

Eine neue Methode zum leichten Nachweis und zur raschen Ausscheidung von Arsen und gewissen Metallsalzen aus Flüssigkeiten.

Von

C. E. Carlson, Lund.

(Der Redaktion zugegangen am 7. August 1910.)

I.

Bei meinen Studien über die Methodik der Arsennachweise ist es mir geglückt eine — soweit mir bis jetzt bekannt — völlig neue Methode für schnelle Ausscheidung und Isolierung von Schwefelverbindungen gewisser Metallsalze aus Flüssigkeiten zu finden, die ich hiermit der Forschung zur geneigten Prüfung vorlege.

Da ich die Hauptergebnisse sowohl wie die Anregungen zu weiteren Untersuchungen meinem Studium der Arsenverbindungen zu verdanken habe, so beginne ich hier auch mit diesen.

Wenn man eine verdünnte Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff versetzt, so entsteht bekanntlich keine Fällung. Während der Geruch des Schwefelwasserstoffes verschwindet, färbt sich die Flüssigkeit gelb von dem gebildeten Arsentrisulfid, die Mischung jedoch verbleibt vollkommen klar.

Aber es ist zu bedenken, daß man hier ja eine Lösung im eigentlichen Sinne nicht vor sich hat, sondern das Arsentrisulfid kommt nur in außerordentlich fein verteiltem Zustande geschlämmt in der Flüssigkeit vor oder mit kurzen Worten in kolloidalem Zustande, ausgestattet mit allen den Eigenschaften, die solchen Stoffen zukommen. Demnach wird das Schwefelarsen allmählich nach längerem Stehen von selbst und fast unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure ausgeschieden.

Kolloidales Schwefelarsen erhält man mithin am besten, wenn man neutrale Lösungen anwendet. Setzt man indessen Schwefelwasserstoff zu einer soeben mit Salzsäure gesäuerten Lösung von arseniger Säure, so wird man wahrnehmen, daß ebenfalls hier nicht sofort ein erkennbarer Niederschlag von Arsentrisulfid entsteht, vorausgesetzt natürlich, daß es sich nur um geringe Quantitäten von Arsen handelt. Die Mischung nimmt höchstens eine opalisierende Färbung an, aber passiert völlig das dichteste Filter. Man muß also hier wohl auch sagen, daß das Schwefelarsen sich in gewissem Grade in kolloidalem Zustande befindet.

Will man eine deutlich erkennbare Fällung in einer derartigen sauren Lösung des Schwefelarsens bewirken, so muß man die Mischung ja mindestens 12, am besten 24 Stunden und zwar am vorteilhaftesten an warmer Stelle stehen lassen. Die letzterwähnte Maßregel ist vonnöten, wenn es sich um die Fällung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff handelt, falls diese nicht zuvor reduziert worden ist etwa mit schwelliger Säure.

Soll nun nach 24stündigem Stehen das vielleicht entstandene Schwefelarsen noch weiter identifiziert werden — dies ist nämlich notwendig, insofern es sich um minimale Mengen handelt, weil gefällter Schwefel oft eine genaue Beobachtung des Schwefelarsens ausschließt —, so ist das Sammeln, wobei das kleinste Filter zur Anwendung kommen und die Waschung, die mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vorgenommen werden muß, eine sehr zeitraubende und wegen des Schwefelwasserstoffgeruches unangenehme Operation, sogar in dem Falle, wenn es sich um so kleine Mengen der Flüssigkeit wie 50—100 ccm handelt. Hierzu kommt ja weiter fortgesetzte Identifizierung des im Filter aufgesammelten Schwefelarsens.

Bei Untersuchung von Organteilen auf Arsen wird wohl in der Regel dieser Stoff mit Schwefelwasserstoff gefällt, nachdem die organische Substanz soweit möglich in einer oder anderer Weise zerstört worden ist.

Liegt indessen die organische Substanz, in der Arsen nachgewiesen werden soll, nicht in allzu voluminöser Form

vor, so wird das Arsenik am leichtesten ausgezogen durch die Schneidersche Destillationsprobe. Dieses Verfahren kommt vorteilhaft zur Anwendung, wenn es den Nachweis von Arsen in Tapeten, Geweben u. ä gilt.

Bei richtigem Vorgehen hat man nun bereits die Arsenmenge in dem salzsauren Destillate als arsenige Säure. Das Arsenik kann nun hieraus isoliert werden auf nur zweifache Art.

Entweder mit Schwefelwasserstoff in der Weise, wie ungefähr oben erwähnt (24-stündiges Stehenlassen, Waschen usw.) oder aber auch durch Abdunstung der ganzen Flüssigkeitsmenge im Wasserbade. Im letztgenannten Falle muß jedoch ein Oxydationsmittel hinzugesetzt werden wie z. B. Salpetersäure oder chlorsaures Kali, um die Verflüchtigung des Arsentrichlorids zu verhindern. Man erhält dann einen Rest von Arsensäure.

Daß eine Verdunstung bis zur Trockenheit in diesem Falle am rationellsten ist, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung handelt, ist unzweifelhaft. Abdunstung im Wasserbade von Königswasser ist gleichwohl teils zeitraubend, teils verursachen die chlorhaltigen, sauren Dämpfe, die bei Verdunstung eines derartigen Destillates entstehen, wesentliche Unannehmlichkeiten. Aus diesem Grunde nimmt man diese Operation ja nicht sehr gerne vor.

Mit wenigen Worten: Von welcher Seite man die Sache auch betrachten mag, eines steht fest: die jetzt beliebte Ausscheidung des Arsens aus einer Lösung ist mit Zeitverlust und Unannehmlichkeiten mehrfacher Art verknüpft.

Meine Versuche setzten sich deswegen zum Ziel, eine einfache Methode ausfindig zu machen, durch die man so gut wie in einer Operation nicht nur Arsen nachweisen und ausscheiden, sondern auch in kurzer Zeit sogar die geringsten Mengen dieses Giftstoffes aus Lösungen isolieren könne, gleichviel ob diese nun sauer seien oder neutral.

Allzuviel Hoffnung auf glückliches Gelingen durfte ich mir von vornherein nicht machen, da das Gebiet ja allseitig und gründlich durchforscht worden ist. Wie meine Arbeit sich gestaltete und mit welchem Erfolg sie gekrönt wurde, will ich

hier kurz darlegen. Vorausschicken will ich, daß es sich hier nur um minimale Mengen handelt: Bruchteile eines Milligramms, teils als arsenige Säure, teils als Arsensäure und deren Salze.

Qualitativer Arsennachweis.

Wir nehmen beispielsweise an, daß wir mit 100 g einer etwa 10%igen Chlorwasserstoffsäure operieren, worin etwa 0,10 mg Arsen¹⁾ sich als arsenige Säure befinden, die zunächst nachgewiesen und darauf für eventuelle weitere Bestimmung isoliert werden soll. Zu Beginn soll erst von rein qualitativem Nachweise die Rede sein.

Obwohl es außerordentlich feine Proben gibt für den Nachweis von Arsen, dürfte man doch nicht allzu schnell und mit allzu großer Sicherheit in der Lage sein, hier das Arsen zu erkennen.

Sowohl die Bettendorffsche wie die Reinsche Probe, die am leichtesten auszuführen sind, dürften kaum empfindlich genug sein, um hier zur Anwendung kommen zu können. Und auch wenn man hier einen grauen Überzug auf das Kupfer (Reinsche Probe) erhalten sollte, so kann man nicht sicher sein, daß es eine Arsenreaktion ist, da ähnliches Verhalten gegen Kupfer auch Antimon, Quecksilber und noch andere Metalle zeigen.

Was hingegen die Schärfe betrifft, so dürfte die Hager-Gutzeitsche Probe nicht zu wünschen übrig lassen. Da indessen sowohl Phosphor und Antimon als auch Schwefelwasserstoff unter denselben Bedingungen gleiche Reaktionen ergeben und da außerdem hinzukommt, daß man in den meisten Fällen schon mit den Reagenzien, die angewendet werden sollen, Reaktionen erhält, die als solche an Arsen erinnern, wegen der großen Empfindlichkeit der Probe, so hat man immerhin Bedenken, sich dieser Probe zu bedienen.

Es ist Tatsache, daß auch hier die Marshsche Probe Verwendbarkeit finden konnte. Diese erfordert indessen die Herrichtung eines besonderen Apparates nebst einem an mehreren Stellen ausgezogenen Glasröhrchen von schwer schmelzbarem

¹⁾ Hier ebenso wie im folgenden wird die Berechnung für metallisches Arsen (As) angestellt, nicht für arsenige Säure (As_2O_3).

Material sowie Chlorcalciumröhrchen zum Trocknen der Gase u. a. m. Da nun zur richtigen Bedienung des Marshschen Apparates einige Übung unabweisbar ist, so muß zugegeben werden, daß eben mit dieser Methode zuviel Zeit und Mühe verwendet werden für den zu erreichenden Zweck.

Sehen wir ab von einigen anderen Proben, die mehr oder minder zweifelhaften Wertes sind, so bleibt uns nichts anderes übrig, als die Ausscheidung des Arsens als Schwefelarsen. In diesem Falle entsteht, wie eingangs erwähnt, eine deutlich wahrnehmbare Fällung erst nach 12—24stündigem Stehenlassen.

Hierbei kann es aber auch eintreten, daß das Schwefelarsen verdeckt wird durch den ausgeschiedenen Schwefel, so daß eine nochmalige Identifizierung sich als notwendig herausstellt durch Aufsammeln und Waschen usw., wie bereits oben hervorgehoben. Also auch hier eine langwierige und keineswegs mühelose Manipulation.

Wenn man absieht vom Nachweis des Arsens als «Spiegel» auf trockenem Wege, so dürfte doch keine Arsenreaktion auf feuchtem Wege so charakteristisch sein, wie wenn es in Schwefelarsen übergeführt wird: denn auch bei den winzigsten Quantitäten können kleine Mengen Schwefelarsen an ihrer goldgelben Farbe selbst in beträchtlichen Flüssigkeitsmengen konstatiert werden.

Könnte man daher durch ein einfaches Mittel das nach Zusatz von Schwefelwasserstoff sich im kolloidalen Zustande befindliche Schwefelarsen zwingen, sich sogleich in Flocken abzusetzen, so würde man, wie auf der Hand liegt, hiermit eine wertvolle qualitative Probe gewonnen haben.

Zu der oben erwähnten mittels Salzsäure gesäuerten Lösung, die 0,10 mg As enthielt, wurden 50 ccm Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, und darauf versuchte ich diese Mischung mit verschiedenen Stoffen zu behandeln, um das Schwefelarsen zur Ausscheidung zu bringen.

Nachdem einige Experimente mit unorganischen Vereinigungen mißglückt waren, setzte ich die Versuche mit organischen Lösungsmitteln fort.

Nach den Büchern ist Schwefelarsen unlöslich in Alkohol.

Bei Zusatz hiervon schien die Fällung des Arsens gefördert zu werden. Doch da ja große Mengen erforderlich waren, konnte Alkohol nicht weiter in Frage kommen.

Danach wurden Versuche mit Äthyläther angestellt, die ganz unerwartete Resultate ergaben.

Etwa 20 ccm Äther wurden der mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Arsenlösung hinzugesetzt, und die Mischung wurde eine oder zwei Minuten hindurch kräftig geschüttelt.

Bereits nach 1 Minute Ruhe entstehen zwei sehr deutlich getrennte Flüssigkeitsschichten. Die untere saure Flüssigkeitsschicht ist völlig klar und farblos und scharf von der Ätherschicht geschieden. Diese letzte zeigt eine deutliche Gelbfärbung von natürlich nichts anderem als eben Schwefelarsen, das im Äther teils in feinen Flöckchen, teils aufgelöst erscheint. Die völlige Klarheit der unten lagernden Flüssigkeitsschicht und die reichliche Entstehung von gelber Fällung in der Ätherschicht scheint anzudeuten, daß eine so gut wie vollständige Ausscheidung des Arsens in Gestalt von Schwefelarsen, in diesem Falle 0,10 mg As als As_2O_3 in 100 g 10%iger Salzsäure stattgefunden hat.

Auch werden Versuche mit anderen Lösungsmitteln gemacht, von welchen mehrere wie Benzol und Petroleumbenzin sich ähnlich verhalten. Chloroform scheint das Schwefelarsen vollständiger aufzulösen als Äther. Die Chloroformschicht blieb auf dem Boden der Flasche zurück.

Bei fortgesetzten Versuchen ergab sich die Verwendung von Äther als am vorteilhaftesten. Indessen wurde die Probe jetzt wie folgt modifiziert.

Da ich befürchtete, daß die Anwendung von Schwefelwasserstoff eine allzu große Verdünnung der Flüssigkeit verursachen könnte, und die Einführung von Schwefelwasserstoff direkt eine unangenehme Operation ist, bediente ich mich anfangs der von Schiff als Ersatz des Schwefelwasserstoffes empfohlenen Thioessigsäure,¹⁾ und da es sich hier um kleine

¹⁾ Jetzt verwende ich indessen wieder ausschließlich H_2S , da ich gefunden habe, daß nur geringe Mengen hiervon zur Probe nötig sind (10—15 ccm), wenn diese mit Äther behandelt wird.

Mengen Arsen handelt, verwandte ich eine Lösung von ca. 5 g in 95 g ca. 91%igen Alkohols.

Handelt es sich um Arsensäure, ist Thioessigsäure am vorteilhaftesten zu verwenden (näher unten), während Schwefelwasserstoff rascher die arsenige Säure ausfällt. — Die Lösung, die auf Arsen untersucht werden soll, wird in einen Scheidetrichter gegossen, der zylindrische Form und eine für den Versuch angemessene Größe besitzt, sowie eingeschliffenen Glaspfropfen und Glashahn. 10—15 ccm gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser werden zugesetzt. Darauf wird so viel Äther hinzugetan, daß nach 1—2 Minuten kräftiger Umschüttelung ca. 2 ccm hohe Ätherschicht über der Wasserlösung steht. Auf 100 g Flüssigkeit werden etwa 20—25 ccm Äther verwendet.

Nach einer Minute Ruhe entstehen zwei scharf geschiedene Schichten und das Vorhandensein von Arsen dokumentiert sich, indem das Schwefelarsen in der Ätherschicht flockenweise herumschwimmt, ein Vorgang, der leicht wahrzunehmen ist. Das letztere beruht hauptsächlich auf der Konzentration, die man hier zu bewirken vermag.

Obwohl die Probe an und für sich schon ausreichend charakteristisch ist, können die Verhältnisse es zuweilen so fügen (worüber mehr weiter unten!), daß ein weiteres Identifizieren nötig erscheint. Dieses geht nun sehr leicht vonstatten, da die Mischung sich in einem Scheidetrichter befindet. Man öffnet dessen Hahn, und die untere Schicht läßt bis auf einige Tropfen vollständig abscheiden. Der Äther nebst dem Schwefelarsen wird in einen Glasbecher oder eine Porzellanschale aufgenommen, und nach vorsichtiger Abdunstung habe ich das Schwefelarsen isoliert in so gut wie reiner Form.

Ich kann am leichtesten hiervon einen «Spiegel» erhalten, wenn ich es mit Soda-Cyankalium vermische und nach der Methode von Fresenius-Babo reduziere. Selbstverständlich können die anderen Proben für Arsennachweis hier zur Verwendung kommen, wenn man das Schwefelarsen noch mehr zu identifizieren wünscht.

Wie sich aus dem oben Gesagten ergeben dürfte, kann

ich also mittels meiner Probe bereits so geringe Mengen von Arsen wie 0,10 mg in 100 g Salzsäurelösung in ein paar Minuten deutlich und einwandfrei nachweisen, fällen und in fast reinem Zustande als Schwefelarsen isolieren.

Indessen bleibt die Empfindlichkeit der Probe nicht hierauf beschränkt, sondern auf einfache Weise kann die Methode verschärft werden, so daß Schwefelarsen noch augenscheinlicher hervortritt. Dieses geschieht einfach durch Zusatz von Alkohol oder konzentriertem Spiritus. In der Beschreibung der folgenden Versuche werde ich eingehender darauf zurückkommen.

In einem Scheidetrichter werden 100 ccm etwa 10%ige Salzsäure mit 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt und nach Umschüttelung mit 20 ccm Äther, worauf die Mischung wieder kräftig geschüttelt wird. Zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten entstehen aber mit vollkommen klarer und farbloser Grenzfläche.

Nun wird die Probe so ausgeführt, daß zu 100 g der 10%igen Salzsäure 1 ccm einer Lösung der 0,015 mg As als As_2O_3 enthält, bevor das Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wird. Nach kräftigem Umschütteln mit Äther sieht man jetzt an der Grenzfläche zwischen den Flüssigkeitsschichten eine goldig schimmernde Zone, die augenscheinlich aus Schwefelarsen besteht. Diese Zone ist indessen schwer wahrzunehmen und eine zweckmäßige Beleuchtung ist hierzu erforderlich. Wird jedoch der Glaspfropfen entfernt und werden Alkohol oder konzentrierter Spiritus in den Äther gegossen, so nimmt das Schwefelarsen in selbigem Augenblicke, wo es vom Alkohol getroffen wird, feste Form an, rollt sich zusammen und schlägt sich nun in leicht kenntlichen Flocken nieder. Nach Umschüttelung verschwinden, diese Flocken, um nach erneutem Zusätze von Alkohol wieder aufzutreten.

Der Zusatz von Alkohol trägt somit in hohem Grade zur Schärfung der Probe bei, falls es sich um den Nachweis minimaler Mengen handelt. Ja, in der Tat kann mit Hilfe dieser neuen Probe sehr leicht so winzige Mengen Schwefelarsen deutlich wahrnehmen wie solche, die sich ergeben von 0,001 mg As auf folgende Weise:

10 ccm $n/10$ As_2O_3 werden mit Wasser verdünnt zu 1000 ccm. 10 ccm hiervon (0,375 mg As) werden zu 300 ccm verdünnt. In einem schmalen Probierröhrchen (am besten mit Glasstöpsel) wird 1 ccm hiervon (= 0,001275 mg As) mit 5 Tropfen HCl (10%) sowie 10 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser versetzt und umgeschüttelt. Nach Verlauf von ein paar Minuten wird 1 ccm Äther zugesetzt, und die Mischung wird kräftig eine einzige Minute lang geschüttelt. Wird nun Alkohol tropfenweise zugesetzt, so zeigen sich hier auch deutliche gelbe Flocken von As_2S_3 , die noch leichter wahrgenommen werden können, wenn man das Probierröhrchen in geneigter Stellung hält gegen einen weißen Bogen Papier. Indem man eine blinde Probe macht, wird man den Unterschied leicht gewahr.

Bei obenerwähnten Versuchen sind lediglich arsenige Säure sowie deren Salze zur Anwendung gekommen. Was die Arsensäure betrifft, so zeigt sie ungefähr dasselbe Verhalten wie die arsenige Säure bei dieser Probe. Die Thioessigsäure zeigt sich hier schneller imstande, das Arsen zu fällen, als der Schwefelwasserstoff. Wenn ich zu z. B. 100 g von etwa 10- bis 15%iger Salzsäure, die 0,075 mg As als arsensaures Kali enthält, mit Schwefelwasserstoffwasser versetze, so bleibt die Mischung mehrere Stunden hindurch klar. Wird dagegen statt Schwefelwasserstoff 1—2 ccm Thioessigsäurelösung hinzugesetzt, so ist nach Verlauf von 10 Minuten eine deutliche Opalisierung wahrnehmbar und nach Zusatz von Äther und nach kräftigem Umschütteln tritt das Schwefelarsen in Äther deutlich hervor.

Setzt man dagegen gleich von Anfang an Äther zusammen mit Schwefelwasserstoff, so tritt auch hier nach 10 bis 20 Minuten Ruhe eine Opalisierung ein und nach aufs neue Umschütteln tritt das Schwefelarsen in Äther ans Licht.

Somit ist die Probe ebenfalls für Arsensäure und deren Salze verwendbar. Aber es ist wohl zu merken, daß hier die Reaktion nicht verläuft augenblicklich wie bei der arsenigen Säure, sondern man muß die Mischung stehen lassen wenigstens 20 Minuten.

Unter allen Umständen befördert die Gegenwart von Äther

die Ausscheidung des Schwefelarsens höchst wesentlich und dieses trägt auch zur leichten Erkennung nach Stehenlassen bei.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Infolge der Leichtigkeit, mit der es mir gelungen war, sogar kleinste Mengen Schwefelarsen darzustellen, wie oben geschildert, mußte sich mir unmittelbar die Frage aufdrängen: Entsteht bei der Ausschüttelung mit Äther eine vollständige Fällung des Arsens als Schwefelarsen und kann die Methode somit Verwendung finden bei quantitativen Bestimmungen von Arsen in Lösungen.

Die Antwort ergibt sich am besten aus der Schilderung der folgenden Versuche, die zur Eruiierung dieser Sache von mir angestellt wurden.

Fünf ccm n_{500} As_2O_3 (jedes ccm = 0,075 mg As) wurden im Separiertrichter gemischt mit etwa 100 ccm Salzsäure von 10 Prozent Stärke. Hierzu fügt man 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser. Danach wurden 20 ccm Äther hinzugesetzt und die Mischung wurde kräftig ein bis zwei Minuten lang hin und her geschüttelt. Nach einer Minute Ruhe ist das Schwefelarsen in die Ätherschicht übergegangen.

Da, wie oben schon angeführt, 0,015 mg As auf diese Weise in 100 g Flüssigkeit nachgewiesen werden können, so kann, wie auf der Hand liegt, dieselbe Probe aufs neue verwendet werden, um in Erfahrung zu bringen, ob 0,015 mg oder mehr in dieser sauren Wasserschicht vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wird sie in einen andern Scheidetrichter gezapft und von neuem mit Äther geschüttelt. Nach einer Weile Ruhe kann eine gelbfarbige Zone bemerkt werden und nach Zusatz von Alkohol zeigen sich auch deutliche, wenn auch minimale Flöckchen von Schwefelarsen. Nach Abzapfen und zum dritten Male wiederholten Umschütteln konnte kein ausgeschiedenes Schwefelarsen mehr wahrgenommen werden.

Nahe lag es nun nach Abzapfung der unteren sauren Flüssigkeit das Schwefelarsen auf ein Filtrum zu sammeln. Dies ließ sich indessen nicht ausführen, denn ein Teil von As_2S_3 hatte sich im Äther gelöst. Statt dessen verfuhr ich wie folgt:

Die saure Lösung wurde abgelassen, soweit wie es möglich war, und die Äthermischung ließ ich in einen Becher, der ca. 200—250 ccm fassen konnte, ablaufen. Die Mischung wurde verdunstet bis zur Trockenheit. Auf dem Grunde des Bechers befand sich jetzt As_2S_3 in gelben sternförmigen Gebilden. Nachdem dieses Schwefelarsen in Kalilauge aufgelöst worden war, verfuhr ich, wie unten beschrieben ist, und erhielt bei der Titrierung sehr gute Ergebnisse.

Indessen war diese Methode allzu umständlich, ich schaute daher nach einer einfacheren aus. Die Nachteile, auf die hinzuweisen ich nicht unterlassen darf, sind nämlich folgende: Bei der Abzapfung des Äthers bleibt ein Teil des Schwefelarsens an den Wandungen des Scheidetrichters hängen. Dieses kann freilich sehr leicht mit Wasser hinab in den Becher gespült werden, aber hierdurch wird die Flüssigkeitsmenge unnötig vermehrt, die verdunsten soll. Weiterhin mußte die Verdunstung in ziemlich geräumigen Gefäßen vorgenommen werden, weil man sonst Verlust zu befürchten hätte, teils durch Spritzen, teils dadurch, daß das Schwefelarsen sich längs der Seiten des Verdunstungsgefäßes verbreitet und dadurch für die fortgesetzte Behandlung sehr schwer zugänglich wird.

Eine Verdunstung in Porzellanschale brachte stets Verlust, trotz Vorsicht bei der Erwärmung. An einem darübergelegten Uhrglase konnte man beobachten, wie leicht das Schwefelarsen mit entrückt wurde durch die Verdunstung des Äthers, ebenfalls bei Beobachtung der größten Vorsicht. Da hinzukommt, daß mehrere Ausschüttelungen sich möglicherweise als notwendig herausstellen konnten, so wurde die Methode für quantitative Bestimmung in folgender Weise abgeändert.

Statt des reinen Äthers kam eine Mischung von Äther und Chloroform zur Anwendung. Gleiche Volumina hiervon, die ich hier verwandte, haben ein spezifisches Gewicht von 1,35. Aus diesem Grunde nimmt diese Mischung den Platz unter der sauren Schicht ein, ein Umstand, der hier große Vorteile bietet. Obwohl diese Mischung sich tatsächlich zum As_2S_3 verhält auf gleiche Weise wie der reine Äther, kann sie doch

nicht wie reiner Äther für qualitative Bestimmungen in Frage kommen, soweit es sich um sehr geringe Mengen handelt. Handelt es sich mithin zugleich um eine quantitative und qualitative Bestimmung, so verwendet man zuerst reinen Äther, vielleicht mit Zusatz von Alkohol. Darauf wird Chloroform allein hinzugefügt und die Mischung wird umgeschüttelt. Ist eine zureichende Menge zugesetzt worden, so sinkt der Chloroformäther zu Boden und zieht das Schwefelarsen mit sich hinab.

Da die quantitative Bestimmung über Erwarten wohl gelang, so lasse ich hier eine detaillierte Beschreibung folgen.

In einem Separiertrichter werden ca. 100 g 10%iger Salzsäure mit 5 ccm $\frac{n}{500}$ As_2O_3 versetzt. Hierzu werden 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Minuten Ruhe werden 10 ccm Ätherchloroform hinzugefügt und die Mischung wird stark geschüttelt etwa eine oder zwei Minuten lang. Nach einigen Minuten Ruhe haben sich zwei Flüssigkeitsschichten gebildet. Die untere, die aus Chloroformäther besteht, weist starke Gelbfärbung auf infolge des ausgeschiedenen Schwefelarsens. Dieses letztere wird abgezapft, wobei der eine oder andere Kubikzentimeter der sauren Schicht mit hinab in den auffangenden Becher folgt, der ca. 100—200 ccm Rauminhalt hat. Diese Mischung wird nun mit 2—3 ccm Salpetersäure (25%) versetzt,¹⁾ um einem öglicherweise zu erwartende Verflüchtigung von Arsenetrichlorid beim Verdunsten mit HCl zu verhindern. Der Becher wird auf einem kochenden Wasserbade plaziert. Da alles Schwefelarsen nicht durch einmaliges Umschütteln entfernt wird, so wird der Überrest im Scheidetrichter neuerlich zweimal behandelt in ganz derselben Weise mit 10 ccm Chloroformäther jedesmal, sowie schließlich mit 5 ccm Chloroformäther.²⁾

¹⁾ Wie bekannt überdestilliert AsCl_3 , wenn man As_2S_3 mit konzentriertem HCl kocht; ob dieses der Fall ist, wenn As_2S_3 mit verdünntem HCl im Wasserbade erhitzt wird, ist wenig wahrscheinlich, doch ist die Sache noch nicht experimentell untersucht worden.

²⁾ Nichts steht natürlich im Wege, die Schüttelung ein oder ein andres Mal mehr fortzusetzen als hier angegeben ist, wenn z. B. größere Mengen von As vorhanden sind. Die Verdunstung von 10 ccm Ätherchloroform geht ja in kurzer Zeit vor sich.

Auf diese Weise wird jede Spur von Arsen aus der sauren Flüssigkeit entfernt.

Nach jeder Abzapfung wird der Chloroformäther in den über dem Wasserbade stehenden Becher übergeführt. Hierdurch ist bereits nach beendigter Umschüttelung die Verdunstung im Becher soweit fortgeschritten, daß nur einige wenige Kubikzentimeter übrig geblieben sind. Die Verdunstung läßt man bis zur Trockenheit vor sich gehen. Der Rückstand im Becher wird nun gebildet von Arsensäure. In diesem Falle habe ich die Arsensäure auf dem Grunde des Bechers in wohlausgebildeten wasserklaren Krystallnadeln erhalten.

Der Nachweis, die Ausscheidung und Verdunstung werden beendet in weniger als einer Stunde auf oben geschilderte Weise.

Die auf dem Boden des Bechers befindliche Arsensäure kann natürlich auf verschiedene Weise bestimmt werden, so z. B. als Magnesiumpyroarseniat. Ich habe sie indessen titrimetrisch festgestellt und hierbei die von J. Köhler gearbeitete Methode benutzt. Diese basiert auf der bekannten Tatsache, daß arsenige Säure und arsenigsaure Salze sich in bicarbonathaltiger Lösung mit Jodlösung titrieren lassen (Mohr).

Die Überführung der in obenerwähnter Weise erhaltenen Arsensäure in arsenigsaures Salz geschieht in folgender Weise:

Obwohl das Verfahren hierbei in dem schwedischen Gesetzblatt (Svensk författningsamling, 1906 Nr. 114) sowie in der schwedischen chemischen Zeitschrift (Svensk kemisk Tidskrift) publiziert worden ist, teile ich es gleichwohl der Vollständigkeit halber in deutscher Übertragung mit.

Die Schwefeldioxydmethode.

I. Die Oxydierung des Rückstandes nach der Verdunstung.

Nachdem die Flüssigkeit¹⁾ bis zur Trockenheit eingedunstet ist, werden 2 cem 5%iger Kaliumpermanganatlösung nebst 1 cem 30%iger Schwefelsäure hinzugesetzt. Anfangs

¹⁾ Hierbei ist gemeint ein Schneidersches Destillat, aufgenommen in Salpetersäure; nach meinem Verfahren ausgezogener Chloroformäther.

mit daraufgelegtem Uhrglas wird die Schale¹⁾ aufs neue auf dem Wasserbade 10—15 Minuten erhitzt. Sollte bei diesem Prozeß die Farbe des Kaliumpermanganats verschwinden, wird die Oxydation die erforderlichen Male wiederholt.

II. Die Reduzierung.

Darauf werden etwa 10 ccm einer starken schwefligen Säurelösung²⁾ hinzugesetzt und in dem Wasserbade erwärmt auf ca. + 50 — 70° C., bis die schweflige Säure bis auf wenige Spuren verschwindet. Dazu gehört ungefähr eine halbe Stunde. Darauf wird die Temperatur bis auf 100° gesteigert und die Flüssigkeit wird fast zur Trockenheit verdunstet. Nun werden aufs neue 5 ccm schweflige Säure in Lösung beigefügt, erhitzt wie zuvor und verdunstet, bis beinahe Trockenheit eintritt, soweit nämlich die vorhandene Menge Schwefelsäure es zuläßt. Sollte die Flüssigkeit nach der ersten Behandlung mit schwefliger Säure nicht völlige Klarheit aufweisen, so muß auf die Eindunstung eine abermalige Oxydation folgen.

III. Titrierung.

Der Rest wird in 15 ccm Wasser aufgelöst, mit 2 g Natriumbicarbonat versetzt und darauf mit $\frac{n}{500}$ -Jodlösung (1 ccm = 0,075 mg Arsenik) mit Stärke als Indikator titriert.

Die Titrierung muß unmittelbar vorgenommen werden. Andernfalls riskiert man, zu niedrige Werte zu bekommen wegen der Oxydierung der arsenigen Säure in der Luft.

Die Titrierung soll rasch geschehen unter fleißigem Umrühren. Der Schlußpunkt, der deutlich markiert ist, wird danach beurteilt, daß die ganze Flüssigkeit sich durch und durch blau färbt. Diese Färbung hat nur für wenige Sekunden Bestand.

Eine Fehlerquelle, die hier sich möglicherweise ergeben könnte, daß reines Wasser nebst Bicarbonat ein paar Tropfen

¹⁾ In unsrem Falle also der Becher.

²⁾ Hier ist gemeint ein Gehalt von mindestens 7% SO₂, wovon der betreffende Analytiker sich überzeugen muß, z. B. durch Titrierung mit Jodlösung.

der Jodlösung verbrauchen, bevor die Blaufärbung hervortritt, wird eliminiert durch die vorgeschriebene Reagenzprobe.»

Nachdem die im Becher befindliche Arsensäure auf oben beschriebene Art und Weise behandelt worden ist, betragen bei der Titrierung mit $n_{/500}$ -Jodlösung in 2 Fällen ausgeführte Bestimmungen 5,1 ccm bzw. 5,3 ccm.

Da 5 ccm $n_{/500}$ - As_2O_3 in Arbeit genommen waren, entsprechend einer Menge 0,375 mg As, war somit eine Differenz von 0,015 mg entstanden zwischen Zusatz und wieder aufgefundenem As.

In einigen wenigen Stunden bin ich somit imstande, alle arsenige Säure in Schwefelarsen überzuführen, dieses in Arsensäure und diese wiederum in arsenige Säure; weiterhin konnte ich durch Titrierung zeigen, daß hierbei kein Verlust entstanden war, obgleich es sich um so kleine Mengen wie 0,375 mg Arsenik handelt.

Nachweis von Arsenik im Urin.

Es gibt eine ganze Anzahl von Methoden, die in mehr oder minder sorgfältiger Weise den Nachweis von diesen im Urin bezwecken. Alle haben doch den gemeinsamen Fehler, daß sie zu umständlich und zeitraubend sind.

Gilt es, arsenige Säure oder Arsensäure im Urin nachzuweisen, so dürfte das am leichtesten geschehen durch Elektrolyse und zwar in der Weise, wie ich es geschildert habe in meiner in dieser Zeitschrift gedruckten Arbeit.¹⁾ Da aber organische Arsenverbindungen sich hierbei nicht zu erkennen geben, muß diese Methode durch andere komplettiert werden.

Folgendes Verfahren macht keineswegs Anspruch darauf, das einzige zweckmäßige zu sein, auch wenn es mit Fug als das einfachste bezeichnet werden kann, sondern soll vor allem den Zweck haben, zu demonstrieren, wie man die neue Methode in solchem und ähnlichem Falle anwendet.

Da, wie oben angedeutet, die neue Methode sich in-

¹⁾ Band XLIX, Heft 4, 5 und 6.

sonderheit eignet für den Nachweis von Arsen in einem Schneiderschen Destillat, worin das Arsen in der Form von As_2O_3 in salzsaurer Lösung vorkommt, so wird ein solcher hergestellt durch Verdunstung des Urins fast bis zur Trockenheit und Destillation mit Salzsäure. Die Sache gestaltete sich jedoch nicht so einfach, wie ich anfangs anzunehmen geneigt war.

Bei wiederholter Destillation des Verdunstungsrestes von 500 ccm Urin erhielt ich immer gelblich gefärbte Destillate, wobei die Farbe bei Umschüttelung mit Äther in diesen letzteren überging.

Auf Grund dieses Vorganges konnte die Arsenreaktion nicht hinreichend deutlich, sowie bei einem farblosen Destillate, wahrgenommen werden.

Durch Zusatz von 5—10 g Eisenchlorid glückte es mir, in einer Mehrzahl von Fällen ein völlig farbloses Destillat zu erhalten, in dem sich wie gewöhnlich As mit Äther nach Zusatz von Schwefelwasserstoff nachweisen ließ.

Ich verfuhr nun in folgender Weise, nachdem ich durch eine blinde Probe auf unten beschriebene Weise 500 ccm Urin von 1000 ccm (um sowohl Urin wie Reagenz zu prüfen) mit negativem Erfolge untersucht hatte. Der Rest von 500 ccm desselben Urins wurde mit 1 ccm $n/500 \text{ As}_2\text{O}_3 = 0,075 \text{ mg As}$ versetzt. Nachdem diese Mischung im Wasserbade eingedunstet worden war, wurde der Rest in 60—70 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) aufgelöst. Durch den Zusatz von 20—25 ccm von der Säure in der Porzellanschale für jedes Mal kann der gesamte Verdunstungsrückstand leicht ohne Verlust in einen Destillationskolben von 700 ccm Rauminhalt gebracht werden. Hierzu wurden 10 g Eisenchlorid und 5 g Eisensulfat gesetzt. (FeSO_4 bekanntlich zum Zwecke der Reduktion von zufällig vielleicht vorhandener Arsensäure). Hierauf wurde der Kolben mit einem im Winkel gebogenen Glasröhrchen versehen, das mittels einer Ligatur mit einer Pipette¹⁾ vereinigt war, deren Spitze in etwa 50 ccm eisgekühltes Wasser auslief. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis der Pipette weiterer Teil so warm war, daß er mit der Hand kaum berührt werden konnte.

¹⁾ Von ungefähr 30 ccm Inhalt.

Das Destillat war farblos und wurde in einen Separiertrichter aufgenommen und mit 15 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach 15 Minuten Ruhe wurden 15 ccm Äther hinzugesetzt und darauf wurde die Mischung kräftig umgeschüttelt 1 bis 2 Minuten. Das Arsenik gab sich völlig deutlich zu erkennen und fiel in schönen gelben Flocken heraus bei Zusatz von Spiritus.

Sollte es indessen eintreffen, daß nach dem Umschütteln mit Äther kein Schwefelarsen wahrgenommen wird, oder daß die Fällung nicht hinreichend charakteristisch erscheint, z. B. infolge von Vorhandensein von allzu großen Mengen organischer Substanzen im Destillate, so setzt man die Untersuchung jedoch fort in folgender Weise.

Man setzt so viel Chloroform hinzu, daß der Äther zusammen mit dem Chloroform zu Boden sinkt. Nachdem die Mischung nach Umschütteln eine Weile gestanden hat, wird der Chloroformäther abgezapft und in einen Becher aufgefangen, der 150 ccm Rauminhalt besitzt. Hierzu werden 2 ccm Salpetersäure (25%) gefügt und verdunstet. Während dieser Zeit wird von neuem der Inhalt des Scheidetrichters mit Chloroformäther geschüttelt und zwar zweimal, jedesmal mit ungefähr 10 ccm. Der Chloroformäther wird abgezapft und in Becher aufgefangen und bis zur Trockenheit verdunstet.

Um dann die organische Substanz zu zerstören, wird 1 ccm Schwefelsäure (30%) samt 2 ccm Kaliumpermanganatlösung (5%) zugesetzt und das Ganze 10—15 Minuten lang erhitzt auf dem Wasserbade. Dann werden 10 ccm starke schweflige Säurelösung beigefügt und nach Erwärmung wird diese Mischung fast bis zur Trockenheit verdunstet.

Der Rest besteht nun aus As_2O_3 in schwefelsaurer Lösung und das Arsen kann nachgewiesen werden nach jeder beliebigen Methode (z. B. Marsh's Probe) und die Quantität kann man bestimmen in der Weise, wie oben geschildert worden ist.

Nach meiner Methode verfährt man in folgender Weise. Der Inhalt des Bechers, in einigen Kubikzentimetern bestehend, wird in ein Probierröhrchen übergeführt und bis zum Sieden

erhitzt, um vielleicht vorhandene schweflige Säure völlig zu verjagen, da diese die Fällung des Arsens in beabsichtigter Weise verhindern würde.

Nachdem die Mischung abgekühlt ist, werden ihr 10 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt und nach einigen Minuten Ruhe 1—2 ccm Äther. Die Mischung wird nun kräftig in der Längsrichtung des Probierröhrchens geschüttelt. Nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Alkohol zeigt sich das Arsen in gewöhnlicher Weise.

Auf diese Weise habe ich aus 500 ccm Urin 0,075 mg As isolieren können als Schwefelarsen, die deutlich zu erkennen waren.

Gegen diese Untersuchungsmethode kann eingewendet werden, daß das Vorkommen oder die Darstellung solcher Arsenverbindungen¹⁾ denkbar ist, die nicht als Trichloride in das Destillat übergehen. Bis jetzt dürften aber keine derartigen Verbindungen bekannt geworden sein, wenn man von den Kakodylverbindungen absieht. Diese zeigen etwas abweichendes Verhalten. Schließlich will ich bemerken, daß sowohl starkreduzierende wie oxydierende Stoffe der Fällung hinderlich sind, und dieses sowohl wenn Thioessigsäure als Schwefelwasserstoff hinzugesetzt wird. So erhält man keine Reaktion, wenn z. B. freies Chlor oder schweflige Säure vorhanden sind.

II.

Im vorhergehenden Teile der Untersuchung habe ich, wie man sieht, ausschließlich das Verhalten des Arsens zu meiner Methode behandelt und habe das Verfahren und Vorgänge dabei eingehend geschildert.

Es erübrigt mir nun, einige Worte zu sagen über das Verhalten der übrigen Metalle genannter Probe gegenüber.

Es mag da gleich hervorgehoben werden, daß ich noch nicht imstande gewesen bin, darüber eingehende Untersuchungen anzustellen.

Allgemein scheint jedoch zu gelten, daß die Metalle, die von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, sich

¹⁾ In solchem Falle organischer Arsenverbindungen.

in derselben Weise verhalten, wie die oben beschriebenen Beobachtungen über Arsen an die Hand geben.

Einige Beispiele mögen dieses beleuchten.

Ebenfalls hier darf es sich um die winzigsten Quantitäten von Bruchteilen eines Milligramms handeln.

Ich habe nun eine HgCl_2 -Lösung in saurer HCl -Lösung so stark verdünnt, daß der Schwefelwasserstoff kaum oder keine Reaktion verursacht. Wird nun Äther hinzugesetzt und die Mischung kräftig geschüttelt, so entsteht an der Grenzfläche ein dunkler Ring, der sich bei Zusatz von Alkohol in dunkelbraune Flocken umsetzt und die aus Schwefelquecksilber bestehen.

Sogar ein Metall von so hohem Atomgewicht wie Quecksilber (200) bleibt somit als Schwefelverbindung in Äther in ganz derselben Weise wie Schwefelverbindungen von Arsenik, dessen Atomgewicht ja nur 75 beträgt.

In derselben Weise verhalten sich Blei und Kupfer, deren winzigste Spuren mittels dieser Methode nachgewiesen werden können.

Die Vorteile der Probe beschränken sich jedoch keineswegs auf einen lediglich qualitativen Nachweis dieser geringen Mengen, der ja sonst schon an und für sich Mühe und Zeitverlust erfordern würde, sondern ich bin ebenfalls imstande, durch dieses Verfahren in einigen Minuten die Schwefelfällung quantitativ abzuscheiden.

In solchem Falle scheint es mir am zweckmäßigsten, eine Mischung von gleichen Volumteilen Chloroform und Äther zu verwenden. Bei dem Umschütteln der Masse sammelt sich das Schwefelmetall in der Chloroform-Ätherschicht und kann dann leicht abgezapft werden.

Ein Beispiel möge dieses illustrieren! Zugleich soll gezeigt werden, mit welcher Leichtigkeit man mittels meiner Methode Metalle, die zu verschiedenen Gruppen gehören, scheiden kann.

Ich wählte zu meinem Versuche Salze von den Metallen Blei und Zink, von denen die Schwefelverbindung des erstgenannten bekanntlich schwarz ist, während die der letztgenannten rein weiß ist.

Ungefähr 100 g einer verdünnten Lösung von Zinksulfat und Bleiacetat in einer sauren HCl-Lösung füllte ich in einen Scheidetrichter. Hierzu setzte ich Schwefelwasserstoffwasser. Die ganze Mischung nahm eine schwarze Färbung an. Nun wurden 10 ccm Chloroformäther zugesetzt und die Mischung wurde 1—2 Minuten lang stark umgeschüttelt. Dann sank der Chloroformäther zu Boden und zog den größten Teil des Schwefelbleies mit sich, das jetzt abgezapft wurde.

Da die Flüssigkeit im Separiertrichter noch etwas dunkel gefärbt war, wurden aufs neue 10 ccm Chloroformäther hinzugefügt und nach Umschüttelung, 1 Minute lang, wurde die Schwefelbleischicht wie zuvor abgelassen. Nach einer dritten Umschüttelung und Zapfung wurden Ammon und Schwefelammonium zum Inhalt des Separiertrichters hinzugesetzt, worauf eine völlig weiße Fällung von Schwefelzink entstand. Hieraus konnte man schließen, daß das Blei völlig entfernt worden war aus der Flüssigkeit und zwar binnen einiger wenigen Minuten.

Das eigentümliche Verhalten der hier verwendeten sogenannten organischen Lösungsmittel gegenüber gewissen Schwefelmetallen gewährleistet die Möglichkeit einer ausgedehnten Verwendung der oben geschilderten Methode. Insonderheit dürfte die physiologische Chemie, die ja stets mit minimalen Quantitäten der in Frage stehenden Stoffe zu rechnen hat, für ihre Analysen diese Methode willkommen heißen.