

Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4.

15. Februar 1905.

9. Band.

Elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von

C. Mai und H. Hurt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.

Gelegentlich unserer Arbeit über den forensisch-chemischen Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen¹⁾ hatte sich uns der Mangel eines brauchbaren Verfahrens zur genauen Bestimmung kleiner Arsenmengen fühlbar gemacht und wir wollten daher versuchen, diese Lücke auszufüllen.

Ein derartiges, für forensisch-chemische Zwecke geeignetes Verfahren soll verhältnismäßig einfach ausführbar sein, die exakte Bestimmung von Milligrammbruchteilen von Arsen gestatten und vor allem müssen die von verschiedenen Beobachtern danach erzielten Befunde untereinander vergleichbar sein, Bedingungen, denen die bisher vorhandenen Arbeitsweisen nicht, oder nur mangelhaft gerecht werden. Insbesondere sind unserer Ansicht nach die Verfahren, die auf der Vergleichung der im Glühröhr des Marsh'schen Apparates erhaltenen Arsenspiegel mit solchen aus Lösungen von bekanntem Arsengehalte beruhen, als quantitative nicht anzuerkennen. Durch zahlreiche Versuche haben wir uns nämlich überzeugt, daß es wohl vielleicht möglich ist, daß ein einzelner Analytiker durch große Übung dahin gelangen kann, auf diese Weise kleine Arsenmengen annähernd zu schätzen; die Vergleichbarkeit der von verschiedenen Beobachtern so erhaltenen Befunde scheint uns dagegen völlig ausgeschlossen. Die Erzielung gleichartiger Arsenspiegel ist von so vielen Faktoren abhängig, wie z. B. Länge und Temperatur der Glühröhrstelle, Temperatur und Lumen der Ablagerungszone, An- oder Abwesenheit fremder Substanzen im Gasentwickelungsgefäß, Schnelligkeit und Trocknungsweise des Wasserstoffstromes, sei es, daß er auf elektrolytischem Wege, sei es, daß er mit Hilfe von Zink und Schwefelsäure entwickelt wird u. s. w., daß auch bei scheinbar peinlichster Einhaltung aller Bedingungen die Befunde verschiedener, unabhängig voneinander arbeitender Beobachter enorme Abweichungen zeigen müssen.

Unsere Absicht ging nun zunächst dahin, zu untersuchen, ob sich aus einem arsenhaltigen Elektrolyten von bekanntem Gehalte an Arsen- oder -pentoxyd das Arsen an der Kathode quantitativ in Form von gasförmigem Arsenwasserstoff abscheiden und durch dessen Umsetzung mit Silbernitrat genau bestimmen läßt; eine Voraussetzung, die sich in der Tat als zutreffend erwies.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1601—1605.

Wenn unsere diesbezüglichen Versuche auch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, so sehen wir uns doch aus äußeren Gründen, und um den Fachgenossen Gelegenheit zur Nachprüfung des Verfahrens in der Praxis zu geben, veranlaßt, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse einstweilen mitzuteilen; insbesondere wird vielleicht der in Abbildung (Fig. 5, S. 198) vorgeführte Apparat noch die eine oder andere aus der Praxis sich ergebende Abänderung erfahren müssen, um allen Anforderungen zu entsprechen.

Über die elektrolytische Entwicklung von Arsenwasserstoff und ihre Anwendung zum Arsennachweis liegen einige Veröffentlichungen englischer Forscher vor. Der erste, der die Tatsache, daß bei der Zersetzung arsenhaltiger Lösungen durch den elektrischen Strom an der Kathode Arsenwasserstoff entsteht¹⁾, praktisch verwertete, scheint Bloxam²⁾ gewesen zu sein, dessen damals beschriebener Apparat zum Arsennachweis aber offenbar viele Mängel besaß, die seine Anwendung in der Praxis verhinderten.

Neuerdings empfiehlt T. E. Thorpe³⁾ die elektrolytische Entwicklung des Wasserstoffes, bezw. Arsenwasserstoffes an Stelle der Benützung von Zink und Schwefelsäure beim Arsennachweise nach Marsh; als Vorzüge dieser Arbeitsweise gibt er an: die Vermeidung von Zink, das nur schwer völlig rein zu erhalten ist, die einfache und rasche Ausführung, die leichte Kontrollierbarkeit, das Erlangen gleichförmiger Arsenspiegel und dadurch vergleichbarer Befunde, die Möglichkeit, das gesamte Untersuchungsmaterial auf einmal in den Apparat zu bringen, und zwar ohne vorhergegangene Zerstörung der organischen Substanz z. B. bei Bierwürzen, Malzauszügen u. s. w. und die gleichzeitige Ausführbarkeit mehrerer Versuche mit der nämlichen Stromquelle. Als Nachteile werden angeführt die größeren Anschaffungskosten des Apparates und die Abhängigkeit vom Vorhandensein einer entsprechenden Stromquelle.

S. R. Trotman⁴⁾ beschreibt einen Apparat zur elektrolytischen Arsenbestimmung, die sich ihm in zahlreichen Fällen der Praxis gut bewährt habe und womit er Mengen von 0,000 000 2 g Arsentrioxyd mit Sicherheit nachgewiesen haben will. Der Apparat besteht aus einem unten mit Pergamentpapier zugebundenen, die Kathode enthaltenden Glaszylinder, der oben die seitliche Gasableitungsröhre mit anschließender Trocken- und Glühröhre, sowie einen Gummistopfen trägt, durch den ein Trichterrohr zum Einfüllen des Untersuchungsmateriales und der negative Poldraht gehen. Der Zylinder, den die Anode umgibt, steht in einem weiten Glasgefäß; Anode und Kathode bestehen aus Platinblechen und zur Wasserzersetzung dient Starkstrom, der durch einen Lampenwiderstand reguliert wird. Trotman betont gleichfalls, daß die Zerstörung der organischen Substanz, insbesondere bei der Untersuchung von Braumaterialien auf Arsen bei Verwendung seines Apparates überflüssig sei. Zur Reduktion der vorhandenen Arsensäure sollen der als Elektrolyt dienenden Schwefelsäure einige Tropfen Zinksulfatlösung zugesetzt werden; hierdurch soll die Kathode auch noch eine hohe Überspannung und der entwickelte Wasserstoff eine größere Wirksamkeit erhalten.

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1897, II, 2, 556 u. 572.

²⁾ Quart. Journ. Chem. Soc. 1861, 13, 12 und 338.

³⁾ Proceed. Chem. Soc. 1903, 19, 183.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 177.

H. J. S. Sand und J. E. Hackford¹⁾ machen darauf aufmerksam, daß bei der elektrolytischen Entwicklung von Arsenwasserstoff Platin als Kathodenmaterial ungeeignet und ein Metall mit hoher kathodischer Überspannung, wie Blei, Zink oder vielleicht Quecksilber vorzuziehen sei. Sie geben ferner an, daß die Empfindlichkeit des elektrolytischen Arsennachweises in alkalischer Lösung etwa dreißigmal so groß sei, als in saurerer Lösung.

Zur Erreichung unseres oben angedeuteten Zieles gingen wir zunächst an die Herstellung eines geeigneten Apparates und wählten zuerst einen Zweizellenapparat mit durch Diaphragma getrenntem Anoden- und Kathodenraum.

Die Anführung der Einzelheiten unserer zahlreichen Versuche glauben wir übergehen und nur die Hauptergebnisse davon angeben zu sollen.

Es lag nahe, als Kathodenraum poröse Tonzellen zu verwenden, wie sie in der Elektrotechnik allgemein gebräuchlich sind; es stellte sich aber bald heraus, daß sie für unseren Zweck nicht benutzt werden können, weil sie einerseits wegen ihrer Undurchsichtigkeit keine Beobachtung des Vorganges im Innern gestatten und andererseits hartnäckig Arsen zurückhalten, sodaß, abgesehen davon, daß für jeden einzelnen Versuch eine neue Zelle notwendig wäre, Arsenverluste unvermeidlich sein würden; außerdem erwies sich auch eine genügende Abdichtung des Verschlusses als schwierig.

Wir gingen darauf dazu über, die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Scheidewand aus Pergamentpapier, ungefähr in der von Trotman angegebenen Weise zu versuchen, wobei sich wiederum Schwierigkeiten insofern ergaben, als das System dabei einerseits zu großen Widerstand erhält und andererseits bei Anwendung von entsprechend hoher Stromstärke und -Spannung die Diaphragmen, bezw. ihre Befestigungen sehr rasch zerstört werden und daher auch hier stets Arsenverluste zu befürchten sind.

Wir suchten dann den Zweizellenapparat ganz zu umgehen und durch eine einfachere Vorrichtung nach Art eines Knallgas-Voltameters zu ersetzen, bei dem sich Anode und Kathode im gleichen Gefäß befinden und das entstehende Gasgemisch in die vorgelegte Silberlösung eingeleitet wurde. Hierbei ergab sich aber, daß überhaupt keine nennenswerte Bildung von gasförmigem Arsenwasserstoff stattfindet; wenigstens wurde die vorgelegte Silberlösung bei Anwesenheit von 0,1 mg Arsen-trioxyd im Apparat auch nach stundenlangem Durchleiten des entweichenden Knallgases nicht oder nur sehr wenig reduziert, und zwar bei Anwendung von Elektroden aus Platin, Blei und Graphit.

Schließlich wurde eine Form gewählt, die die Vorzüge des Ein- und Zweizellenapparates vereinigt, ohne ihre Nachteile zu besitzen. Das Zersetzungsgefäß erhielt die Gestalt einer überall gleich weiten U-Röhre von etwa 4 cm Durchmesser und 18 cm Höhe, deren beide Schenkel ganz eng aneinander liegen und aus denen Kathoden- und Anodengase getrennt abgeleitet werden können.

Eine Hauptschwierigkeit lag nun noch in der Wahl eines geeigneten Elektroden- und insbesondere Kathodenmaterials. Ausgeschlossen schienen von vornherein Metalle, die sich für sich allein in Schwefelsäure oder Alkalien unter Wasserstoffentwicklung lösen, wie Zink, Aluminium, Eisen u. s. w., da ihre Verwendung ja die Vorzüge des elektrolytischen Verfahrens illusorisch machen müßte.

¹⁾ Proceed. Chem. Soc. 1904, 20, 123.

Es wurden zuerst Platinbleche und Platindrahtnetze an beiden Polen verwendet, wobei sich indessen zeigte, daß nicht alles vorhandene Arsen als gasförmiger Arsenwasserstoff verflüchtigt wird, auch dann nicht, als dem Elektrolyten Zinksulfat zugesetzt wurde. Von der zugesetzten Menge Arsentrioxyd wurde meist nur etwa die Hälfte wiedergefunden. Wodurch diese Verluste bedingt sind, ob durch Bildung festen Arsenwasserstoffes oder elementaren Arsens¹⁾, oder durch sonstige Ursachen, soll vorderhand dahingestellt bleiben; jedenfalls ergibt sich daraus in Bestätigung der diesbezüglichen Bemerkung von Sand und Hackford, daß mit Platinelektroden keine brauchbaren Ergebnisse zu erhalten sind.

Gleich ungünstige Befunde wie mit Platin wurden weiter mit Kathoden aus Gold, Silber und Zinn erzielt; nicht viel bessere mit solchen aus Kohle. Die verwendeten Kohlenstäbe²⁾, obwohl teilweise sehr hart, erwiesen sich einerseits als viel zu wenig widerstandsfähig und andererseits auch als nicht rein genug, sodaß das Kathodengas auch bei Abwesenheit von Arsen die vorgelegte Silberlösung schwärzte, anscheinend durch gleichzeitiges Vorhandensein von Schwefel- und Kohlenwasserstoff.

Wesentlich bessere Befunde ergaben sich mit Kathoden, die aus einem großen, kompakten Stück reinen Graphits herausgeschnitten worden waren; von den zugesetzten Arsenmengen wurden damit durchschnittlich 90 % wiedergefunden. Trotzdem wurden Graphitkathoden wieder verlassen, weil sie die gleiche, geringe Widerstandsfähigkeit wie Kohlen besitzen und vor allem, weil die Entwicklung des Arsenwasserstoffes damit zu langsam verläuft. Das zugesetzte Arsen war in der Regel erst nach 24 Stunden völlig verschwunden.

Kathoden aus reinem Silicium³⁾, die mit Platindraht befestigt waren, erwiesen sich als ganz unbrauchbar, da sie stark angegriffen werden und zwar anscheinend unter Bildung von Siliciumwasserstoff; das Kathodengas besaß wenigstens dessen unangenehmen Geruch und reduzierte die vorgelegte Silberlösung.

Schließlich fand sich dann im reinen Blei ein allen Anforderungen entsprechendes Elektrodenmaterial für beide Pole.

J. Tafel⁴⁾ hat bei der elektrolytischen Reduktion gewisser organischer Körper gezeigt, daß bei Bleielektroden die kathodische Überspannung durch Anwesenheit geringer, in einzelnen Fällen sogar ganz minimaler Mengen fremder Metalle, insbesondere auch Edelmetalle, sehr stark herabgedrückt werden kann, sodaß unter Umständen überhaupt keine Reduktion eintritt.

Dies bestätigte sich auch bei unseren Versuchen und wir konnten feststellen, daß nur an Kathoden aus absolut reinem Blei rasche und vollständige Reduktion von Arsenti- und -pentoxyd zu gasförmigem Arsenwasserstoff stattfindet. Es genügt z. B. schon die bloße Befestigung einer Bleikathode durch Umwinden mit Platindraht, um eine mangelhafte Reduktion zu veranlassen. Die Kathoden wurden deshalb aus einem Stück gearbeitet, ohne einen Draht aus anderem Metall anzulöten; das Blei wurde in den meisten Fällen durch Glühen von reinem Bleiacetat mit etwas Holzkohlenpulver selbst dargestellt, doch erwies sich auch Kahlbaum'sches reinstes Blei als

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1897, II, 556 u. 572.

²⁾ Von der Fabrik galvanischer Kohlen von Dr. Alb. Lessing in Nürnberg uns freundlichst zur Verfügung gestellt.

³⁾ Aus dem Elektrizitätswerk in Jajce (Bosnien).

⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1900, **33**, 2209.

verwendbar. Verschiedene andere Bleisorten des Handels waren dagegen unbrauchbar, da der an solchen Kathoden entwickelte Wasserstoff für sich schon Silberlösung reduzierte, offenbar durch einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen, was sich dadurch nachweisen ließ, daß der über Kupferoxyd verbrannte Wasserstoff Kohlensäure enthielt und daher vorgelegtes Barytwasser trübte.

Das gleiche konnte übrigens auch bei Zink festgestellt und damit unsere früher¹⁾ geäußerte Vermutung experimentell bestätigt werden, daß die Reduktion der Silberlösung bei Abwesenheit von Arsen nach dem Verfahren von Mayrhofer²⁾ auf einem Kohlenstoffgehalt des Zinkes beruht. Aus reinstem Handelszink und Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsröhr geleitet und Barytwasser vorgelegt, das sich durch ausgeschiedenes Baryumkarbonat trübte.

Als Elektrolyt wurden Kali- und Natronlauge, sowie Schwefelsäure in verschiedenen Stärken, in einem Falle auch gesättigte, wässrige Kaliumbisulfatlösung versucht. Entgegen den Angaben von Sand und Hackford konnte festgestellt werden, daß die Reduktion in saurerer Lösung ungleich viel leichter von statten geht, als in alkalischer und daß sich aus letzterer z. B. Arsensäure nur sehr schwer als Arsenwasserstoff verflüchtigen läßt. Die besten Ergebnisse wurden stets mit 12 % iger Schwefelsäure erzielt; stärkere Säure ist nicht verwendbar, da sie durch Reduktion zur Bildung von Schwefelwasserstoff Anlaß gibt, und schwächere hat den Nachteil zu geringer Leitfähigkeit und zu geringen spezifischen Gewichtes; der Elektrolyt muß nämlich spezifisch schwerer sein, als die auf Arsen zu untersuchende Flüssigkeit, damit letztere beim Einfließenlassen in den Apparat nicht sofort zu Boden sinkt.

Als Stromquelle benutzten wir anfangs einen Akkumulator von fünf Zellen, gingen aber wegen der zu langsamen Wirkung eines Stromes von 10 Volt sowie hauptsächlich auch deshalb zur Verwendung von Starkstrom von 110 Volt über, weil letzterer überall leichter zur Verfügung stehen dürfte, als Akkumulatorenstrom.

Die Form des Apparates³⁾, wie wir ihn jetzt zur elektrolytischen Bestimmung kleiner Arsenmengen empfehlen möchten, ergibt sich aus der Skizze (Fig. 5) auf S. 198.

A ist das Zersetzungsgefäß und B die von Mayrhofer in etwas anderer Form benutzte und für uns vorbildlich gewesene Kugelhöhre mit fünf oder sechs Kugeln und einer Erhebung von nur etwa 2 cm gegen die Horizontale; beide sind verbunden durch ein Röhrchen g, das mit alkalischer Bleilösung getränkte Bimssteinstückchen oder Glaswolle enthält und Spuren allenfalls vorhandenen Schwefelwasserstoffes zurückhalten soll. Kathode e und Anode a bestehen aus Bleiblech von etwa 1—2 mm Stärke; ihr etwa 3 mm dickes, stielförmig verjüngtes Ende ist in Glasröhrchen b eingekittet, die luftdicht in den Stopfen der U-Röhre sitzen. Der Tropftrichter d faßt 25 ccm und das Lumen seiner kapillaren Ablaufröhre, die etwa 2 cm unter die Oberfläche der Schwefelsäure eintaucht, ist so bemessen, daß die Untersuchungsflüssigkeit nur tropfenweise in den Kathodenschenkel einfließen kann. Die Röhre c zum Ableiten des Sauerstoffes aus dem Anodenschenkel ist mit etwas Wasser abgesperrt. Als Stromquelle kann jede Gleichstromleitung von etwa 110 Volt, z. B. mit einem in eine Glühlampen-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1604.

²⁾ Bericht über die 7. Versammlung der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Speyer 1888, 141.

³⁾ Der Apparat ist von Wagner & Munz in München, Karlstr. 43, erhältlich.

fassung einzusetzenden Schraubenkontakt benutzt werden; zur Regulierung dient ein einfacher Wasserwiderstand, bestehend aus einem Glastrog und zwei gegeneinander verschiebbaren Bleiplatten von etwa 100 qcm Fläche mit entsprechenden Klemmen. Wenn der etwa zwei Liter fassende Trog mit Wasser, dem etwa 20–30 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, gefüllt wird, so beträgt bei einem Abstand der Bleiplatten von etwa 8 cm die Klemmenspannung am Apparat A etwa 6–8 Volt bei 2–3 Ampère Stromstärke. Setzt man dem Troginhalte mehr Schwefelsäure zu, so steigen Stromstärke und Spannung rasch an und der Zersetzungsapparat A erfordert alsdann Abkühlung durch Einstellen in ein Gefäß mit kaltem Wasser, was bei Einhaltung obiger Bedingungen, die wir für die richtigsten halten, nicht notwendig ist.

Zur Ausführung des Versuches wird die U-Röhre A bis zur bezeichneten Höhe mit reiner 12⁰/₀-iger Schwefelsäure gefüllt, in die Röhre B 10 ccm ¹/₁₀₀ N.-

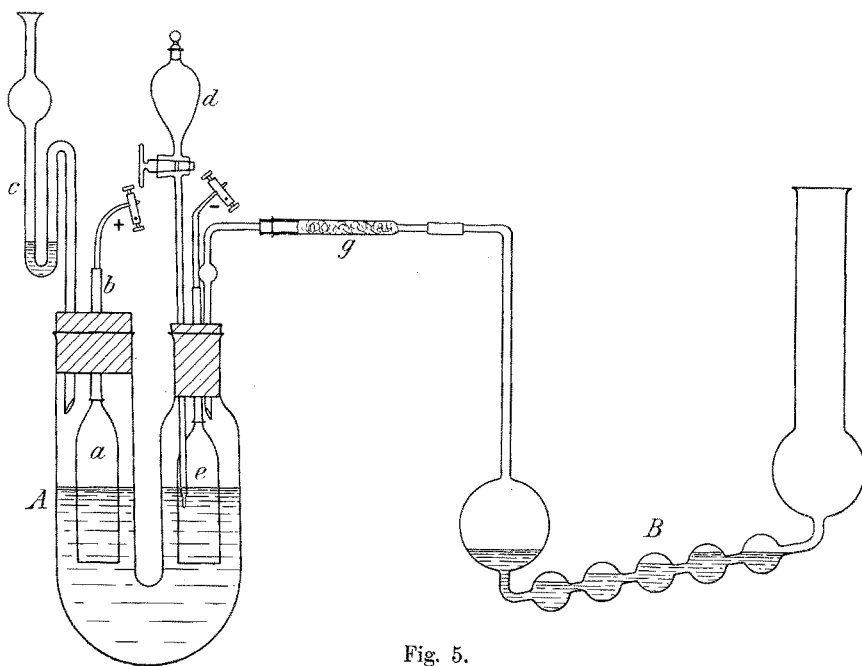


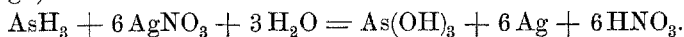
Fig. 5.
(¹/₄ natürlicher Größe.)

Silbernitratlösung gegeben, Stromschluß hergestellt und auf etwa 2–3 Ampère reguliert. Wenn die Silberlösung bei einstündigem Durchgang des Wasserstoffes nicht verändert wird, kann man sicher sein, daß Kathodenblei und Schwefelsäure rein und arsenfrei sind; man bringt dann ohne Stromunterbrechung die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, deren Menge möglichst gering sein und höchstens etwa 10 ccm betragen soll, in den Tropftrichter, läßt sie durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes möglichst langsam eintreten und wäscht mit wenig Wasser nach.

Bei Gegenwart von Arsen, und zwar gleichgiltig, ob dies als Tri- oder Pentoxyd vorhanden ist, tritt schon nach wenigen Minuten Schwärzung der Silberlösung ein und nach zwei, spätestens drei Stunden ist die Reduktion beendet¹⁾. Man verfährt

¹⁾ Nach Beendigung des Versuches ist der Elektrolyt in A sofort durch Wasser zu ersetzen.

dann mit der Silberlösung genau in der von Mayrhofer angegebenen Weise, indem man den Inhalt der Kugelhöhre durch ein kleines Asbestfilterchen abgießt, mit 3—4 ccm Wasser nachwäscht und mit $\frac{1}{100}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitrat verläuft bekanntlich nach der Gleichung ¹⁾:



1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Silbernitratlösung entspricht 0,125 mg As = 0,1655 mg As_2O_3 = 0,1916 mg As_2O_5 .

Mit wässrigen Lösungen von Arsentri- und -pentoxyd erhielten wir auf diese Weise u. a. folgende Zahlen, wobei wir bemerken, daß bei Versuch 9 eine 44⁰/_o-ige Kaliumbisulfatlösung als Elektrolyt an Stelle von Schwefelsäure verwendet und überall eine 3-stündige Stromeinwirkungsdauer angewandt worden ist.

Arsenige Säure (As_2O_3)

Angewandt:	Gefunden:
1. 0,25 mg	0,2230 mg
2. 0,25 "	0,2550 "
3. 0,10 "	0,0993 "
4. 0,05 "	0,0450 "
5. 0,05 "	0,0490 "
6. 0,02 "	0,0247 "

Arsensäure (As_2O_5)

7. 0,10 "	0,0958 "
8. 0,10 "	0,1050 "
9. 0,10 "	0,0960 "
10. 0,05 "	0,0480 "

Die untere Grenze der Bestimmbarkeit ist vorderhand etwa mit $\frac{1}{50}$ mg erreicht, da die Titration bei noch geringeren Mengen Schwierigkeiten bietet; vielleicht läßt sich für kleinere Mengen, bis $\frac{1}{1000}$ mg, ein kolorimetrisches Verfahren auffinden, in welcher Richtung wir bereits einige orientierende Versuche unternommen haben.

Für qualitative Zwecke ist die Empfindlichkeit natürlich weit größer und es lassen sich Mengen bis 0,0005 mg (= 0,5 μg) sowohl durch die in der Biegung vor der ersten Kugel auftretende und fest an der Röhrenwand haftende Schwärzung der Silberlösung, wie auch beim Ersatz der Kugelhöhre durch die Trocken- und Glühöhre des Marsh'schen Apparates an den darin erhaltenen Arsenspiegeln leicht erkennen.

Unsere Versuche an Beispielen der Praxis sind noch nicht abgeschlossen, doch möchten wir nicht verfehlen, zum Schlusse noch mitzuteilen, daß die Angaben von Thorpe und Trotman, wonach die Untersuchungsflüssigkeiten ohne Zerstörung der organischen Substanz elektrolysiert werden können, keineswegs allgemein zutreffen. Bei Anwendung von arsenhaltigem Bier erhielten wir zwar ziemlich befriedigende, bei Harn z. B. dagegen viel zu hohe Zahlen.

¹⁾ Vergl. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 287.