

Aus allen diesen Versuchen — insbesondere den unter Verwendung von Natriumhydroxyd angestellten —, mit deren Durcharbeitung und Ergänzung wir zur Zeit noch beschäftigt sind, geht ohne Zweifel hervor, dass es in den Grenzen eines Laboratoriumsversuches ohne Schwierigkeit und unter Erzielung hoher Stromausbeuten möglich ist, aus Ammoniak durch Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs bei Gegenwart des als Katalysator wirkenden Kupferhydroxyds salpetrig-saure und salpetersaure Salze zu gewinnen.

Durch Vergrösserung der Apparate, insbesondere durch die leicht ausführbare ausgiebige Vergrösserung der Eisenanode dürfte es auch möglich sein, selbst grosse Mengen Nitrite und Nitrate darzustellen.

Ob es aber gelingen wird, auf G. d dieser Versuche eine Methode zur lohnenden Fabrication von salpetersauren und salpetrig-sauren Salzen auszuarbeiten, muss dahingestellt bleiben.

#### 478. Wilhelm Biltz: Ueber die Einwirkung arseniger Säure auf »frisch gefälltes Eisenhydroxyd«.

(Nach Versuchen von Paul Behre mitgetheilt von W. Biltz.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Juli 1904.)

Die Entdeckung der Thatsache, dass frisch gefälltes Eisenhydroxyd arsenige Säure aus ihren Lösungen sehr weitgehend aufnimmt, und die Prüfung dieses Präparates als Antidot bei Arsenikvergiftungen bildet, wie bekannt, das wissenschaftliche Erstlingswerk Bunsen's<sup>1)</sup>. Bunsen erklärte sich die Wirkungsweise des Eisenhydroxyds durch die Bildung eines basischen Ferriarsenits; durch Mischen einer Lösung von einer gewissen Menge Eisenhydroxyd in Essigsäure mit arseniger Säure konnte er einen Niederschlag erhalten, der die Zusammensetzung  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  besass; es lag damals also in der That kein Grund vor, nach einer anderen Erklärung zu suchen. Auch die Folgezeit hat an dieser Auffassung zunächst nichts geändert. Guibourt<sup>2)</sup>, welcher 1840 die Versuche Bunsen's aufnahm, bestimmte die Grenzen etwas genauer, innerhalb welcher arsenige Säure durch Eisenhydroxyd vollständig gebunden wird; durch Fällen von Natrinnarsenitlösung

<sup>1)</sup> Bunsen und Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, Göttingen 1834.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. [2] 23, 69 [1840].

mit Ferrisulfat konnte er ferner einen im feuchten Zustande gelben, im trocknen Zustande rubinrothen Niederschlag darstellen, in welchem Eisenoxyd zu arseniger Säure im Verhältnisse 2 : 3 standen. Beide von Bunsen und Guibourt beschriebenen Niederschläge sind als Verbindungen der genannten Zusammensetzung in die Handbuchliteratur<sup>1)</sup> übergegangen. Als wesentliche Bedingung für die Wirksamkeit des Präparates wird von allen Beobachtern hervorgehoben, das Eisenhydroxyd müsse feucht und gelatinös sein — »Es scheint das trockne Eisenoxydhydrat nicht in so geeignetem Zustande zu sein, mit der Arsenichtsäure sich zu verbinden, als das noch feuchte, gallertartige Oxydhydrat« (Guibourt) —, es dürfe daher nicht altern. Da frisches Eisenhydroxyd nicht überall zu haben war, wurde daher als ebenso zweckdienlich gallertartige Magnesia vorgeschlagen; es zeigte sich also, dass das Bunsen'sche Präparat kein Specificum ist. Die weitere einschlägige Literatur ist sehr eingehend von Schuchardt berücksichtigt worden in seinen »Untersuchungen über die Anwendung des Magnesiahydrates als Gegenmittel gegen arsenige Säure und Quecksilberchlorid«, Göttingen 1852. Für die Beschaffenheit des Mittels gilt das Gleiche wie für das Eisenhydroxyd. Was die Deutung seiner Wirksamkeit anbetrifft, so war man ursprünglich einer anderen Meinung<sup>2)</sup>, welche aber inzwischen wieder aufgegeben worden ist: »Es zeigt sich, dass sehr fein zertheiltes Pulver, obgleich unwirksam als physiologisches Agens und weit davon entfernt, irgend eine wahre chemische Einwirkung auf die arsenige Säure auszuüben, nichtsdestoweniger unter gewissen Umständen als wirksam erfunden worden ist. So haben Hume in London und Andere ganz entschiedenen Vortheil gefunden von der Anwendung von grossen Dosen Magnesia u. s. w.« Der Beweis, dass die in Frage stehende klassische Reaction zwischen Eisenhydroxyd und arseniger Säure nicht durch eine chemische, sondern durch eine derartige Zustandsaffinität bedingt ist, bildet nebst einer Folgerung für das Gebiet der Theorie moderner Therapie den Inhalt des Nachstehenden.

Zur Entscheidung der Frage ist es nothwendig, die Zusammensetzung des Gebildes aus dem Hydrogel des Eisenoxyds und der arsenigen Säure in Abhängigkeit von der Concentration der Componenten zu betrachten. Die Anordnung solcher Versuche lässt sich nach den auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeiten van Bemmelen's leicht treffen. Constante Mengen des Hydrogels werden mit gleichen Volumen wässriger, arseniger Säure variabler Concentration unter verschiedenen Be-

<sup>1)</sup> Dammer, III, 351.

<sup>2)</sup> Christison, Treatise of Poisons, 4. Aufl., 1845, 362; vgl. Schuchardt, I. c. 11.

dingungen gemischt und nach beendeter Einwirkung die in Lösung verbliebene Menge  $\text{As}_2\text{O}_3$  ermittelt.

Für die Bereitung eines wirksamen Antidotum arsenici liefern ältere Pharmakopoeen<sup>1)</sup> Vorschriften, nach denen z. Th. als Fällungsmittel Magnesia verwendet, also die antitoxische Wirkung jener beiden Reagentien gleichzeitig ausgenutzt wird. Da es uns weniger auf einen möglichst hohen Nutzeffekt, als auf ein wohldefinirtes Präparat ankam, wählten wir ein Hydrogel des Ferrioxyds, wie es durch Fällen einer oxydirten, siedenden Eisenvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird. Für jede Versuchsreihe wurde eine ausreichende Menge auf einmal hergestellt und durch etwa 5-tägiges Decantiren mit heissem Wasser gereinigt. Das Präparat war nur noch sehr schwach sulfathaltig; es bildete eine gleichmässige, braune, breiige Masse ohne körnige Theilchen. In einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt, erhielt es während der Dauer der Versuche seine Wirksamkeit unverändert. Die Gehaltsbestimmung und Dosirung erfolgte ähnlich, wie ich dies vor kurzem für das Hydrogel des basischen Lanthanacetats beschrieben habe<sup>2)</sup>.

In einer geraden Pipette von 10 ccm Inhalt wurde das Magma abgemessen und in einen gewogenen Platiutiegel ausgeblasen; anhaftende Theile wurden mit Wasser auf ein Filter gespült. Die Pipette wurde vor jeder Abmessung getrocknet. Zu Beginn der ersten Serie lieferten 10.0 ccm Hydrogel 1.102, 1.101, 1.104, 1.105 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; im Laufe der Serie 1.105, 1.101 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die Brauchbarkeit des Verfahrens ist hierdurch bewiesen. Die Lösungen arseniger Säure wurden durch Verdünnen einer ziemlich concentrirten Stammlösung glasiger<sup>3)</sup>, arseniger Säure in Wasser bereitet. Der Gehalt wurde durch Titration mit Jodlösung unter Zusatz von Natriumbicarbonat bestimmt.

1. Versuche bei Zimmertemperatur. In einer ersten ausführlichen Versuchsreihe wurde die Aufnahmefähigkeit des Hydrogels für arsenige Säure bei Zimmertemperatur untersucht.

Mit Glasstopfen verschließbare Cylinder von 230 - 250 ccm Inhalt wurden mit je 180 ccm Lösung arseniger Säure, 20 ccm 10-procentiger Kaliumchloridlösung und 10 ccm Hydrogel beschickt. Der Kaliumchloridzusatz hatte lediglich den Zweck, die Trennung von Hydrogel und Lösung nach der Durchmischung zu beschleunigen. An der Einfüllpipette haftende Reste von Hydrogel wurden durch Aufsaugen von Lösung, welche klar über dem einpipettirten Magma stand, entfernt. Die wohl verschlossenen Cylinder wurden nun auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Lösung keine Gehaltabnahme mehr zeigte. Zur Titration wurden je 10—20 ccm der durch 2—3-

<sup>1)</sup> Z. B. Pharmakopoe für das Königreich Hannover 1861, 253.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 719 [1904].

<sup>3)</sup> Ueber die Versuche mit krystallisirter, arseniger Säure vgl. weiter unten.

ständiges Stehen geklärten Flüssigkeit entnommen; je nach Bedarf wurde mit  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{100}$ -Jodlösung titriert. Im allgemeinen stellten sich concentrirte Lösungen etwas schneller ein als verdünnte. Nach 6 Stunden Schüttelns war in jedem Falle Constanze erreicht. Das Verfahren illustriren die folgenden Beispiele:

1. 10 ccm Hydrogel, 50 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Stammlösung, 120 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ccm KCl.

Nach 1 Std. Schüttelns verbrauchten 10 ccm 74.80  $\frac{1}{100}$ -Jod.

»	3	»	»	»	10	»	71.55	»
»	4	»	»	»	10	»	71.30	»
»	6	»	»	»	10	»	71.82	»

2. 10 ccm Hydrogel, 90 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Stammlösung, 90 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ccm KCl.

Nach 1 Std. Schüttelns verbrauchten 10 ccm 17.15  $\frac{1}{10}$ -Jod.

»	3	»	»	»	10	»	16.92	»
»	4	»	»	»	10	»	16.87	»
»	6	»	»	»	10	»	16.87	»

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle und Curventafel dargestellt:

Tabelle I.

No.	Arsenige Säure in Gramm pro 200 ccm.			C	$\Delta C$ in pCt.	C'	$\Delta C'$ in pCt.
	ursprünglich vor handen x	zurück- geblieben x	aufgenommen y				
1	0.261	0.011	0.250	0.588	-7.3	0.680	-0.1
1a	0.261	0.009	0.252	0.581	-0.5	0.659	+4.4
2	0.3915	0.0450	0.3465	0.629	-		
3	0.522	0.107	0.415	0.627	-0.8	0.649	+1.8
3a	0.522	0.108	0.414	0.627	-		
3b	0.522	0.106	0.416	0.627	-		
4	0.6525	0.1690	0.4885	0.672	+6.1	0.690	+9.0
5	0.783	0.277	0.506	0.643	+1.7	0.656	+3.9
6	1.044	0.495	0.549	0.625	-1.2	0.632	+0.2
7	1.305	0.705	0.600	0.640	+1.2	0.644	-2.0
8	1.566	0.949	0.617	0.621	-1.7	0.621	-1.6
8a	1.566	0.954	0.612	0.615	-		
9	1.958	1.305	0.653	0.621	-1.5	0.619	-1.9
10	2.349	1.671	0.678	0.616	-2.6	0.612	-3.0
11	2.610	1.898	0.712	0.632	0.0	0.626	-0.7
12	3.132	2.382	0.750	0.632	+0.2	0.624	-1.1
12a	3.132	2.395	0.737	0.743	-		
13	4.698	3.874	0.824	0.641	+1.4	0.628	-0.4
13a	4.698	3.875	0.823	0.824	-		
			Mittel	0.632		0.631	

In der ersten Spalte der Tabelle ist die Nummer des Versuches eingetragen, in der zweiten die ursprünglich in 200 ccm enthaltene Menge arseniger Säure in Gramm; die dritte enthält die nach dem

Schütteln noch vorhandenen Gramme  $\text{As}_2\text{O}_3$ , dessen 5-facher Werth als Abscisse in der Curventafel benutzt wurde; die vierte enthält die aufgenommenen Gramme  $\text{As}_2\text{O}_3$ , (der zehnte Theil der Ordinaten der Curve); zur Berechnung dieses Werthes wurde die Annahme gemacht,

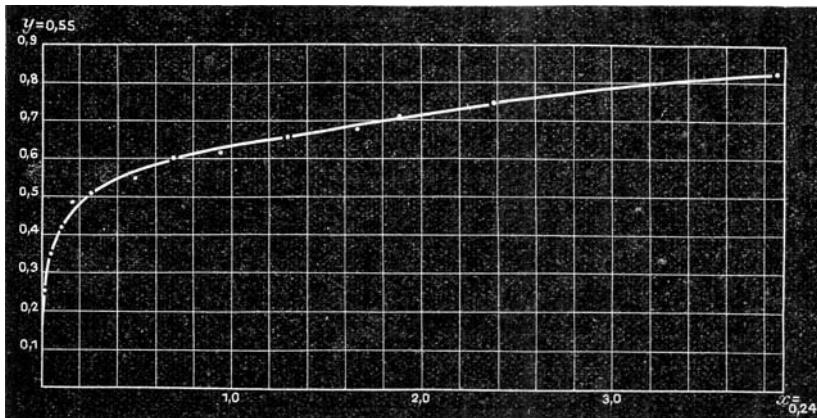


Fig. 1.

dass das Hydrogel des Ferrioxyds in Berührung mit der Lösung weder Wasser aus dieser entfernt noch abgiebt, eine Annahme, welche von vornherein nicht unwahrscheinlich ist und deren Zulässigkeit sich dadurch noch besonders darbietet, dass die auf die angegebene Weise erhaltenen  $x$  und  $y$  in einer überraschend einfachen, rechnerischen Beziehung zu einander stehen. Die Werthe lassen sich mit der Genauigkeit der Versuche durch die Interpolationsformel<sup>1)</sup>:  $\log y = 0.199 \log x + \log C$  darstellen, wie die Constanze des Ausdruckes  $C = 0.632$  (vgl. Spalte 5 und 6 der Tabelle) zeigt. Da der Factor von  $\log x$  sehr nahe  $1/5$  beträgt, so kann man entsprechend abrunden und erhält sodann einen Ausdruck für  $x$  und  $y$ , der sich anderen, für ähnliche Vertheilungsvorgänge gefundenen eng anschliesst:

$$\frac{y^5}{x} = C' = 0.631$$

Die Constanze von  $C'$  ist, wie Spalte 7 und 8 lehren, mit wenigen Ausnahmen noch sehr gut und berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass das zu Grunde liegende Naturgesetz durch die Formel mit ganzzahligen Exponenten auszudrücken ist.

<sup>1)</sup> Die Aufstellung dieser Interpolationsformeln wurde mir durch liebenswürdige Hülfe von mathematischer Seite erleichtert und beschleunigt.

Für die Interpretation des betrachteten Vorganges bieten sich von vornherein drei Möglichkeiten: Die alte Anschauung, dass der zu Grunde liegende Process eine einfache Salzbildung ist, wird schon durch die Berücksichtigung der Curventafel widerlegt. Die Vertheilung erfolgt ohne jede Unstetigkeit, welche der Absättigung einer Verbindung bestimmter Zusammensetzung entspräche. Man könnte hier zwar noch den Einwand erheben, das beobachtete Curvenstück stelle das Dissociationsgebiet einer hydrolysirbaren Verbindung dar. Dem widerspricht aber einmal die Grösse des beobachteten Gebietes: die höchsten Abscissenwerthe betragen fast das Vierhundertfache des kleinsten, sowie die folgende Ueberlegung: Die Aufnahmefähigkeit von Eisenhydroxyd für arsenige Säure wird, wie bereits Bunsen fand, durch die Anwesenheit schwacher Säuren nicht gehemmt; das vermutete Ferriarsenit müsste, da Säure, wie Basis äusserst schwach sind, ausserordentlich wenig dissociirt sein; es müsste eine Verbindung vom Typus des Ferrithodanids oder der neuerdings vielfach untersuchten Acetylacetonate vorstellen. Ein solcher Körper kann aber wegen seiner Stabilität keinen so überaus umfangreichen Dissociationsbereich besitzen. Für die Annahme irgend einer chemischen Verbindung zwischen diesen beiden Componenten haben wir zur Zeit keinen Anhalt. Die in der Handbuchliteratur aufgeführten basischen Ferriarsenite sind zu streichen.

Die zweite Möglichkeit ist die Annahme einer festen Lösung. Sie würde dazu führen, der in dem Hydrogel vorhandenen arsenigen Säure ein fünfmal kleineres Molekulargewicht als der in Wasser gelösten zuzuschreiben. Nach den Messungen von Raoult, Heinrich Biltz<sup>1)</sup> u. A. ist arsenige Säure in Wasser monomolekular gelöst; die genannte Annahme erledigt sich also von selbst.

Es bleibt daher nur übrig, den Vorgang als Adsorptionerscheinung aufzufassen. Hierdurch erklärt sich ohne weiteres der hohe Einfluss, den die physikalische Beschaffenheit des Präparates auf seine Wirksamkeit hat. Wie wir aus den Arbeiten van Bemmelen's wissen, sind solche Einflüsse ganz allgemein von höchster Bedeutung für Adsorptionserscheinungen, ein Umstand, dem ich durch die Wahl des Ausdrückes »Zustandsaffinität« Rechnung zu tragen versucht habe. Die Zustandsaffinität der Hydrogele und verwandter Stoffe äusserst sich so, dass aus verdünnten Lösungen relativ mehr Stoff adsorbirt wird als aus concentrirten. Die Adsorptionscurven zeigen demnach eine gegen die Abscisse concave Gestalt und lassen

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 423 [1896].

sich im allgemeinen durch eine Interpolationsformel der gegebenen Art darstellen. Im Grenzfalle geht die Curve in eine Gerade über, der Exponent der Formel wird gleich 1.

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Adsorptionerscheinung dienen die nachstehenden Bemerkungen und Versuche:

2. Versuche mit krystallisirter arseniger Säure; Versuche ohne Salzzuschlag. Die Löslichkeit krystallisirter arseniger Säure in Wasser von 15° beträgt nach den neuesten Messungen von Bruner und Tolloczko<sup>1)</sup> 1.6566 pCt. Im Höchstfalle wandten wir eine Lösung von glasiger arseniger Säure von 2.35 pCt. an; nach Beendigung der Adsorption war die Lösung 1.94-proc., also in Bezug auf krystallisirte arsenige Säure übersättigt. In allen anderen Fällen lag die Concentration unterhalb der von Bruner und Tolloczko angegebenen Grenze. Um jeden Irrthum zu vermeiden, der aus einem etwa verschiedenen Verhalten der Lösungen krystallisirter und glasiger arseniger Säure entspringen könnte, wurden die Versuche 3 und 8 mit Lösungen krystallisirter arseniger Säure wiederholt (Versuch 3a und 8a auf S. 3141), wie man sieht, ohne irgend wesentliche Abweichung zu zeitigen. Wie sonst, so verhalten sich also auch in Bezug auf die Adsorbarkeit beide Modificationen in Lösung gleich.

Die antitoxische Wirkung des Eisenhydroxyds wird, wie schon Fehling<sup>2)</sup> fand, durch Anwesenheit von Salzen nicht beeinträchtigt. Die als Klärmittel zugefügte Kaliumchloridlösung erwies sich vollkommen indifferent. Versuch 3 und 11 waren ohne Kaliumchloridzusatz durchgeführt und fügen sich der Serie, wie man sieht, vollkommen ein.

3. Vertheilung der arsenigen Säure zwischen Wasser und Eisenhydroxyd bei 100°. Das zu diesen Versuchen benutzte Hydrogel war frisch bereitet und enthielt in je 10 ecm: 0.722, 0.729, und 0.723 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Dosirung und Mischung war die gleiche, wie bei den Schüttelversuchen. Die Einwirkung verlief beim Kochen unter Rückfluss sehr glatt; der Niederschlag setzte sich stets schnell ab, sodass nach 1/2 Stunde titriert werden konnte. Aussehen und Beschaffenheit des Niederschlages nach erfolgter Adsorption waren die gleichen, wie bei den Versuchen bei Zimmertemperatur, d. h. kaum, höchstens vielleicht durch etwas hellere Farbe, von dem des reinen Eisenhydroxyds unterschieden. Zum Vergleich wurden mit demselben Hydrogel Schüttelversuche bei Zimmertemperatur angestellt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **37**, 456 [1903].

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. [2] **74**, 87 [1853].

Tabelle II.

No.	Arsenige Säure in Gramm pro 200 ccm bei 100°		Arsenige Säure in Gramm pro 200 ccm bei Zimmertemperatur	
	nicht adsorbirt	adsorbirt	nicht adsorbirt	adsorbirt
1	0.049	0.212	0.029	0.232
2	0.210	0.312	—	—
3	0.412	0.371	0.394	0.389
4	0.698	0.475	—	—
5	1.068	0.498	1.107	0.459
6	1.454	0.508	—	—
7	1.819	0.530	—	—
8	—	—	1.778	0.571

Die beiden Zahlenreihen weichen nur wenig von einander ab und lassen deutlich erkennen, dass die Stärke des Adsorptionsvermögens bei 100° gegenüber der bei Zimmertemperatur nicht wesentlich verändert ist.

Wesentlich grösser ist indessen die Geschwindigkeit der Einstellung. Bei 100° war schon nach 30 Minuten Constanz erreicht, bei Zimmertemperatur bedurfte es stundenlangen Schüttelns.

4. Reversibilitätsversuche. Die Umkehrbarkeit von Adsorptionsverbindungen zweier Colloide hängt von der Natur dieser ab; wahre Adsorptionsverbindungen zwischen einem Colloid und Elektrolyten sind dagegen wohl stets reversibel, wenn auch in vielen Fällen der Process in dieser Richtung nur sehr langsam verläuft. Für den vorliegenden Fall liess sich die Reversibilität leicht und vollständig nachweisen.

Zu diesem Behufe wurden die Versuche 1a, 3b, 7, 8a und 11 der ersten Serie ausgewählt. In der über dem Niederschlage stehenden Lösung wurden 100 ccm durch Wasser ersetzt; da ein Theil der ursprünglichen Lösung bereits zu Titrationen verbraucht war, betrug das Volumen je nachdem 110—190 ccm. Der nunmehrige Gehalt der Lösung wurde unter Berücksichtigung der Verdünnung aus dem titrimetrisch ermittelten berechnet. In der folgenden Tabelle finden sich diese auf 200 ccm Lösung bezogenen Werthe in der ersten Spalte. Spalte 2 enthält die zu Beginn des Reversibilitätsversuches vom Hydrogel adsorbirten Gramme As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus dem sich nach 4½—8-stündigem Schütteln ergebenden Titrationsresultat wurden diejenigen Mengen As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet, die jetzt in 200 ccm enthalten waren (Spalte 3). Die Differenz zwischen der zuerst im Hydrogel enthaltenen Menge As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der absoluten Zunahme der nach dem Umkehrungsversuch in der Lösung enthaltenen arsenigen Säure gegenüber der vorher darin vorhandenen ergiebt die noch im Hydrogel verbliebene Menge As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spalte 4). Die Zahlen der Columnen 3 und 4 mussten, falls die Bindung reversibel ist, wiederum einem Gleichgewichtszustand entsprechen, d. h. die für die Werthe der Spalte 3 aus der Curve

interpolirten Ordinaten (Spalte 5) mussten mit den gefundenen Werthen der Spalte 4 übereinstimmen; wie ersichtlich, ist diese Forderung ziemlich scharf erfüllt.

Tabelle III.

Anfangszustand		Endzustand		Interpolirter Werth
nicht adsorbirt	adsorbirt	nicht adsorbirt	adsorbirt	
1	2	3	4	5
0.00082	0.252	0.0104	0.247	0.25
0.0471	0.416	0.0777	0.389	0.39
0.2344	0.600	0.298	0.552	0.52
0.423	0.612	0.477	0.565	0.56
0.899	0.712	0.971	0.643	0.63

In ganz der gleichen, nur schnelleren Weise gelangt man für die bei Siedehitze angestellten Versuche zum gleichen Ziele.

Tabelle IV.

Anfangszustand		Endzustand		Interpolirter Werth
nicht adsorbirt	adsorbirt	nicht adsorbirt	adsorbirt	
1	2	3	4	5
0.0245	0.212	0.0356	0.201	0.20
0.206	0.371	0.243	0.334	0.33
0.534	0.498	0.611	0.421	0.45

5. Versuche mit Eisenhydroxyd-hydrosol. Da die Wirksamkeit des Eisenpräparates, wie hervorgehoben, mit seinem Alter abnimmt, schien es Erfolg versprechend, ein Hydrogel im Entstehungszustande auf seine Adsorptionsfähigkeit zu prüfen, d. h. zu messen, in welchem Grade arsenige Säure beim Mischen mit einer colloidalen Eisenhydroxydlösung durch das ausflockende Gel gebunden wird.

Wir benutzten ein durch Dialyse einer Ferrinitratlösung<sup>1)</sup> dargestelltes Hydrosol. Um die Ausflockung des Hydrogels möglichst zu verlangsamen, wurde bei sonst gleicher Versuchsanordnung der Kaliumchloridzusatz erst nach beendetem Durchschütteln zugesetzt. Leider ergaben sich bei diesen, sowie auch bei den entsprechenden Versuchen bei 100° keine übersichtlichen Resultate. Erstens macht es Schwierigkeiten, das Volumen des ausgeschiedenen Gels richtig zu bewerthen; das Wasser der colloidalen Lösung wirkt als Verdünnungsmittel für die Gesamtlösung, und zwar in einem schwer zu controllirenden Grade, da das Hydrogel je nach den Bedingungen verschieden dicht auszufallen scheint. Ein zweiter Uebelstand ergibt sich beim Arbeiten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4431 [1902].

in höheren Concentrationen arseniger Säure; es treten hierbei Peptonisirungserscheinungen<sup>1)</sup> auf, d. h. zunächst abgeschiedenes Eisenhydroxyd löst sich bei längerem Schütteln unter dem Einflusse der Elektrolyte wieder zu einer klaren, colloidalen Flüssigkeit. Ein nachträglicher Kaliumchloridzusatz ändert hieran durchaus nichts. Von der Wiedergabe der für verdünnte Lösungen erhaltenen Zahlen kann wegen der Unvollständigkeit dieser Resultate daher abgesehen werden.

6. Schliesslich wurden zum Vergleiche die Wirkungen der Hydrogele von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd geprüft. Kieselsäure zeigte sich wenig wirksam; aus concentrirten Lösungen wurde zwar ganz nach Erwartung ein wenig mehr adsorbirt als aus verdünnten; indessen war der absolute Betrag — 10 ccm Hydrogel ( $0.367 \text{ g SiO}_2$ ) banden aus einer Lösung von  $3.132 \text{ g As}_2\text{O}_3$  in 200 ccm nur  $0.141 \text{ g}$  — so gering, dass ein weiteres Studium dieser Erscheinung wenig verlockend erschien.

Auch Aluminiumhydroxyd, das aus heissen Alaunlösungen mit Ammoniak ausgefällt war, stand an Wirksamkeit dem Eisenpräparat nach. Die Werthe sind die folgenden:

Tabelle V.

No.	nicht adsorbirt	adsorbirt
1	0.241	0.020
2	0.720	0.063
3	1.194	0.111
4	1.830	0.128
5	2.17	0.180
6	2.89	0.242
5a	1.137	0.128 (interpolirt: 0.10).

Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, haben wir es hier mit dem Grenzfalle zu thun, in welchem die adsorbirte der zurückgebliebenen Menge nahezu proportional, der Exponent der allgemeinen Adsorptionsformel also gleich 1 ist. Bei der weitgehenden sonstigen Analogie beider Hydrogele liegt hierin kein Grund, den Vorgang selbst anders, etwa als Bildung einer festen Lösung, zu interpretiren.

Versuch 5a ist ein Reversibilitätsversuch mit dem bei Versuch 5 gewonnenen Gel; offenbar ist der Gleichgewichtszustand noch nicht völlig erreicht, wie die positive Differenz der adsorbirten Menge und der für  $x = 1.137$  interpolirte Werth von  $y$  zeigt; dass Reversibilität vorliegt, beweist dieser Versuch indessen zur Genüge.

Die mitgetheilten Beobachtungen über die antitoxische Wirkung des Hydrogels von Ferrioxyd bei Arsenikvergiftungen führen zu Fol-

<sup>1)</sup> Vergl. Graham, Ann. d. Chem. 135, 76 [1865].

gerungen auf einem Gebiete, das mit dem genannten scheinbar nur durch die Namensverwandtschaft verknüpft ist, nämlich zur Berührung der Frage nach der Einwirkung von Antitoxinen auf die Toxine des Blutserums, welcher, wie bekannt, neuerdings auch von chemischer Seite<sup>1)</sup> das lebhafteste Interesse entgegengebracht wird. Zum Verständniss des Folgenden ist es nöthig, ein wenig weiter auszuholen<sup>2).</sup>

Wird ein Antitoxin mit wachsenden Mengen Toxins vermischt, so gelangt man zu einem Punkte, an welchem die Wirkung des Gegengiftes neutralisiert erscheint, d. h. an welchem die Mischung eben beginnt, schädigende Wirkungen auf den Organismus auszuüben. Die Menge Toxin, bei welcher bei gegebener Antitoxinmenge dies noch nicht der Fall ist, bezeichnet man nach Ehrlich als  $L_0$ . Fügt man zu einem solchen »neutralisierten« Gemisch von Toxin und Antitoxin die unter normalen Bedingungen, d. h. bei jeglicher Abwesenheit von Antitoxin tödtliche Menge Toxin (dosis letalis; DL), so übt das Ganze nicht, wie man erwartete, tödtliche Wirkungen aus; vielmehr ist bierfür eine unter Umständen erheblich grössere Giftmenge erforderlich. Wird die zur Erzielung tödtlicher Wirkungen zu der gegebenen Antitoxinmenge zugefügte gesamme Giftmenge mit  $L_+$  bezeichnet, so kann man diese fundamentalen, von Ehrlich herrührenden Beobachtungen durch die Ungleichung  $L_+ - L_0 > DL$  ausdrücken.

Es schien bisher, dass dieser Befund sich nur durch die Annahme einer Vielheit von Stoffen verschiedener Affinität und Giftigkeit in den Toxinen deuten liesse. Wenn man indessen die primäre Bindung von Toxin und Antitoxin zu der Klasse der Adsorptionserscheinungen rechnet<sup>3)</sup>, so ergiebt die Analogie mit der Einwirkung arseniger Säure auf Eisenhydroxyd eine andere, einfachere Interpretation der erwähnten Ungleichung.

Zunächst fragt es sich, ob man bei der Einwirkung von arseniger Säure auf Eisenhydroxyd ebenfalls einen Neutralisationspunkt beobachten kann. In aller Strenge ist dies gewiss nicht zutreffend; die Formel  $\frac{y^5}{x} = C'$  beweist, dass die freie Menge arseniger Säure nur für  $x = 0$  den Nullwerth erreichen kann. Der Werth von  $L_0$  bezeichnet

<sup>1)</sup> Vergl. Vers. d. deutschen Bunsen-Ges. Bonn. Mai 1904.

<sup>2)</sup> Die angeregte Frage kann an dieser Stelle nur skizzirt werden; man vergleiche dazu z. B. den zusammenfassenden Aufsatz Aschoff's: Ehrlich's Seitenkettentheorie und ihre Anwendung auf die künstlichen Immunisirungsprocesse. Zeitschr. f. allgem. Physiol. 1, Ref. 69 [1902].

<sup>3)</sup> Dass die primäre Aufnahme von Agglutinin durch Bakterien (Vorgang der Agglutination) mit Vortheil als Adsorptionserscheinung aufgefasst werden kann, habe ich kürzlich gezeigt. Nachrichten der Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse 1904, Heft 1. — Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 615 [1904].

indessen auch nicht einen solchen Punkt, bei welchem in der Lösung jede Spur Toxin fehlt, sondern einen solchen, bei welchem keine wahrnehmbaren Toxinmengen mehr frei sind. Ein solcher ist aber auch bei der Ferrihydroxyd-Arsenigsäure-Absättigung vorhanden.

Bereits Guibourt fand, dass, um 1 Theil  $\text{As}_2\text{O}_3$  »völlig zu binden«, mehr als 7 und weniger als 10 Theile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Hydrogelsform nötig sind. Als Reagens für freie arsenige Säure in der Lösung diente Schwefelwasserstoff. Wir haben diese Versuche mit der Vorsichtsmaassregel, den Schwefelwasserstoff in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken zu lassen, wiederholt, wobei jeder, die Genauigkeit der Beobachtung störenden, mit Schwefelabscheidung verbundenen Oxydation des Schwefelwasserstoffs vorgebeugt war. Es zeigte sich, dass bei zwei verschiedenen Eisenpräparaten von der Einheit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rund  $\frac{1}{8} \text{ As}_2\text{O}_3$  (gelöst in 200 ccm Wasser) so gebunden wird, dass der analytische Nachweis mit Schwefelwasserstoff versagt. Für die erste Serie unserer Messungen, bei welcher je 1.103 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Anwendung kamen, muss die Nachweisbarkeit von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der Lösung nach vollendeter Adsorption bei Anwendung von 0.14 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  aufhören, diese Menge also den Werth  $L_0$  vorstellen. Eine scharfe Controlle für diesen Werth liefert die Interpolationsformel, welche angibt, dass bei einer Anfangsconcentration von 0.14 g in 200 ccm Lösung nach erfolgter Adsorption nur 0.0005 g zurückbleiben. Besondere Messungen über die Empfindlichkeitsgrenze des Arseniknachweises durch Schwefelwasserstoff ergaben, dass diese bei 0.0004 g in 200 ccm liegt, eine mit jener überraschend gut stimmende Zahl.

Zur Veranschaulichung des Folgenden diene die Curventafel (Fig. 2), auf welcher die Messungen der ersten Serie in einer etwas veränderten

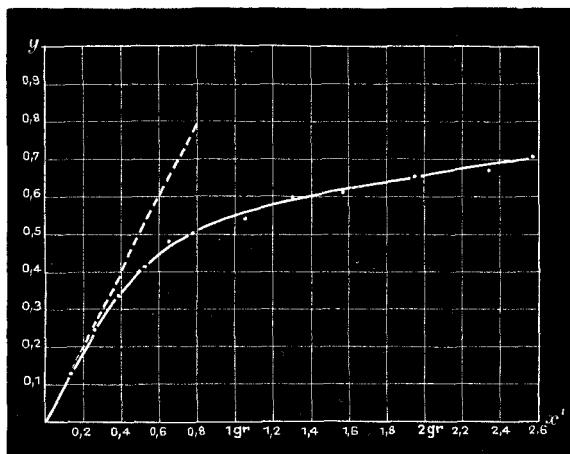


Fig. 2.

Art aufgetragen sind. Als Abscissen dienen die Anfangsconcentrationen (Tabelle I, Spalte 1), als Ordinaten die adsorbirten Mengen. Das erste Stück der Curve, bis  $x_1 = 0.14$ , erscheint linear, im übrigen tritt der

concave Charakter der Curve auch hier deutlich hervor. Geht man nun von der falschen Voraussetzung aus, dass sich arsenige Säure und Ferrihydroxyd chemisch binden und das Gegengift durch 0.14 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  völlig abgesättigt ist, so müsste, wenn zu der gleichen Menge Ferrihydroxyd 0.14 g + der unter normalen Umständen tödtlichen Menge 0.2 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  (DL), also 0.34 g, gefügt werden, ein tödtliches Gemisch resultieren. Das Giftbindungsvermögen des Ferrihydroxyds ist aber durchaus noch nicht erschöpft, vielmehr ersieht man aus der Curventafel, auf welcher die jeweils noch freie Menge  $\text{As}_2\text{O}_3$  durch den Abstand der Curve von der punktierten Geraden gegeben ist, sofort, dass bei einer Gesamtgiftmenge von 0.34 g nur 0.03 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  ungebunden bleiben und dass eine tödtliche Giftmenge erst resultirt, wenn im Ganzen 0.68 g ( $L_+$ ) verwendet werden. Es ergiebt sich also mit voller Gewissheit, dass auch für einen Fall eines unzweifelhaft einheitlichen anorganischen Giftes die für die Toxin-Antitoxin-Bindung charakteristische Ungleichheit besteht.

Es verdient wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass hierdurch die viel erprobte Anschauung von der Vielheit der Toxine sachlich zunächst in keiner Weise erschüttert ist. Die Erörterung dieser Frage liegt ausserhalb meiner Competenz; der Umstand allerdings, welcher, wenn ich recht unterrichtet bin, zuerst zur Aufstellung dieser Theorie geführt hat, kann nicht mehr als zwingend betrachtet werden.

#### 479. Arthur Mothwurf: Ueber die Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. August 1904.)

Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> haben ein Einwirkungsproduct von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin beschrieben, dessen Analyse die Aufstellung keiner einfachen Formel gestattete. Um die Constitution derselben aufzuklären, habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen. Diese hat ergeben, dass der Grund, warum früher kein gutes Analysenresultat erhalten wurde, in der Anwendung von Methylalkohol als Krystallisationsmittel lag. Vermeidet man diesen, so erhält man ein Product, dessen Analyse die Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol. Triphenylcarbinol + 1 Mol. Hydroxylamin —  $2\text{H}_2\text{O}$  zeigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3017 [1902].