

Der Verlauf der Arsenspiegelbildung im Marshschen Apparat und eine quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von

J. Gangl und J. Vázquez Sánchez.

Mitteilung aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Wien.
Direktor: Hofrat B. Hiemesch.

[Eingegangen am 1. Juni 1934.]

Für den Nachweis des Arsens in der toxikologischen Analyse wurde bisher fast ausschließlich die Arsenspiegelbildung im Marshschen Apparat mit darauffolgender Identifizierung des Spiegels als beweisend angesehen. Von vielen Seiten wurde versucht, diesen klassischen, qualitativen Nachweis kleiner Arsenmengen auch in quantitativer Hinsicht auszubauen. Dieses Ziel wurde bisher auf drei verschiedenen Wegen zu erreichen versucht, und zwar durch Wägung des Spiegels, durch Vergleich mit Normalspiegeln und schließlich durch eine titrimetrische Bestimmung in der Lösung des Spiegels. Alle diese Methoden haben die eine grundsätzliche Voraussetzung, daß die Arsenspiegelbildung selbst quantitativ oder zumindest relativ vergleichbar verläuft.

Jahrelange Versuche, die vorerst nach der Methode des Arsenspiegelvergleichs¹⁾ durchgeführt worden waren, haben ergeben, daß die Arsenspiegelbildung, abgesehen davon, daß der Vergleich von Spiegeln zur quantitativen Schätzung der vorhandenen Arsenmengen kaum geeignet ist²⁾, keineswegs quantitativ verläuft. Bald konnte erkannt werden, daß die bei der Schätzung auftretenden Unregelmäßigkeiten durchaus nicht ausschließlich auf Einflüsse zurückzuführen sind, die den Spiegel mehr oder weniger kompakt erscheinen ließen. Vielmehr schien die absolute Menge des vorhandenen Arsens auch bei fast gleichen Versuchsbedingungen relativ großen Schwankungen unterworfen zu sein. Jedenfalls ist die Größe des gebildeten Arsenspiegels nicht nur vom Durchmesser, von der Dicke und Länge des capillaren Anteils des Arsenrohres und der Kühlungsintensität sowie der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, womit ins-

¹⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 8. Aufl., S. 225 (1918); O. Billeter, *Helv. Chimica Acta* **6**, 258 (1923).

²⁾ K. Lendrich und Fr. Mayer, *Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm.* **52**, 441, 448 (1926).

besondere die Länge und Dichte des erzeugten Spiegels in Zusammenhang steht, abhängig. Hier scheinen noch andere Einflüsse vorzuherrschen, die insbesondere dann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Gases relativ niedrig gewählt wird, zu Arsenspiegeln führen, die bedeutend zu niedrige Werte ergeben.

Zur Klärung der Verhältnisse wurde nun versucht, den gebildeten Arsenspiegel zur Wägung zu bringen. Da hier insbesondere kleinste Arsenmengen bestimmt werden sollten, mußte das von E. Polenske¹⁾ angegebene Verfahren für Mikrozwecke entsprechend abgeändert werden.

Die großen Schwierigkeiten einer Differenzwägung von Glasapparaten auf der Mikrowaage, die allgemein bekannt sind, werden hier noch dadurch vermehrt, daß der ersten Wägung des Rohres eine lange Erhitzung unter Wasserstoffdurchleiten vorausgeht. Die durch die verschiedene Wasser- oder Gashaut bedingten Fehler sind hier nur sehr schwer auszuschalten. Da die üblichen Arsenrohre wegen ihres relativ hohen Gewichtes nicht unmittelbar gewogen werden konnten, wurde vorerst versucht, den capillaren Teil mit dem Arsenspiegel herauszuschneiden und zur Wägung zu bringen. Beim Rundschmelzen der Schnittfläche aber bildete sich im Innern des Röhrchens immer eine größere oder kleinere Wasserhaut. Dadurch wurde eine neuerliche Trocknung des Arsenspiegels notwendig, die nur im trocknen Wasserstoffstrom vorgenommen werden konnte. Wegen der großen Umständlichkeit des Verfahrens und des damit verknüpften großen Verschleißes von Arsenröhrchen wurde versucht, die Röhrchen direkt zur Wägung zu bringen. Hierzu wurden besonders klein konstruierte Glühröhrchen verwendet, die nach dem Herauslösen des Arsenspiegels mit Hypochlorit in ähnlicher Weise wie bei der Herstellung des Arsenspiegels im Wasserstoffstrom geglüht wurden. Die Oberfläche des Arsenröhrchens wurde in allen Fällen nach den Angaben von F. Pregl²⁾ vorerst mit einem feuchten Lappen abgerieben und dann mit Rehleder trocken gewischt. Bei größeren Arsenmengen waren die so erhaltenen Resultate häufig um einen geringen Betrag zu hoch. Bei Mengen unter 50 γ wurden aber so unregelmäßig schwankende Werte gefunden, daß eine auch nur angenähert quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen auf diesem Weg jedenfalls ausgeschlossen ist.

Von verschiedenen Forschern³⁾ wurde vorgeschlagen, den Arsenspiegel in einer Jod-Jodkaliumlösung aufzulösen und den Jodverbrauch

¹⁾ Arb. Kais. Gesundh.Amt 5, 357 (1889); vergl. diese Ztschrft. 39, 663 (1900).

²⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 49 (1930).

³⁾ L. Ramberg, Svensk Kemisk. Tidskrift 31, 145 (1919); vergl. auch diese Ztschrft. 61, 432 (1922); 62, 256 (1923); L. van Itallie, Chem. Weekbl. 18, 247 (1921); vergl. diese Ztschrft. 71, 159 (1927); A. Keilholz, Pharm. Weekbl. 58, 1482 (1921); vergl. diese Ztschrft. 71, 474 (1927); O. Billeter und E. Marfurt, Helv. Chimica Acta 6, 771 (1923).

auf titrimetrischem Weg festzustellen. Zu dem Zweck wird der capillare Teil des Arsenröhrchens mit dem Arsenspiegel herausgeschnitten und in einem kleinen Stöpselcylinder mit einer gemessenen Menge einer verdünnten (0,05—0,001 n-)Jod-Jodkaliumlösung in Lösung gebracht. Da sich das Arsen in der Jodlösung aber nur sehr schwer auflöst und da überdies eine gute Durchspülung der Capillare mit der Jodlösung nicht gegeben ist, muß der Stöpselcylinder häufig stundenlang geschüttelt werden. Bei eigenen Versuchen war es in mehreren Fällen sogar notwendig, die Jodlösung mehrere Tage lang unter stundenlangem Schütteln auf den Arsenspiegel einwirken zu lassen. Durch die lange Dauer der Einwirkung der Jodlösung auf den Arsenspiegel sind Jodtiterverluste unvermeidlich. Die Titration des unverbrauchten Jods erfolgt in schwach alkalischer Lösung mit Arsentrioxyd. Der Umschlag ist hierbei aber so unscharf, daß sich das Verfahren für Mikrobestimmungen, wie sie hier notwendig sind, keineswegs eignet. Der Verschleiß an Arsenröhren, der auch bei Verwendung langer Capillaren sehr groß ist, macht das Verfahren auch relativ kostspielig.

Wir versuchten nun, das von R. Lang¹⁾ in die Titrationsanalyse eingeführte Jodmonochlorid zum Lösen des Arsenspiegels zu verwenden. In seinen ausgezeichneten Untersuchungen hat H. Kubina²⁾ gezeigt, daß sich Jodmonochlorid in vorzüglicher Weise für die Oxydation von Arsen und Arsenwasserstoff eignet. Das Jodmonochlorid haben wir für unsere Zwecke folgendermaßen hergestellt:

1,56 g Kaliumjodid und 1,00 g Kaliumjodat werden in 50 *ccm* Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung läßt man unter Umrühren zu etwa 50 *ccm* konz. Salzsäure zufließen. Nach Zufügen von einigen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff wird so lange Kaliumjodatlösung tropfenweise zugefügt, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht (nach kräftigem Schütteln) eben entfärbt ist. Die Lösung selbst ist, wie schon R. Lang³⁾ angegeben hat, unbegrenzt haltbar.

Der Arsenspiegel löst sich in der beschriebenen Jodmonochloridlösung nahezu momentan auf. Die Oxydation findet nach folgender Reaktionsgleichung statt¹⁾:



Das freigemachte Jod kann dann in stark mineralsaurer Lösung mit Jodat zurücktitriert werden. Die auf diesem Weg erhaltenen Resultate waren zwar recht befriedigend, doch störte die Eigenfarbe der Lösung beim Endumschlag. Später wurde daher immer unter Zusatz von Cyankalium

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 242 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 49 (1925/26).

²⁾ Diese Ztschrft. **76**, 39 (1929); **78**, 1 (1929).

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922), **142**, 230 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 1, 42 (1925/26).

gearbeitet. Hierbei wird dann das freigemachte Jod quantitativ in Jodcyan¹⁾ übergeführt:



Der Endpunkt ist am Verschwinden der Jodreaktion zu erkennen. Als Indikator dient die Färbung eines Tropfens Tetrachlorkohlenstoff. Für die Bestimmung von Arsenmengen bis zu 1 mg erfolgt die Titration vorteilhafterweise mit einer 0,001 m-Jodatlösung.

Schon die ersten Titrationen von Arsenspiegeln ergaben, daß die Arsenspiegelbildung im Marshschen Apparat keineswegs quantitativ verläuft. Zur Bestimmung der Fehlerquellen wurde vorerst eine apparative Anordnung benutzt, wie sie G. Lockemann²⁾ angegeben hat.

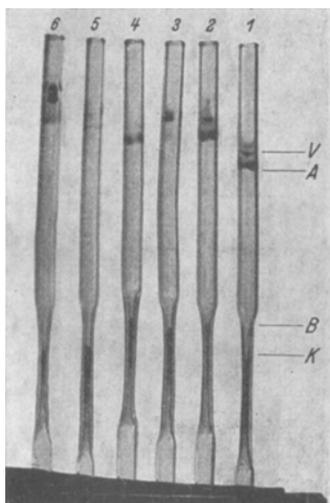


Abb. 7.

Das Arsen wurde in Form einer wäßrigen Arsentrioxylösung in den Entwicklungsapparat gebracht. Bei genauester Einhaltung der von Lockemann angegebenen Arbeitsvorschrift wurden bei Verarbeitung von Arsenmengen von 10–100 γ Arsenspiegel gefunden, deren Arsengehalt meist nur 60–70% der wirklich vorhandenen Menge betrug. Dabei konnte bald festgestellt werden, daß durchaus nicht die ganze fehlende Arsenmenge im Entwicklungskolben zurückgeblieben war. Desgleichen wurde durch nachfolgende Einschaltung weiterer Glühstellen ein Verlust an Arsenwasserstoff ausgeschlossen. Die Hauptfehlerquelle konnte bald darin gefunden werden, daß die Form des Glührohres die quantitative Abscheidung des Arsenspiegels unmöglich macht.

Nach den Angaben von Lockemann ist das Glührohr ein Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 4 mm bei einer Wandstärke von 1 mm, das an zwei Stellen in einer Länge von 4 cm auf eine innere Weite von 1,5 mm ausgezogen ist. Die Form der allgemein bekannten Arsenrohre ist auch aus der Abb. 7 leicht zu ersehen. Der im Reduktionsgefäß entwickelte Wasserstoffstrom wird durch den capillaren Teil des Glührohres nicht unwesentlich gebremst, so daß in dem davor befindlichen Gasraum ein mehr oder weniger starker Überdruck herrscht. Der Gasstrom wird beim Durchstreichen durch den glühenden Rohrteil sehr rasch auf etwa 500–800° erhitzt. Da als Wärmequelle meist nur entsprechend

¹⁾ H. Kubina, diese Ztschrift. 78, 7 (1929).

²⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 18, 416 (1905); vergl. diese Ztschrift. 45, 767 (1906).

geformte Gasflammen benutzt werden, wobei Temperaturschwankungen im glühenden Rohrteil unvermeidlich sind, ist es wohl klar, daß sich im Glühraum und insbesondere am Beginn des Erhitzungsgebietes Rückströmungen bilden werden. Durch diese Wirbelströme wird nun gasförmiges Arsen, das sich bei der hohen Temperatur bereits aus dem Arsenwasserstoff abgespalten hat, wieder aus dem Erhitzungsraum in die davor befindlichen kühleren Rohrteile zurücktransportiert. Das Arsen aber, das sich einmal infolge der rückläufigen Bewegungen im Gasraum vor dem glühenden Rohrteil abgeschieden hat, entzieht sich der Bestimmung. Da die Rohrteile vor dem Glühraum eine gleichbleibende innere Weite von 4 mm haben und da hier außerdem an keiner Stelle scharf gekühlt wird, verteilt sich das rücktransportierte Arsen auf großem Raum und bleibt um so mehr gänzlich unbemerkt, als doch in der Regel nur ganz geringe Mengen von Arsen zur Bestimmung gelangen. Dieser Arsenspiegel, der sich vor dem Erhitzungsraum bildet, kann dadurch sichtbar gemacht werden, daß man das Rohr knapp vor der geglühten Stelle scharf kühlt. Man erhält so einen vorgeschobenen zweiten Arsenspiegel, dessen Ausdehnung, abgesehen von der Form des Rohres und der absoluten Menge des vorhandenen Arsens von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und von dem Erhitzungsgrad, insbesondere aber von der Kontinuität dieser beiden Größen abhängig ist. Abbildung 7 (S. 84) zeigt mehrere Arsenrohre, bei denen der vorgeschobene Arsenspiegel besonders deutlich sichtbar ist. Hierzu ist zu bemerken, daß der schwach bräunliche Anflug, den der vorgeschobene Spiegel darstellt, im Bild viel deutlicher und klarer zu sehen ist als unmittelbar mit freiem Auge. Die für die Versuche verwendeten Glühröhrchen waren genau nach den Angaben von Lockemann dimensioniert. Der Glühraum liegt zwischen A und B und war mit Asbestscheiben abgegrenzt. Bei V und K wurde das Röhrchen durch Auflegen von durchfeuchteter Watte scharf gekühlt. Schon bei den ersten Versuchen fiel die starke Abhängigkeit der Stärke des vorgeschobenen Spiegels von der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit des Gases auf. Diese wurde daher bei allen folgenden Versuchen durch Auffangen der durchgegangenen Gasmenge gemessen. Durch genaue Regulierung des Schwefelsäurezuflusses gelang es leicht, die Gasentwicklung während eines Versuchs in ziemlich engen Grenzen konstant zu halten. Bei der Herstellung der sechs im Bild festgehaltenen Arsenspiegel wurden die in der ersten Tabelle (S. 86) mitgeteilten Versuchsbedingungen eingehalten.

In den Bildern ist die verschiedene Stärke des vorgeschobenen Arsenspiegels besonders auffallend. Dieser wird anscheinend bei kräftigem Gasstrom schwächer ausgebildet. Beim Versuch 5 war wohl durch die Anbringung einer Asbestscheibe am Beginn des Erhitzungsraumes ein gewisses Temperaturgefälle gegeben, das Rohr wurde aber vor der Asbest-

scheibe in diesem Fall nicht gekühlt. Der vorgeschobene Spiegel, der deshalb weit auseinander gezogen ist, war unmittelbar mit freiem Auge überhaupt nicht mehr feststellbar. Auf dem Bild hingegen wird er noch recht gut sichtbar.

Versuch	Zugesetzte Arsenmenge γ	Versuchszeit in Minuten	In der Versuchszeit entwickelte Gasmenge <i>ccm</i>
1	71,5	60	600
2	71,5	45	900
3	71,5	30	900
4	71,5	30	1200
5	71,5	30	900
6	35,8	30	900

Die Größe des vorgeschobenen Spiegels ist auch bei möglichst gleichartiger Arbeit noch recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen. In der folgenden Versuchsreihe wurden die beiden Spiegel getrennt in Jodmonochlorid gelöst und titrimetrisch bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde in allen Fällen so reguliert, daß in 10 Minuten etwa 200 *ccm* das Rohr passiert hatten. Die Gasflamme, mit der das Rohr erhitzt wurde, war sorgfältig gegen Luftzug geschützt.

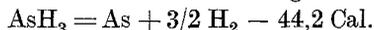
Ver- such	Zuge- gebene Arsen- menge in γ	Spiegel im capillaren Teil		Vorgeschobener Spiegel		Fehlbetrag	
		in γ	in % der vor- handenen Menge	in γ	in % der vor- handenen Menge	in γ	in % der vor- handenen Menge
1	71,5	45,6	63,8	18,3	25,6	7,6	10,6
2	71,5	48,9	68,4	15,3	21,4	7,3	10,2
3	71,5	52,1	72,9	10,2	14,3	9,2	12,8
4	71,5	47,2	66,0	15,6	21,8	8,7	12,2
5	35,8	21,4	59,8	9,8	27,4	4,6	12,8
6	35,8	25,2	70,3	6,4	18,0	4,2	11,7
7	14,3	8,0	55,9	4,2	29,4	2,1	15,0
8	14,3	9,5	66,0	3,0	21,0	1,8	13,0

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß trotz Vereinigung der beiden abgeschiedenen Spiegel noch ein Rest übrig bleibt, der sich der Bestimmung entzieht. Versuche, bei denen die Geschwindigkeit des Gasstromes erhöht wurde, haben ergeben, daß zwar das Verhältnis zwischen dem im capillaren Teil abgeschiedenen Spiegel und jenem, der

vor dem Erhitzungsraum gebildet wird, zugunsten des ersteren verschoben wurde, daß aber die Gesamtmenge des gefundenen Arsens sehr rasch absank. Der Vergleich von Arsenspiegeln mit Normalspiegeln, die auf die gleiche Art hergestellt worden waren, ist daher abgesehen von den schon angeführten Gründen auch deshalb unmöglich, weil die Versuchsbedingungen keineswegs so konstant gehalten werden können, daß sich immer ein gleich starker Spiegel vor dem Erhitzungsraum abscheidet.

Die Ursache dafür, daß sich der Arsenspiegel nach den bisherigen Verfahren sozusagen in zwei Teile teilt, liegt hauptsächlich darin, daß die dünnste Stelle des Arsenrohres hinter dem Erhitzungsraum liegt. Wir haben nun diesen Fehler dadurch auszuschalten versucht, daß wir die dünnste Rohrstelle vor oder vielmehr an den Beginn des Erhitzungsraumes verlegten. Bei dem später zu beschreibenden Rohr setzt die Erhitzung selber an der engsten Rohrstelle ein, an der die größte Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Rückläufige Bewegungen im Gasstrom und ein damit zusammenhängendes Rücktransportieren von Arsen sind bei dieser Rohrkonstruktion praktisch unmöglich. Zahlreiche Versuche zeigten, daß auch bei schärfster Kühlung vor dem Erhitzungsraum niemals eine Spur eines Spiegels beobachtet wurde. Hierzu ist zu bemerken, daß die Empfindlichkeit des Arsennachweises an dieser Stelle außerordentlich hoch ist, da die innere Weite des Röhrchens nur 0,2 mm beträgt und somit der Arsenspiegel auf kleinsten Raum zusammengezogen wird. Durch die Verwendung des neuen Arsenrohres war es zwar möglich, die Abscheidung des vorgeschobenen Arsenspiegels zu verhindern; die Gesamtausbeute an Arsen blieb aber immer noch um etwa 10% zu niedrig.

Der Fehler wurde vorerst darin gesucht, daß etwa unzersetzter Arsenwasserstoff die Erhitzungsstelle passieren konnte und somit für die Bestimmung verloren gehen mußte. Nach Angaben von J. W. Retgers¹⁾ zersetzt sich Arsenwasserstoff bei etwa 200° C unter Bildung von festem Arsenwasserstoff (AsH₃), der sich in heißem Methylenjodid, in Xylol und in heißer Kalilauge löst. Bei Rotglut zerfällt Arsenwasserstoff in exothermer Reaktion nach der Reaktionsfolge:



Die Angaben, die über den Erhitzungsgrad des Rohres zum Zweck der quantitativen Abscheidung des Arsens vorliegen, sind recht ungenau und häufig widersprechend. Beispielsweise erhitzt O. Billeter²⁾ das mit einem Drahtnetz umhüllte Rohr mit kleiner Flamme bis zur ganz schwachen, dunklen Rotglut, während Treadwell zum Zweck einer möglichst quantitativen Abscheidung des Arsens bei einem allerdings

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 4, 403 (1893); 6, 317 (1894); vergl. diese Ztschrift. 39, 719 (1900).

²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 15, 152 (1924); Helv. Chimica Acta 1, 475 (1918); 6, 258 (1923); vergl. auch diese Ztschrift. 58, 430 (1919).

wesentlich größeren Arsenrohr eine Erhitzung mit vier nebeneinander gestellten Bunsenbrennern empfiehlt. Genaue Angaben über die Zersetzungstemperatur des Arsenwasserstoffs waren uns leider nicht zugänglich. Die diesbezüglichen eigenen Versuche ergaben, daß bei einer Erhitzung des Arsenrohres, das so gebaut war, daß wirklich alle Gasteile gleichmäßig erhitzt werden mußten, über 500°C eine vollständige Zersetzung des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff eintritt. Unter keiner Bedingung ist es uns aber gelungen, festen Arsenwasserstoff jemals nachzuweisen und das auch dann nicht, als wir das Zersetzungsrohr nur auf rund 200° erhitzten, wobei fast der gesamte Arsenwasserstoff unzersetzt das Rohr passierte. Für die Erhitzung aller Teile des Gasstromes auf Glühtemperatur erwiesen sich schließlich Rohre mit möglichst kleinem, inneren Volumen als am geeignetsten. Versuche mit Rohren, die mehrere Verengungen besaßen (Birnenkühlerform) ergaben keinerlei Vorteile gegenüber der Verwendung von weiten Rohren. Auch die Einführung von Verteilungsstäben oder die Ausfüllung des Rohres mit Quarzsand bewährte sich nicht so gut wie die Verwendung von Röhrchen mit möglichst kleiner innerer Weite. So dünne Glasrohre vertragen aber ein noch dazu längeres Erhitzen auf Glühtemperatur nicht mehr. Daher verwendeten wir Quarzröhrchen, die sich schließlich trotz ihres höheren Preises wegen ihrer unbegrenzt langen Verwendbarkeit billiger stellten als die anfangs benutzten Rohre aus schwer schmelzbarem Glas.

Die Form des verwendeten Glührohres ist aus der Abb. 8 (S. 92) zu ersehen. Das Quarzröhrchen, das eine innere Weite von 1 mm hat, ist in dem Teil, der zum Glühen erhitzt wird, spiralig geformt. Hierzu ist zu bemerken, daß der Arsenwasserstoff auch bei Verwendung gerader Röhrchen, wenn der erhitzte Rohrteil 8 cm lang war, vollständig zersetzt wurde. Um aber doch mögliche Arsenwasserstoffverluste, die bei plötzlichen Gasstößen auftreten könnten, zu vermeiden, wurde der zu glühende Rohrteil spiralig geformt. Hierbei wurde in keinem Fall, auch bei plötzlichem Zugeben von Schwefelsäure in den Reduktionskolben, ein Verlust von Arsenwasserstoff beobachtet. Vor der Spirale ist ein capillares Röhrchen mit einer inneren Weite von $0,2\text{ mm}$ eingesetzt. Die Funktion dieses capillaren Teils des Zersetzungsrohres wurde schon oben näher beleuchtet. Die Erhitzung des Röhrchens ist so zu leiten, daß der Gasstrom noch teilweise im capillaren Teil auf Glühtemperatur gebracht wird.

Als Wärmequelle verwendeten wir einen Schnittbrenner (8 cm Flammenbreite). Weiterhin haben wir auch eine elektrische Heizvorrichtung konstruiert, die insbesondere zum Studium der Zersetzungstemperatur des Arsenwasserstoffs diene. Sie bildet aber auch für die praktische Bestimmung ein ausgezeichnetes Hilfsmittel und gewährleistet ein elegantes und sicheres Arbeiten.

Trotz richtiger Erhitzung und der Verwendung der neuen Arsenrohre,

die die sichere Abscheidung des Arsenspiegels an einer Stelle ermöglichen, entzogen sich immer noch etwa 10% von der zugesetzten Arsenmenge der Bestimmung. Bald konnte festgestellt werden, daß dieser Verlust auf den im Entwicklungsgefäß gelöst gebliebenen Arsenwasserstoff zurückzuführen ist. Bei der leichten Löslichkeit des Arsenwasserstoffs in Wasser (1 Raumteil Arsenwasserstoff ist in 5 Raumteilen kaltem Wasser löslich) konnte diese Arsenmenge auch bei Verwendung möglichst kleiner Flüssigkeitsmengen durchaus nicht vernachlässigt werden. Bei längerem Durchleiten von Wasserstoff konnte wohl gelegentlich noch eine Spur von Arsen festgestellt werden, doch gelang es in keinem Fall, auch nicht bei stundenlangem Durchleiten von Wasserstoff, die Gesamtmenge des gelösten Arsenwasserstoffs auszutreiben. Auch die Verwendung schwererer Gase führte nicht zum Ziel. Das mag wohl mit der hohen Dichte des Arsenwasserstoffs (2,695, bezogen auf Luft) zusammenhängen. Hingegen konnte der gelöste Arsenwasserstoff aus der siedenden schwefelsauren Lösung bei gleichzeitiger Durchspülung mit Wasserstoff schon nach kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) praktisch vollständig ausgetrieben werden.

Auf die Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde schon früher hingewiesen. Diese Strömungsgeschwindigkeit ist nach oben hin insbesondere dadurch beschränkt, daß unbedingt alle Teile des durchströmenden Gases über die Zersetzungstemperatur des Arsenwasserstoffs erhitzt werden müssen. Dadurch, daß der zu erhitzende Teil des Glühröhres als Spirale ausgebildet wurde, ist in dieser Hinsicht ein sehr großer Spielraum gegeben. Dazu kommt noch, daß der Gasstrom durch den vor dem Erhitzungsraum befindlichen capillaren Rohrteil so gebremst wird, daß auch bei sehr raschem Arbeiten unmöglich Arsenwasserstoffverluste eintreten können. Auf Grund der Versuche über die vorteilhafteste Strömungsgeschwindigkeit des Gases hat sich schließlich ergeben, daß die besten Resultate dann erzielt wurden, wenn in 5 Minuten etwa 100 *ccm* Gas entwickelt worden waren. Diese Beschränkung der Strömungsgeschwindigkeit ist nur ganz ungefähr ihrer Größenordnung nach gegeben. Überschreitungen oder Unterschreitungen haben dann keinen Einfluß auf das Resultat, wenn sie nicht ein Vielfaches des angegebenen Wertes erreichen. Es ist auch durchaus nicht notwendig, die entwickelte Gasmenge bei jedem Versuch zu messen. Vielmehr genügt eine einzige Messung, um dann an der Geschwindigkeit der aufsteigenden Gasblasen (beim Einleiten in eine Sperrflüssigkeit) die richtige Strömungsgeschwindigkeit des Gases zu schätzen.

Die Reduktion zu Arsenwasserstoff erfolgt nach dem Marshschen Verfahren bei Gegenwart von Zink und Schwefelsäure durch naszierenden Wasserstoff. Die Schwefelsäure wurde bei allen Versuchen in einer Konzentration von 1 Teil konz. Säure auf 5 Teile Wasser verwendet. Von verschiedenen Seiten wurde auch die Verwendung von Salzsäure emp-

fohlen. Doch mahnt die leichte Flüchtigkeit vieler Chloride, die dann leicht zu Störungen bei der Arsenspiegelbildung führen können, in dieser Hinsicht zu großer Vorsicht. Das Zink wird meist in Stangenform oder granuliert, und zwar in relativ sehr großen Mengen verwendet. So erachtet Polenske¹⁾ für eine Flüssigkeitsmenge von etwa 100 *ccm* bei einem Gehalt von etwa 5 *mg* Arsen eine Menge von 80–100 *g* grob zerkleinertem Zink für die quantitative Reduktion zu Arsenwasserstoff als hinreichend. Lockemann²⁾ empfiehlt beispielsweise 6–9 *g* Zink auf etwa 50 *ccm* Lösung. Da Arsenverbindungen nur durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reduziert werden, während molekularer Wasserstoff Arsenverbindungen nicht angreift, ist der Verlauf der Reduktion ausschließlich von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs abhängig. Die Konzentration dieses aktiven Wasserstoffs ist aber unmittelbar der Zinkoberfläche in ihrem Verhältnis zur vorhandenen Flüssigkeitsmenge proportional. Eine möglichst hohe Konzentration an naszierendem Wasserstoff wird in unserem Fall durch Vergrößerung der reagierenden Zinkoberfläche oder durch Verwendung einer möglichst kleinen Flüssigkeitsmenge erzielt werden. Wie schon erwähnt, wurden bisher von den meisten Forschern grob zerkleinerte Zinkstücke verwendet. Billeter³⁾ hat zur quantitativen Erfassung kleiner Arsenmengen reduziertes Zink, also ein Zink mit außerordentlich großer Reaktionsfläche, vorgeschlagen. Wir haben ausgezeichnete Erfolge mit pulverisiertem Zink und mit Zinkstaub erzielt. Die Regulierung des Gasstromes gelingt leicht durch entsprechende Schwefelsäurezugabe. Da solches Zink wegen seiner großen Oberfläche leicht und rasch mit Schwefelsäure reagiert, erübrigt sich die für granuliertes Zink notwendige Aktivierung mit Kupfer oder einem anderen Metall.

Vorerst wurden Versuche unternommen, die zum Ziel hatten, die Menge an granuliertem Zink festzustellen, die zur quantitativen Reduktion zu Arsenwasserstoff notwendig ist, wenn das Flüssigkeitsvolumen etwa 50 *ccm* beträgt. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, daß die Gasentwicklung möglichst konstant blieb. Die Luft aus dem Apparat wurde, wie es bisher in der Regel üblich war, durch den im Apparat selber entwickelten Wasserstoff verdrängt. Das bedingte aber bereits einen relativ reichlichen Zusatz von Schwefelsäure, deren Volumen durch die Beifügung der Arsenlösung noch weiter vergrößert wurde. Die Versuchszeit betrug in allen Fällen 60 Minuten. Für die Versuche wurde der später zu beschreibende Apparat verwendet, der ein Erhitzen des Reduktionsgefäßes gestattete. In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der oben beschriebenen Einflüsse wiedergegeben, insofern sie sich auf das Endresultat auswirken.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

³⁾ a. a. O.

1 ccm der verwendeten Jodatlösung entspricht 60,04 γ Arsen.

Versuch	Zink granuliert 1 Stück = 0,7g g	Schwefelsäure(1:5)		Zu- gesetztes Arsen γ	Verbrauch an Jodatlösung ccm	Ge- fundenes Arsen γ	Fehlbetrag	
		zur Zeit des Zusatzes der Arsenlösung ccm	Ge- samt- menge ccm				γ	%
1	2	30	50	71,49	0,70	42,0	29,5	41,2
2	5	30	50	71,49	0,97	58,2	13,3	18,5
3	5	30	50	71,49	0,94	56,5	15,0	21,0
4	5	15	50	71,49	0,97	58,2	13,3	18,5
5	5	10	50	71,49	1,03	61,8	9,7	13,4
6	25	30	50	71,49	1,12	67,2	4,3	5,9
7	50	30	50	71,49	1,19	71,4	0	0

Bei einer Bestimmung wird naturgemäß nur ein Bruchteil des vorhandenen Zinks verbraucht. Die relativ große Zinkmenge ist nur deshalb notwendig, damit wirklich jedes Lösungsteilchen mit naszierendem Wasserstoff in Berührung kommt. Dieses Ziel wird anscheinend bei Verwendung von granuliertem Zink nur dann erreicht, wenn die Zinkmenge ihrem Gewichte nach etwa 100% der vorhandenen Flüssigkeitsmenge beträgt.

Versuche mit pulverisiertem Zink haben ergeben, daß in allen Fällen quantitative Reduktion zu Arsenwasserstoff eintrat, wenn die Zinkmenge etwa 5% der Flüssigkeitsmenge betrug. Von ausschlaggebender Bedeutung bleibt immer das Verhältnis zwischen Zinkoberfläche und Flüssigkeitsmenge zur Zeit der Zugabe der arsenhaltigen Lösung. Daher empfiehlt es sich auch nicht, den Wasserstoff zur Vertreibung der Luft aus dem Apparat im Reduktionsgefäß zu entwickeln, weil dadurch notwendigerweise schon eine gewisse Lösungsmenge gegeben ist, die wieder eine Vermehrung der Zinkmenge erfordert.

Über die notwendige Reduktionszeit werden recht verschiedene Angaben gemacht. Die folgende Versuchsreihe (Tabelle S. 92), die mit dem anschließend beschriebenen Apparat durchgeführt wurde, zeigt insbesondere, daß die Hauptmenge des zugesetzten Arsens sehr rasch reduziert wird, während ein geringer Restbetrag verhältnismäßig langsam in Arsenwasserstoff übergeführt wird.

Ohne noch weiter auf die zahlreichen Versuche eingehen zu wollen, die zur Klärung der Fehlerquellen bei der Arsenspiegelbildung im Marshschen Apparat notwendig waren, soll gleich als Ergebnis dieser Versuche eine Apparatur beschrieben werden, mit der die quantitative Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff gelingt. Der Arsengehalt des Arsenspiegels wird dann titrimetrisch bestimmt.

1 *ccm* der verwendeten Jodatlösung entspricht 60,04 γ Arsen.

Ver- such	Zugesetzte Arsenmenge γ	Versuchsdauer in Minuten		Verbrauch an Jodatlösung <i>ccm</i>	Gefundene Arsenmenge γ	Fehl- betrag γ
		in der Kälte	bei Siede- hitze			
1	71,49	10	—	0,96	57,6	— 13,9
2	71,49	10	5	1,12	67,2	— 4,3
3	71,49	30	10	1,15	69,0	— 2,5
4	71,49	40	10	1,19	71,5	0
5	357,45	45	15	5,93	356,0	— 1,5
6	3,57	45	15	0,06	3,6	0

Die Apparatur¹⁾ (Abb. 8) besteht aus einem Entwicklungskölbchen (E), das mit einem

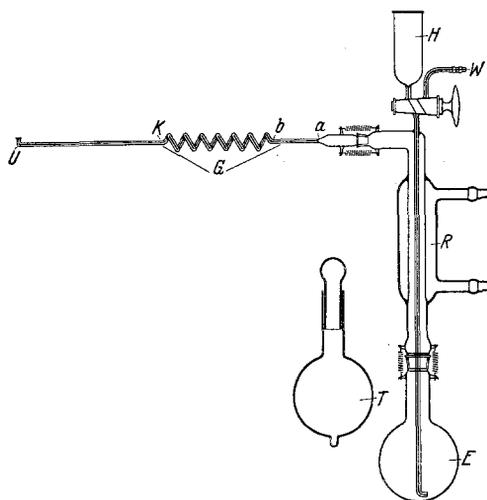


Abb. 8.

kurzen Rückflußkühler (R) mittels Glasschliffs verbunden ist. Die Zufuhr der Probe erfolgt durch einen Hahntrichter (H). Das Zufuhrrohr ist bis auf den Boden des Kölbchens geführt und mit einem seitlichen Anschluß (W) zum Durchleiten von Wasserstoff versehen. Das Glührohr (U) besteht aus Quarz und ist mittels Schliffs mit dem oberen Kühlerende verbunden. Hierzu ist zu bemerken, daß, wie Versuche ergaben, eine gute Schlauchverbindung den gleichen Dienst leistet. Verluste an Arsenwasserstoff sind hierbei nicht zu befürchten. Das Glührohr ist ein dickwandiges Quarzrohr mit einer inneren Weite von 1 *mm*; zu Beginn des Rohres (a—b) ist ein capillares Stück mit einem inneren Durchmesser von 0,2 *mm* eingesetzt. Der Teil des Rohres, der geglüht werden soll (G), ist als Spirale ausgebildet. Die Erhitzung kann mit einem Brenner oder mit elektrischer Heizung erfolgen.

Bei der Arsenbestimmung wurde schließlich folgender Arbeitsgang eingehalten: ungefähr 2 *g* chemisch reines, arsenfreies Zink in Pulverform

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Paul Haack, Wien IX/3, Garelligasse 4.

werden in den Entwicklungskolben gebracht, der dann mit dem Rückflußkühler und dieser wieder mit dem Glührohr verbunden wird. Die Schliffröhren sind ganz leicht zu fetten. Hierauf wird die Luft durch Durchleiten eines lebhaften, gereinigten und trockenen Wasserstoffstromes — der Wasserstoff wurde durch eine Waschflasche mit Permanganat und eine zweite mit Schwefelsäure geleitet — vollständig aus der Apparatur verdrängt, was durch die übliche Prüfung leicht festzustellen ist. In der Regel war die Luft nach 5 Minuten langem Durchleiten von Wasserstoff aus dem Apparat entfernt. Hierauf wird das Rohr zum Glühen gebracht. Der Glühraum (G) wird beiderseits durch Asbestplatten von den übrigen Rohrteilen isoliert. Hinter dem erhitzten Teil des Quarzrohres wird dieses (bei K) durch Auflegen eines nassen Wattebausches gekühlt.

Nunmehr läßt man durch den Hahntrichter etwa 1 *ccm* Schwefelsäure (1:5) zufließen, wobei gleichzeitig die Gaszuleitung abgestellt wird. Nach kurzer Zeit hat sich die Gasentwicklung auf die richtige Geschwindigkeit (etwa 20 *ccm* in der Minute) eingestellt. Die Schätzung der Gasgeschwindigkeit erfolgt so, daß man das Ende des Quarzrohres mit einem Glasröhrchen verbindet, das unter Wasser endet. Bei einem inneren Durchmesser des Glasrohres von etwa 1 *mm* ist die richtige Gasgeschwindigkeit dann erreicht, wenn die Gasblasen so rasch aufsteigen, daß sie eben noch voneinander unterschieden werden können. Nunmehr läßt man die Arsenlösung langsam in das Kölbchen zufließen, wobei die Geschwindigkeit so zu regulieren ist, daß die Gasentwicklung ihrer Größenordnung nach gleich bleibt. Da die Arsenlösung auch etwa zu einem Fünftel aus konz. Schwefelsäure besteht, wird 1 *ccm* der Lösung in etwa 3—4 Minuten zugeflossen sein. Der Trichter wird hierauf mehrmals mit kleinen Portionen Schwefelsäure (1:5) nachgespült, wobei insgesamt etwa 10 *ccm* Schwefelsäure verbraucht werden. Nachdem der letzte Teil der Schwefelsäure zugefügt ist (etwa 30 Minuten nach Beginn des Versuches), läßt die Gasentwicklung bald etwas nach; nunmehr wird der Kolben mit kleiner Flamme langsam angewärmt und schließlich bis zum Sieden erhitzt. Der Wasserstoffstrom wird hierbei, wenn nötig, durch Zuleiten von Wasserstoff reguliert. Die Kochdauer beträgt etwa 15 Minuten. Der ganze Versuch ist nach etwa 1 Stunde abgeschlossen. Nunmehr läßt man das Rohr im Wasserstoffstrom erkalten.

Vorerst wird das Quarzrohr äußerlich mit wenig Salzsäure (1:1) abgespült. In das Titrationskölbchen (T), dessen Form aus der Abb. 8 zu ersehen ist und das etwa 15 *ccm* faßt, werden nun 0,5 *ccm* Jodmonochloridlösung gebracht. Der Arsenspiegel wird durch mehrmaliges Aufsaugen der Lösung mit Hilfe einer kleinen Kautschukkugel, die man auf das Schließende aufsetzt, in Lösung gebracht. Dann wird das Rohrrinnere mehrmals mit einigen Tropfen Jodmonochloridlösung und dann mit Salzsäure (1:1) nachgewaschen. Hierzu sind insgesamt 1—2 *ccm* Lösung erforder-

lich. Nach Zugabe von 0,7 *ccm* 10%iger Kaliumcyanidlösung und etwa 2 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff wird die im Kölblchen befindliche Lösung mit einer 0,001 m-Kaliumjodatlösung bis zur Entfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs titriert.

1 *ccm* 0,001 m-Jodatlösung entspricht 59,9 γ Arsen.

Der Umschlag ist klar und außerordentlich scharf. Zur Titration wurden Mikrobüretten verwendet, die in $\frac{1}{100}$ *ccm* geteilt waren. Die Titrationsgenauigkeit beträgt bei den angegebenen Bedingungen $\pm 0,5$ γ . Versuche, diese Genauigkeit insbesondere durch Verwendung der Mikrobürette von R. Schwarz¹⁾ noch zu steigern, sind gegenwärtig noch nicht abgeschlossen.

In der folgenden Tabelle sind Versuche mit gemessenen Arsenmengen wiedergegeben, die nach dem beschriebenen Verfahren bestimmt wurden.

1 *ccm* der verwendeten Jodatlösung entspricht 60,04 γ Arsen.

Ver- such	Zugesetzte Arsenmenge	Verbrauch an Jodatlösung	Gefundene Arsenmenge	Fehlbetrag	
	γ	<i>ccm</i>	γ	γ	%
1	3,57	0,06	3,6	0	0
2	35,75	0,59	35,4	- 0,4	- 1,1
3	71,49	1,20	72,0	+ 0,5	+ 0,7
4	71,49	1,19	71,5	0	0
5	357,45	5,92	355,4	- 2,0	- 0,6
6	714,9	11,96	718,0	+ 3,1	+ 0,4

Durch die mitgeteilten Versuche ist der Nachweis erbracht, daß entgegen der von vielen Seiten vertretenen Ansicht²⁾ die Reduktion von Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff durch naszierenden Wasserstoff tatsächlich quantitativ verläuft.

Bei den angeführten Versuchen wurde der Gasstrom, um etwa mögliche Verluste auszuschalten, nur durch den aufgesetzten Kühler „getrocknet“ und durch keinerlei Absorptionsmittel gereinigt. Eine Wasserabscheidung nach der Erhitzungsstelle wurde bei der beschriebenen Versuchsanordnung in keinem Fall beobachtet.

Eine weitere Versuchsreihe sollte nun den Einfluß der von verschiedenen Seiten empfohlenen Trocknungsmittel für den Gasstrom klarstellen. Untersucht wurden: Watte, Glaswolle, geschmolzenes Calciumchlorid, gekörntes Calciumchlorid, geschmolzenes Natriumsulfat, mit Bleiacetat getränkte Watte und mit Schwefelsäure getränkte Bims-

¹⁾ Mikrochemie **13**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrift. **96**, 359 (1934).
R. Links, Mikrochemie **15**, 87 (1934).

²⁾ S. u. a. O. Billeter, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**, 152 (1924).

steinstücke. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

1 ccm der verwendeten Jodatlösung entspricht 60,04 γ Arsen.

Versuch	Zugesetzte Arsenmenge γ	Trocknungsmittel	Versuchs- zeit in Min.	Verbrauch an Jodatlösung ccm	Gefundene Arsenmenge γ
1	71,49	Watte	75	1,19	71,5
2	71,49	Glaswolle	75	1,18	70,8
3	71,49	Calciumchlorid	75	1,18	70,8
4	71,49	„	75	1,19	71,5
5	71,49	Natriumsulfat	75	1,19	71,5
6	71,49	Bleiacetat	75	1,15	69,0
7	71,49	Schwefelsäure	75	1,13	67,8

Die Verwendung der genannten Absorptionsmittel verlängert vor allem die Versuchsdauer um etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Keine Arsenwasserstoffverluste wurden beobachtet bei Watte, Glaswolle, geschmolzenem und gekörntem Calciumchlorid und bei Natriumsulfat, während die Verwendung von mit Bleiacetat befeuchteter Watte (wahrscheinlich durch Lösen des Arsenwasserstoffs) und von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken bereits zu beträchtlichen Arsenverlusten führt. Besonders muß darauf verwiesen werden, daß an Watte keinerlei Zersetzungen von Arsenwasserstoff beobachtet wurden, wie sie G. Lockemann¹⁾ beschrieben hat, wenn jeder Rücktransport von Arsen aus dem Glühräum ausgeschlossen war.

Versuch	Zugesetzte Arsenmenge γ	Zugesetztes Metallsalz	Verbrauch an Jodatlösung ccm	Gefundene Arsenmenge γ	Fehlbetrag	
					γ	%
1	71,49	Natriumsulfat	1,18	70,9	— 0,6	— 0,7
2	71,49	Bariumacetat	1,20	72,0	+ 0,5	+ 0,8
3	71,49	Magnesiumsulfat	1,19	71,5	0	0
4	71,49	Aluminiumsulfat	1,20	72,0	+ 0,5	+ 0,7
5	71,49	Eisensulfat	0,42	25,2	— 46,3	— 64,7
6	71,49	Kupfersulfat	0,39	23,4	— 48,1	— 67,2
7	71,49	Zinksulfat	1,19	71,5	0	0
8	71,49	Quecksilberchlorid	0	0	— 71,5	— 100
9	71,49	Mangansulfat	1,19	71,5	0	0
10	71,49	Bleiacetat	1,19	71,5	0	0

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 18, 425 u. 426 (1905); vergl. diese Ztschrft. 78, 17 (1929).

Weiterhin wurde der Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Arsen-
spiegelbildung studiert. In allen Fällen wurde zur Arsenlösung 1 *ccm*
einer 10%igen wäßrigen Lösung des Metallsalzes zugesetzt; nur das
Quecksilberchlorid wurde in 5%iger Lösung verwendet (letzte Tabelle,
S. 95).

Bei den bisher angeführten Versuchen lag das zugesetzte Arsen in
seiner dreiwertigen Form vor. Versuche mit fünfwertigem Arsen gaben
Resultate, die mit den Ergebnissen bei dreiwertigem Arsen innerhalb der
Fehlergrenzen übereinstimmten. Eine verzögerte oder unvollständige
Reduktion wurde nicht beobachtet. Eine Überführung des fünfwertigen
Arsens in die dreiwertige Form vor der Reduktion zu Arsenwasserstoff
ist daher nicht notwendig.

Zusammenfassung.

Die Reduktion zu Arsenwasserstoff nach dem Marshschen Verfahren
erfolgt bei Verwendung einer entsprechenden Apparatur praktisch
quantitativ. Sie ist unabhängig davon, ob drei- oder fünfwertiges Arsen
vorliegt, und ist nur dann quantitativ, wenn die durch das Verhältnis
zwischen Zinkoberfläche und Flüssigkeitsvolumen bedingte Konzentration
an naszierendem Wasserstoff genügend groß ist; daher wird die Ver-
wendung von Zinkpulver an Stelle des bisher üblichen granulierten Zinks
empfohlen.

Der im Entwicklungskolben gelöst gebliebene Arsenwasserstoff wird
durch Aufkochen bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff quanti-
tativ ausgetrieben.

Die bisher üblichen Arsenrohre machen wegen ihrer ungeeigneten
Form die quantitative Abscheidung des Arsens in einem Arsenpiegel
unmöglich. Eine geeignete Form für das Zersetzungsrohr wird angegeben.

Die Arsenpiegelbildung nach Marsh wird durch geeignete Ab-
änderung der Apparatur zu einer quantitativen Bestimmung kleiner
Arsenmengen ausgebaut. Der Arsenpiegel wird hierbei in einer Jodmono-
chloridlösung gelöst und das abgeschiedene Jod in stark salzsaurer
Lösung bei Gegenwart von Cyan mit Jodat titriert. Wegen der Isolierung
des Arsens in Spiegelform eignet sich die beschriebene Methode besonders
für die Bestimmung kleiner Arsenmengen in forensischen Fällen.

Die Einflüsse verschiedener Metallsalzlösungen auf die Arsenwasser-
stoffbildung werden untersucht. Trocknungsmittel, wie Watte, Calcium-
chlorid, Natriumsulfat und Glaswolle, führen nicht zu Arsenverlusten,
ihre Verwendung ist aber überflüssig.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Junta para Ampliación
de Estudios in Madrid, durch deren finanzielle Mithilfe die vor-
stehenden Arbeiten ermöglicht wurden, unseren Dank auszudrücken.
