

den mit Trichloressigsäure enteweissten Harnfiltraten bei dem Albumosennachweis nach v. Aldor¹⁾ zugrunde, und kommt diese von Eisensalzen herrührende Störung überhaupt überall da in Betracht, wo die Lösungsbedingungen besonders günstige sind, also namentlich bei wiederholt filtrierten Flüssigkeiten, sowie bei solchen, welche in stärker saurem oder heissem saurem Zustand durch grössere Filterflächen filtriert werden.

Handelt es sich in solchen Fällen um den Nachweis von minimalen Spuren Eiweiss, dann dürfen nur eisenfreie²⁾ (eventuell sogenannte Analysen-) Filter verwendet werden.

Die Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis nach Marsh.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
der Königl. Universität München.)

Von

C. Mai und H. Hurt.

Die Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure zum Zwecke des Arsennachweises nach Marsh stösst bekanntlich oft insofern auf Schwierigkeiten, als sie bei der erforderlichen Reinheit von Metall und Säure ausserordentlich träge verläuft; zu ihrer Beschleunigung pflegt man dann sogenannte Aktivierungsmittel zuzusetzen.

Da die Ansichten über Wert und Zulässigkeit der hierzu gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Reagenzien geteilt sind, schien es uns gelegentlich einer Arbeit, bei der es sich um die Bestimmung sehr geringer Arsenmengen handelte, angebracht, hierüber einige Versuche anzustellen.

Ein brauchbares Aktivierungsmittel soll einerseits die Entwicklung eines mässig lebhaften, gleichmässigen Wasserstoffstromes veranlassen und darf andererseits kein Arsen im Entwicklungsgefäss zurückhalten und der Erkennung entziehen.

Zu den Versuchen wurde ein Marsh'scher Apparat benutzt, der aus einem im doppelt durchbohrten Kork einen kleinen Tropfrichter

¹⁾ Berliner klin. Wochenschrift 1899, S. 764.

²⁾ Diese kann man sich ja leicht durch wiederholte mehrstündige Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Entfernung der letzteren mit Wasser herstellen.

und die Gasableitungsröhre tragenden Erlenmeyerkölbchen von etwa 60 cc Inhalt bestand; an die Gasableitungsröhre schloss sich ein mit bei 120° getrockneter Watte oder mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr und hieran die Glühröhre aus Kaliglas. Letztere wurde an der Erhitzungsstelle durch zwei Einschnitte am oberen Rande des Schornsteins eines Bunsenbrenners hindurchgeführt und in etwa 2 cm Höhe darüber ein Porzellantiegeldeckel aufgehängt. Hinter der Erhitzungsstelle wurde die Glühröhre kapillar ausgezogen; ihre rechtwinkelig abwärts gebogene Spitze tauchte in Silbernitratlösung ein. Die Erhitzung der Röhre dauerte in der Regel 3 Stunden.

In das Entwicklungsgefäß kamen jedesmal 10 g absolut reines Zink, etwa 20 cc Schwefelsäure (1:4) und 6—10 Tropfen einer 1-prozentigen, wässrigen Lösung des betreffenden Aktivierungsmittels, wobei mit nachstehenden Reagenzien folgende Befunde erzielt wurden:

Kupfersulfat . . .	+ 0,01	mg	As ₂ O ₃	deutlicher	Spiegel.
« . . .	+ 0,001	«	«	deutlicher, schwacher	«
Platinchlorid . . .	+ 0,01	«	«	deutlicher	«
« . . .	+ 0,001	«	«	deutlicher, schwacher	«
Silbersulfat . . .	+ 0,015	«	«	kein	«
« . . .	+ 0,05	«	«	sehr schwacher	«
« . . .	+ 0,1	«	«	schwacher	«
Kobaltsulfat . . .	+ 0,01	«	«	sehr schwacher	«
Nickelsulfat . . .	+ 0,015	«	«	deutlicher	«
Quecksilbersulfat . .	+ 0,015	«	«	sehr schwacher	«
Mangansulfat . . .	+ 0,015	«	«	deutlicher	«
Ferrosulfat . . .	+ 0,015	«	«	kein	«
« . . .	+ 0,05	«	«	sehr schwacher	«
« . . .	+ 0,1	«	«	deutlicher	«

Als das beste Aktivierungsmittel erwies sich das Kupfersulfat, das die Wasserstoffentwicklung in der wünschenswerten Weise anregt und keinerlei Arsenverluste bedingt. Platinchlorid ist ihm in der aktivierenden Wirkung zwar überlegen, doch ist die Wasserstoffentwicklung anfangs meist zu stürmisch und erfordert Abkühlung des Entwicklungsgefäßes durch Einstellen in kaltes Wasser; ausserdem können sehr kleine Arsenmengen davon zurückgehalten werden.

Die übrigen untersuchten Reagenzien kommen dagegen als Aktivierungsmittel nicht in Betracht, da entweder ihre aktivierende Wirkung zu gering ist, wie zum Beispiel bei Mangansulfat, oder aber weil sie

beträchtliche Arsenverluste bedingen und die Empfindlichkeit des Nachweises mehr oder weniger stark herabsetzen, wie dies namentlich beim Ferrosulfat der Fall ist.

Es wurden ferner noch einige den obigen analoge Versuche unter Ersatz des Zinkes durch reduziertes Eisen angestellt. Es ergab sich, dass hierbei die Empfindlichkeit des Arsennachweises etwa 1000 mal geringer ist, als bei der Verwendung von Zink; Arsenmengen bis 0,5 mg entgingen völlig der Beobachtung und erst bei Gegenwart von 1 mg As_2O_3 entstand im Glührohr ein sehr schwacher Spiegel.

Mischungen von Zink und Eisen zeigten eine gleich geringe Empfindlichkeit, und es ergibt sich daraus für die Praxis der Schluss, dass man beim Arsennachweis nach Marsh, sowie auch nach Gutzeit oder Mayrhofer für die Abwesenheit von Eisen im Entwicklungsgefäß Sorge zu tragen hat.

Ferner ist bei der Prüfung der zur Wasserstoffentwicklung dienenden Reagenzien, namentlich des Zinkes und der Schwefelsäure, auf ihre Reinheit und auf einen allenfallsigen Eisengehalt Rücksicht zu nehmen, da ein solcher etwa darin enthaltenes Arsen der Entdeckung völlig zu entziehen vermag; einer Prüfung des Zinkes für forensisch-chemische Zwecke auf Arsen muss daher stets eine solche auf Eisen vorausgehen.

Nicht unerwähnt möchten wir schliesslich noch lassen, dass uns zur Identifizierung der Arsenspiegel die von C. Strzyzowski¹⁾ beschriebene Reaktion mit Fehling'scher Lösung stets ausgezeichnete Dienste getan hat.

Über die Bestimmung und Trennung von Calciumoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Von

K. K. Järvinen.

Bei der Analyse von Calciumphosphat, womit ich mich bei einer Arbeit beschäftigte, war die schlechte Übereinstimmung vieler Resultate auffallend. Dies veranlasste mich zu einer näheren Untersuchung dieser Analysen, und es zeigte sich auch, dass sowohl viel Calciumoxyd in

¹⁾ Österr. Chem. Ztg. 7, 77 (1904).