

**276. B. Kühn und O. Saeger: Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren.**

**Verhalten des Arsenwasserstoffes zu Aetzkali.**

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Marsh'sche Arsenprobe scheint in Bezug auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Arsens erst in neuerer Zeit einer genaueren Prüfung unterzogen worden zu sein; denn erst im vergangenen Jahre erschien unseres Wissens die erste in diese Richtung fallende Arbeit von Ed. Polenske<sup>1)</sup>, welcher den Beweis erbrachte, dass sich unter Einhaltung gewisser Bedingungen geringe Mengen arseniger Säure fast vollständig in Arsenwasserstoff und aus diesem in metallisches Arsen überführen lassen. Allerdings befindet sich das Maximum der arsenigen Säure, welche Polenske in Arsen umwandelte, bei 0.005 g; eine grössere Menge scheint sich bei der bekannten und bis jetzt üblichen Anordnung des Marsh'schen Apparates nicht vollständig umwandeln zu lassen.

Polenske bedurfte zur Zersetzung genannter Menge Untersuchungssubstanz 80—100 g Zink, also die 16—20 000 fache Quantität; die Ueberführung grösserer Mengen arseniger Säure scheint aus diesem Grunde, sowie auch wegen der von uns dabei beobachteten, leicht eintretenden theilweisen Reduction zu metallischem Arsen, welches sich auf die Zinkoberfläche niederschlägt und dann in Arsenwasserstoff nicht mehr überführbar ist, auf Schwierigkeiten zu stossen; ferner ist bei Anwendung grösserer Mengen arseniger Säure der Arsenwasserstoff so concentrirt, dass das übliche Glührohr, selbst wenn es an mehreren Stellen erhitzt wird<sup>2)</sup>, zur vollständigen Abscheidung des Arsens nicht ausreicht.

Die Concentration des Arsenwasserstoffes könnte man herabsetzen durch entsprechende Verdünnung der arsenhaltigen Flüssigkeit, welche man dem Wasserstoffentwickler allmählich zuführt; so giebt auch Polenske als eine der Bedingungen für das Gelingen seiner Versuche an, dass die arsenhaltige Flüssigkeit auf 100 ccm höchstens 0.005 g Arsen enthalte. Allein dann würde die Zersetzung von 0.1 g arseniger Säure, abgesehen von der grossen Menge Zink, die dazu erforderlich wäre, ca. 30—40 Stunden langes, unausgesetzt aufmerksames Arbeiten in Anspruch nehmen (das 20fache der Zeit, welche Polenske zur Umwandlung von 0.005 g arseniger Säure gebraucht).

<sup>1)</sup> Dr. Ed. Polenske: Ueber eine schnell auszuführende quantitative Bestimmung des Arsens. Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamt, Band V, Heft 2, 1889.

<sup>2)</sup> Polenske's Glührohr konnte an drei Stellen durch je eine Flamme erhitzt werden.

Die von uns beschriebenen Versuche bezwecken nun, darzulegen, dass sich auch grössere Mengen arseniger Säure (0.11 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gelöst), also in grösserer Concentration dem Wasserstoffentwickler zugeführt, während einer Dauer von ca. 3 Stunden fast vollständig in Arsenwasserstoff und aus diesem in Metall-Arsen verwandeln lassen.

Bevor wir unsere Versuche näher beschreiben, möchten wir eine in allen Lehrbüchern sich findende Annahme berichtigen, wonach Arsenwasserstoff durch Aetzkali nicht zerlegt wird, während Antimonwasserstoff durch Aetzkali eine vollständige Zersetzung erleidet. Diese Annahme rührt von Dragendorf<sup>1)</sup> her und scheint aus seinem Lehrbuche in alle übrigen Eingang gefunden zu haben.

Arsenwasserstoff wird, wie wir unten nachweisen werden, durch Aetzkali, wenn auch nicht so schnell und vollständig wie Antimonwasserstoff, zersetzt; daher ist bei der Ausführung des Marsh'schen Versuches, namentlich bei der quantitativen Bestimmung des Arsens und auch in forensischen Fällen die Einschaltung eines Kalirohres unstatthaft; etwa vorhandenes Antimon muss in diesem Falle vorher durch Fällung abgeschieden werden.

Auf den qualitativen Nachweis dürfte die zersetzende Wirkung des Aetzkali weniger Einfluss ausüben, da die Zersetzung, selbst bei Anwendung grösserer Mengen Aetzkali, nicht so vollständig ist, als dass nicht nachweisbare Mengen Arsenwasserstoffes (namentlich in Anbetracht der Empfindlichkeit der Marsh'schen Probe<sup>2)</sup>) in das Glührohr gelangten.

#### Experimenteller Theil.

Da das Gelingen der Versuche von der strikten Einhaltung gewisser Bedingungen abhängig ist, so sind wir zu einer ausführlichen Darlegung gezwungen, ausführlicher als es bei dem beschränkten Raume vielleicht geboten erscheint.

Die Anordnung des Apparates und Ausführung des Versuches ist folgende:

Ein Erlenmeyer'scher Kolben von ca. 400 ccm Rauminhalt wird mit 150 g reinen Tropfzinkes beschiekt (diese Quantität Zink erwies sich als ausreichend zur Zersetzung von ca. 0.11 g arseniger Säure) und mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes 50 ccm hohes Trichterrohr ragt, während durch

<sup>1)</sup> Dragendorf, die gerichtlich-chemische Ermittlung der Gifte. II. Aufl., S. 633.

<sup>2)</sup> Nach Otto, Ausmittlung der Gifte, geben noch 0.01 mg arseniger Säure einen deutlichen Arsenspiegel.

die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasentbindungsrohr geht; mit letzterem steht eine mit 50 ccm 5 procentiger Bleiacetat-lösung gefüllte Waschflasche zur Absorption etwa auftretenden Schwefelwasserstoffes in Verbindung. An diese schliesst sich eine grosse oder mehrere kleinere mit mindestens 100 g Chlorcalcium<sup>1)</sup> beschickte Trockenröhren, mit deren letzter ein Glasrohr verbunden ist, welches aus schwer schmelzbarem sog. Verbrennungsglase besteht.

Dasselbe hat einen inneren Durchmesser von 10—12 mm und liegt in einem 80 cm langen mit 24 Bunsenbrennern ausgestatteten Verbrennungsofen. Dieses »Glührohr« ragt zu beiden Seiten des Ofens mit verengtem Durchmesser (ca. 5 mm innere Weite) an der vorderen mit dem Chlorcalciumrohr verbundenen Seite ca. 25 cm, an der hinteren Seite ca. 60 cm aus dem Ofen heraus. Die Gesamtlänge des zu beiden Seiten verengten Glührohres beträgt also ca. 165 cm. Mit dem Ende des Glührohres ist eine Flasche mit 3 procentiger Silbernitratlösung verbunden, welche das den Apparat verlassende Gas, ehe es entweicht, zu passiren hat.

Ueber der Mündung des Trichterrohres befinden sich die Ausflussspitzen zweier<sup>2)</sup> Büretten, von denen eine mit reiner verdünnter Schwefelsäure (ein Raumtheil Säure vom specifischen Gewicht 1.84 zu drei Raumtheilen Wasser) gefüllt ist, während die andere Bürette die Untersuchungsflüssigkeit enthält.

Nachdem der ganze Apparat auf Dichtigkeit geprüft, wird durch Hinzugabe von ca. 30 ccm Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung in Gang gebracht; dann wird, sobald alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, das Glührohr in der ganzen Länge des Ofens zur gelinden Rothglut erhitzt. Scheidet sich nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Glühen kein Arsenspiegel in dem hinteren aus dem Ofen herausragenden Theile des Rohres ab, so sind die angewandten Materialien als genügend rein zu betrachten. (Zink und Schwefelsäure bezogen wir arsenfrei aus der Fabrik von Kahlbaum.)

Man erhitzt jetzt noch den hinteren aus dem Ofen herausragenden Theil des Rohres an drei Stellen in gleichem Abstand von 15 cm durch je einen Bunsenbrenner zum Glühen und lässt aus der anderen Bürette tropfenweis (ca. 0.5 cm in einer Minute) die arsenhaltige Flüssigkeit in den Kolben fließen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Wasserstoff-Entwicklung stets eine regel-

<sup>1)</sup> Bei Anwendung einer geringeren Menge Chlorcalciums gelangt, wie wir gefunden haben, Wasserdampf in das Glührohr, welcher zur Bildung von arseniger Säure Veranlassung giebt.

<sup>2)</sup> Polenske verwendet eine Bürette, welche Schwefelsäure und Arsenflüssigkeit zugleich enthält.

mässig lebhaft ist<sup>1)</sup>; d. h. dass man die die Bleilösung passirenden Gasblasen noch eben zählen kann. Man erreicht diese regelmässige Gas-Entwicklung nach unserer Erfahrung dadurch, dass man die Schwefelsäure tropfenweis, ca.  $\frac{3}{4}$  cm in einer Minute, dem Zink zuführt.

Schon nach einigen Minuten zeigt sich in dem verengten Theile des Rohres hinter dem Ofen ein Arsenspiegel, welcher im Laufe der Entwicklung schwarze metallglänzende Farbe annimmt. Oft scheidet sich auch hinter dem ersten und zweiten einzeln stehenden Bunsenbrenner ein geringer Spiegel ab, während sich bei der beschriebenen Ausführung hinter dem dritten Brenner keine Arsen-Abscheidung mehr kundgiebt; ebensowenig zeigt sich eine bemerkenswerthe Veränderung in der Silberlösung. Sollte hinter dem dritten Brenner dennoch ein Anflug wahrnehmbar sein, so hat man es in der Hand, die Arsenwasserstoff-Entwicklung zu mässigen.

Nach Verlauf einer Stunde befindet sich sämtliche Arsenflüssigkeit (25 cm) im Apparat; man setzt nun das Erhitzen unter regelmässiger Wasserstoff-Entwicklung während zwei Stunden fort und prüft nach dieser Zeit den sich noch entwickelnden Wasserstoff auf Arsen, indem man den vor dem Ofen hervorragenden Theil des Glührohres ca. 15 cm vom Ofen entfernt durch eine Flamme erhitzt; im gegebenen Falle wird sich ein Arsenspiegel nicht mehr bilden; sollte dennoch ein solcher entstanden sein, so wird derselbe durch die Flamme in den Ofen getrieben und die Prüfung wiederholt.

Ist sämtliches Arsen abgeschieden, so werden, nachdem das Glührohr im Wasserstoffstrom erkaltet ist, in einem den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmenden Wasserstoffstrom die etwa gebildeten kleineren Arsenspiegel mit dem grossen vereinigt; letzterer wird dann herausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Nachdem der Arsenspiegel in starker Salpetersäure gelöst ist<sup>2)</sup>, wird durch Zurückwägen des leeren Röhrchens der Arsengehalt direct gefunden.

<sup>1)</sup> Bei zu schwachem Strome setzt sich zuweilen schon vor dem Ofen ein Arsenspiegel ab; namentlich aber ist dann die Gefahr der oben erwähnten Reduction der arsenigen Säure durch das Zink gegeben.

<sup>2)</sup> Man kann auch, namentlich wenn es sich um die Erhaltung des metallischen Arsens handelt, wie bei gerichtlichen Bestimmungen, das mit dem Spiegel herausgeschnittene gewogene Röhrchen in ein weiteres 50 cm langes Verbrennungsrohr hineinschieben, das an einer Seite in eine feine Spitze ausgezogen ist. Durch Erhitzen mit einem starken Brenner treibt man den Spiegel im Wasserstoffstrom in der Richtung nach der Spitze in das weitere Rohr hinein und kann das kleine Röhrchen leer zurückwägen. Ein Festschmelzen des letzteren ist nicht zu befürchten.

Bei der Ausführung der im Nachfolgenden verzeichneten Analysen wurde zu Versuch I und II reine, antimonfreie sublimirte arsenige Säure verwandt. 25 ccm der angewandten Lösung enthielten 0.1105 g arsenige Säure, entsprechend 0.0837 g Arsen.

Bei der III. und IV. Analyse diente arsensaures Kali als Untersuchungs-Substanz; der Arsengehalt des arsensauren Kali wurde in zwei Analysen festgestellt durch Ueberführung desselben in pyroarsensaure Magnesia und Wägung der letzteren.

25 ccm der arsensauren Kalilösung gaben

I. 0.1907 g  $Mg_2As_2O_7$ , d. h. 0.09227 g As.

II. 0.1907 g  $Mg_2As_2O_7$ , d. h. 0.09227 g As.

Analysen:

		Angewandt	Gefunden	Verlust
I.	As	0.0837	0.081	0.0027
II.	As	0.0837	0.0832	0.0005
III.	As	0.09227	0.0911	0.00117
IV.	As	0.09227	0.0907	0.00157

#### Verhalten des Arsenwasserstoffes zu Aetzkali.

Die von uns oben aufgestellte Behauptung, dass Arsenwasserstoff durch Aetzkali zerlegt werde, wird durch folgende Versuche erhärtet.

Dieselbe oben verwandte arsenige Säure wurde in derselben Menge und Concentration in dem soeben beschriebenen Apparate der Zersetzung unterworfen, mit dem Unterschiede in der Anordnung des Apparates, dass sich zwischen dem letzten Chlorcalciumrohr und dem Glührohr ein mit trockenem, festem Aetzkali gefülltes Rohr eingeschaltet befand.

Das Gewicht der Kalischicht betrug bei Versuch I ca. 25 g, bei Versuch II ca. 100 g.

		Angewandt	Gefunden	Verlust
I.	As	0.0837	0.0760	0.0077
II.	As	0.0837	0.0732	0.0105

Zum folgenden Versuche wurden 0.0573 g Arsen des aus Versuch II gefundenen Arsenspiegels in salpeterfreies arsensaures Kali verwandelt und in 25 ccm Wasser gelöst der Zersetzung unterworfen; das Gewicht der eingeschalteten Kalischicht betrug ca. 225 g.

		Angewandt	Gefunden	Verlust
III.	As	0.0573	0.0316	0.0257

Das im Kalihrohr zurückgehaltene Arsen konnte leicht durch die Löhrohrreaction erkannt werden. —

Die vorstehend beschriebenen Versuche wollen nicht Anspruch machen auf eine exacte Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens; dazu sind, im Vergleich zu der Schwierigkeit und Umständlichkeit der Ausführung, die Verluste zu gross; wir werden uns aber mit dem Gegenstande weiter beschäftigen und seiner Zeit über weitere Ergebnisse berichten.

Berlin, im Juni 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

Die den vorstehenden Mittheilungen zu Grunde liegenden praktischen Versuche führte Herr O. Saeger aus.

B. Kühn.

**277. F. W. Semmler: Chemische Untersuchungen über Muscatnussöl und Muscatblüthenöl (Macisöl). I.**

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Muscatnüsse und der dieselben umgebende Arillus, die sogenannte Muscatblüthe, liefern ätherische Oele, welche am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen aus denselben dargestellt werden. Muscatnüsse geben bis 8 pCt., Muscatblüthe bis 17 pCt. ätherisches Oel. Schon wiederholt sind diese Oele Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Flückiger sagt über das Macisöl (cf. Pharmacognosie des Pflanzenreichs von Flückiger, S. 980): »Eine genaue Vergleichung der Oele beider Droguen fehlt noch; die Untersuchungen von Schacht (1862), Cloez (1864) und Koller (1865) stehen nicht im Einklange. Der Hauptbestandtheil des Macisöls wird ebenfalls von Terpenen gebildet.« Koller sagt unter anderm, dass sich durch Kälte kein fester Bestandtheil heraustrennen lasse. Ferner hat Wallach in jüngster Zeit über Macisöl gearbeitet (cf. Ann. Chem. Pharm. 227, 288 und 252, 105); er hat in dem Macisöl Pinen (bis 165° übergehend) und Dipenten (175—180°) constatirt. Dies ist im Grossen und Ganzen alles, was wir in chemischer Hinsicht über Macisöl wissen.

Etwas besser ist das Muscatnussöl untersucht. Besonders haben sich die beiden Engländer Gladstone und Wright mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Die Angaben beider widersprechen sich aber ebenfalls zum Theil; ich führe Flückiger an S. 975: »Das Oel besteht nach Wright (1873) hauptsächlich aus zwei Terpenen  $C_{10}H_{16}$  von verschiedenem Siedepunkte, begleitet von sehr wenig