaltige Abwandlungen erfahren. Untersuchungen über Form und Art des angewandten Zinks, Katalysator und Säure, das Hg-Reagens und seinen Träger hat kürzlich *W. Mühlstepp* übersichtlich zusammengestellt<sup>8)</sup>. Eine der einfachsten Vorrichtungen ist die, welche das fünfte Englische Arzneibuch<sup>9)</sup> vorschreibt. Sie besteht nur aus dem Entwicklungsgefäß und einem Glasrohr (Abb. 1). Das untere, ausgezogene Ende des Glasröhrchens ist offen. Durch das seitliche, größere Loch treten die Gase ein. Mitgerissene Flüssigkeitsteilchen können durch die Spitze wieder in die Flasche zurückgelangen. Zum Abfangen von  $\text{H}_2\text{S}$  wird trockenes Bleiacetapapier eingelegt. Das obere Ende des Röhrchens wird mit einem Hütchen aus sublimat-haltigem Papier verschlossen.

Diese Vorrichtung liefert wegen ihrer Einfachheit bessere Ergebnisse als die umständlicheren Anordnungen (z. B. mit der Notwendigkeit oftmaliger Erneuerung des ewig zerfließlichen Chlorcalciums usw.<sup>6)</sup>), weil sich alles in kleinstmöglichem Raum abspielt (keine „toten Winkel“) und weil man viele Proben gleichzeitig zu mehrfacher

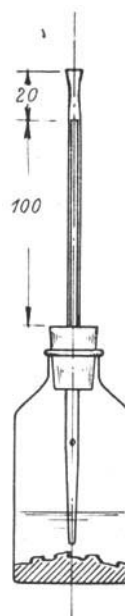


Abb. 1.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 199 [1935].

<sup>2)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 26, 1115 [1907].

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

<sup>4)</sup> Arb. Kais. Gesundh.-Amt 50, 38 [1917].

<sup>5)</sup> Z. analyt. Chem. 88, 7 [1932].

<sup>6)</sup> Chemiker-Ztg. 48, 380 [1924].

<sup>7)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 22, 191 [1903].

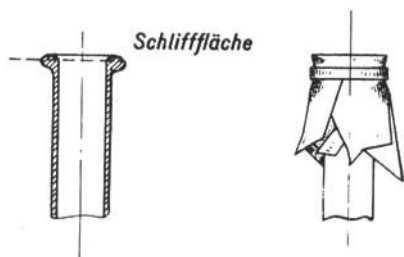
<sup>8)</sup> Z. analyt. Chem. 104, 333—344 [1936].

<sup>9)</sup> The British Pharmacopoeia 1914, ref. F. Stadlmayr, Z. analyt. Chem. 58, 568—576 [1919].

Parallelbestimmung ansetzen kann. Die Wiederholungen in beliebiger Anzahl lassen ein zufälliges Versagen erkennen.

Ohne im einzelnen auf die Anwendungsvorschriften des britischen Arzneibuches zurückzugreifen, haben wir die für eine allgemeine Anwendung der Vorrichtung notwendigen Bedingungen gesucht unter der Voraussetzung, daß das Arsen entweder von vornherein in einer leicht mit naszierendem Wasserstoff reagierenden Form vorliegt (wie in den meisten anorganischen Lösungen und Feststoffen) oder daß es durch geeignete Behandlung, z. B. nach Lockemann<sup>10)</sup> oder Fresenius-Babo<sup>11)</sup>, frei gemacht wird (wie bei vielen organischen Stoffen).

1. **Apparat:** Die Röhrchen brauchen kurz vor dem oberen Ende nicht eingezogen zu sein, sollen dagegen einen umgebördelten, plangeschliffenen Rand haben (Abb. 2a), die lichte Weite dieses Randes muß bei allen zu den Reihen ver-



wendeten Röhrchen übereinstimmen. Das Quecksilberpapier läßt sich dann mit Hilfe eines Gummiringes (Abb. 2b) so als Hütchen anlegen, daß der mit  $\text{AsH}_3$  beladene Wasserstoff nur eine scharf umgrenzte Kreisfläche stets gleicher Größe durchstreichen kann. Eine Verminderung der Farbintensität durch teilweise As-Ablagerung außerhalb des gewünschten Kreises oder in abstehenden Falten des Hütchens ist dann nicht möglich.

Das Entwicklerfläschchen ist samt aufgesetztem Röhrchen vor der ersten Benutzung mehrmals blind mit Zink und Schwefelsäure (s. unten) zu beschicken, damit allenfalls Arsen-spuren aus Glas und Gummistopfen entfernt werden.

## 2. Auswahl der Reagenzien:

a) Granuliertes Zink (arsenfrei, von E. Merck) hat gegenüber Zinkstangen den Vorteil, daß sich zufällige Passivierungen der Oberflächen einzelner Stückchen nicht merklich auswirken können, da die Oberfläche einer bestimmten Gewichtsmenge Granalien größer ist als die von Stangen. Ein besonderer Katalysator ist dann nach unserer Erfahrung nicht nötig.

b) Zur Wasserstoffentwicklung wird Schwefelsäure benutzt, denn einerseits ist sie anscheinend leichter in wirklich arsenfreiem Zustande käuflich als Salzsäure und andererseits entwickelt sie nach unseren Beobachtungen einen gleichmäßigeren Wasserstoffstrom; Anwendung nach Verdünnung mit der siebenfachen Menge doppelt destillierten Wassers.

c) Bleiacetatpapier wird durch Tränken von glattem Filtrierpapier in 10%iger Lösung und nachfolgende Luft-trocknung hergestellt.

d) Als Quecksilberreagenspapier eignet sich am besten ein weiches, nicht zu dickes Filtrierpapier<sup>12)</sup>. Man zieht Blätter von etwa  $10 \times 10$  cm durch eine 5%ige alkoholische Mercuribromidlösung und hängt sie sofort zum Trocknen in einem nicht zu hellen, trocknen Raum auf. Man schneidet dann die Blätter in Streifen von 2 cm Breite und verwirft vorsichtshalber den Streifen, der beim Trocknen den unteren Rand bildete. Die Streifen werden weiter in  $2 \times 2$  cm große Stückchen geschnitten und in einer braunen Glasflasche aufbewahrt.

So hergestelltes Mercuribromidpapier gibt bereits mit 1  $\gamma$  Arsen immer eine deutliche Gelbfärbung. Sublimatpapier gibt mit 1  $\gamma$  As noch keine einwandfrei sichtbare Färbung. Eine Reihe von 1—12  $\gamma$  Arsen zeigt mit dem Bromid deutlich unter-

scheidbare Abstufungen. Der gelbe Grundton ist, bis etwa 5  $\gamma$  zunehmend, grünstichig und nimmt anschließend bräunliche bis braunrote Tönungen an. Man kann sagen, daß das Chlorid um ungefähr 2  $\gamma$  unempfindlicher ist als das Bromid. — Dagegen ist Goldchlorid noch bedeutend empfindlicher als Mercuribromid; es nimmt eine kräftige, blauviolette Färbung an, die aber nur unter etwa 0,5  $\gamma$  einigermaßen proportional abgestuft ist. Da demnach die relative Empfindlichkeit in einem Bereich sehr kleiner absoluter Arsenmengen liegt, würde die Einwaage von Stoffen mit z. B. 3—10  $\gamma$  As pro 1 g so klein, daß durch den relativ höheren Abmeß- bzw. Wägefehler und durch die größere Unsicherheit im Erfassen einer Probe von richtigem Durchschnitt der Vorzug hoher absoluter Empfindlichkeit des Goldchloridpapiers wieder aufgehoben wäre, außerdem liegt die Empfindlichkeitsschwelle innerhalb jener Arsenmengen, die teils durch Luft, teils durch die Reagenzien schon in die Untersuchung eingeschleppt werden können.

3. **Arbeitsweise:** Sonnenlicht ist peinlichst fernzuhalten. Man bringt in das Entwicklerfläschchen 10 g Zinkgranalien, dazu so viel doppelt dest. Wasser, daß diese gerade bedeckt sind, und 0,5—5 g Substanz (s. unten), fügt 25 cm<sup>3</sup> verd. Schwefelsäure hinzu und setzt das Röhrchen mit dem Mercuripapierhütchen auf. Man stellt das Ganze bis zum Halse des Fläschchens sofort für  $1\frac{1}{2}$  h in Wasser von 25°. Diese Zeit gibt nach unseren Untersuchungen erst die Gewähr, daß wirklich die  $\text{AsH}_3$ -Entwicklung beendet ist. Das Wasserbad von 25° fördert einen raschen und gleichmäßigen Einsatz der Wasserstoffentwicklung ohne zu große Heftigkeit.

Die der erzielten Farbtiefe entsprechende Arsenmenge wird dann an Hand einer Vergleichsskala festgestellt, die man sich gemäß einer Testreihe mit bekannten Arsenmengen auf einem glatten Filtrierpapierstreifen mit Pastellfarben herstellen kann.

Es ist unbedingt nötig, immer mindestens 2, besser 3 Proben der betreffenden Substanz anzusetzen, entweder in gleicher Menge oder noch vorteilhafter in verschiedenen Mengen, z. B. 0,5 g, 1 g und 2 g. Entsprechen die Färbungen dann z. B. 2, 4 und 8  $\gamma$  As, so kann man mit größter Sicherheit behaupten, daß 1 g 4  $\gamma$  As enthält. Bleibt andererseits z. B. bei 0,5 g Einwaage die Färbung aus, während sie bei 1 g gerade auftritt und bei 2 g den Fleck von 2  $\gamma$  ergibt, so hat man den gefundenen Wert von 1  $\gamma$  pro 1 g nach oben und unten abgeriegelt.

Es ist selbstverständlich, daß man immer Blindversuche ansetzt, und vorteilhaft, trotz Vergleichsfarbskala gelegentlich Bestimmungen bekannter Arsenmengen mit vorzunehmen. Die Kontrolle der Vergleichsskala ist besonders wichtig nach Neuherstellung eines Vorrats an Reagenspapierchen.

Handelt es sich um die Untersuchung von festen Stoffen, die einer besonderen Vorbehandlung nicht bedürfen, so empfiehlt es sich, erst eine größere Menge zu lösen und dann dieser Lösung die zur Bestimmung nötige Menge zu entnehmen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß selbst Salze, in die das Arsen durch Mitaukristallisieren gelangt ist, dieses durchaus nicht immer so homogen verteilt enthalten, daß in jeder Teilmenge von 1—4 g der gleiche Wert zu finden ist. In einem Falle enthielt ein wasserlösliches Alkalisalz 2  $\gamma$  As/g. Durch mehrfache direkte Einwaage von je 1 g wurden aber außerdem 0 und 4  $\gamma$  Arsen gefunden. Bei Herstellung von 100 cm<sup>3</sup> einer 25 Vol.-%igen Lösung dieses Salzes und Entnahme von mehrmals je 4 cm<sup>3</sup> dieser Lösung zu einzelnen Bestimmungen entstanden jedoch übereinstimmend Färbungen, die je 2  $\gamma$  entsprachen. Es scheint also, daß in Salzen Kristallite von Arsenverbindungen im mehrfachen Gewicht der Durchschnittsmenge pro 1 g Substanz vorkommen, so daß man bei direkter Einwaage von 1-g-Proben kein Arsen oder die mehrfache Durchschnittsmenge findet.

Es ist wichtig, daß man zur Ergänzung des verbrauchten Zinks nicht einfach in die einzelnen Entwicklerfläschchen neue Granalien gibt, sondern daß man nach jeder Untersuchungsreihe das Zink aus sämtlichen benutzten Fläschchen zusammenschüttet, mit verd. Salpetersäure kurz wäscht, mit doppelt dest. Wasser gründlich nachspült, neue Granalien hinzumischt und das Ganze wieder auf die Entwicklerfläschchen verteilt. Man behält dann die denkbar beste Übereinstimmung in den  $\text{H}_2$ -Entwicklungsgeschwindigkeiten. [A. 5.]

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 18, 416 [1905].

<sup>11)</sup> Liebig's Ann. Chem. 49, 287 [1844].

<sup>12)</sup> Besonders die Sorte Nr. 598 von Schleicher & Schüll.