

(Aus der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität Berlin,
Charité.)

Eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen.

Von
Hans Kleinmann.

Mit 1 Textabbildung.

I. Prinzip der nephelometrischen Arsenbestimmung.

Unter den verschiedenen Methodenarten der mikrochemischen Analyse hat sich in den letzten Jahren besonders die nephelometrische Bestimmung kleinster Substanzmengen entwickelt.

Die nephelometrische Analyse beruht auf der Erzeugung einer geeigneten Trübung der zu analysierenden in Lösung befindlichen Substanzen mittels eines Reagenses und Messung der Trübungstärke im Vergleich mit der einer gleichstofflichen Standardlösung in einem Nephelometer.

Um mittels dieser Methode exakte Ergebnisse zu erhalten, sind eine Reihe von Voraussetzungen zu erfüllen. Zunächst muß die Trübung für die Nephelometrie geeignet sein, d. h. sie muß hochempfindlich, homogen, für eine bestimmte Zeit stabil sein und muß unter gleichen Bedingungen stets in gleicher Dispersität auftreten. Die Erzielung derartiger Trübungen durch geeignete Reagenzien und die Bestimmung der Reaktionsbedingungen sind Aufgabe der Methodenarbeit.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so lassen sich nephelometrische Bestimmungen kleinster Substanzmengen — bis zu 0,0001 mg und weniger mit großer Genauigkeit (der Fehler der Analyse braucht nicht 1 bis 2% zu überschreiten) und Schnelligkeit ausführen. Eine Reihe von nephelometrischen Methoden¹ sind vom Verfasser ausgearbeitet worden. Ebenso ist von ihm ein Instrument angegeben worden, das eine exakte Trübungsmessung ermöglicht*. Beschreibung und Handhabung des Nephelometers und der nephelometrischen Arbeitsweise sollen hier nicht gegeben werden, es muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden².

Dagegen soll im Folgenden eine kurze Darstellung einer Methode gegeben werden, die die Bestimmung kleinster Arsenmengen gestattet.

Die bisher vorhandenen Methoden zur Bestimmung kleinster Arsenmengen umfassen, soweit sie eine genaue Analyse ermöglichen, entweder eine sehr geringe Konzentrationsbreite oder sie gehen hinsichtlich der

* Das Nephelometer wird gebaut von F. Schmidt und Haensch, Berlin, Prinzessinnenstraße 16.

Größe der zu bestimmenden Arsenmenge nicht weit genug hinunter (bis zu ca. 0,1—0,01 mg). Die empfindlichsten Methoden aber, die vorzüglich auf dem von *G. Lockemann*³ und *O. Billiter*⁴ verfeinerten *Marsh*-schen Prinzip beruhen und Bestimmungen bis zu 0,001 mg Arsen und weiter hinunter gestatten, sind nicht nur außerordentlich subtil, sondern weisen, da sie auf Schätzung der Stärke von Metallspiegeln beruhen, eine große Fehlerbreite auf. Andere Analysenformen aber dürften für eine exakte Bestimmung nicht in Frage kommen (vgl. *H. Kleinmann* und *F. Pangritz* loc. c.⁵).

Die vorliegende Methode ermöglicht Bestimmungen von Arsenmengen bis zu 0,0005 mg Arsen hinunter mit einem Fehler von nur wenigen Prozenten und ist leicht handlich. Die genaue Ausarbeitung der Methode, die Begründung der einzelnen Vorschriften und die genaue Darstellung ihrer Grenzen ist in 2 Arbeiten vom Verfasser gemeinsam mit *F. Pangritz* in der *Biochem. Zeitschr.*⁵ gegeben worden. Im Vorliegenden soll auszugsweise eine kurze Beschreibung des praktischen Methodengangs gegeben werden. Bezüglich von Einzelheiten oder Abweichungen von dem dargestellten Methodengange muß auf die ausführliche Darstellung in der *Biochem. Zeitschrift* verwiesen werden.

Zu betonen ist, daß die wörtliche Beachtung der folgenden gekürzten Darstellung unbedingt geboten ist. Die Methode beruht auf der Überführung des Arsens der Untersuchungssubstanz über das Trichlorid in eine reine, nahezu neutrale Lösung von Arsensäure und Trübung dieser Arsensäurelösung in Gegenwart eines ganz bestimmten Salzgehaltes mit einem Cocain-Molybdän-Reagens.

Die Lösung von Arsensäure wird aus beliebigen, arsenhaltigen Substanzen durch ein bestimmtes Veraschungsverfahren mit Schwefel-Salpetersäure und Abtrennung des Arsens als AsCl_3 nach einer gegebenen Technik aus der veraschten Lösung erhalten.

Die Arsen-Cocain-Molybdätrübung wird gegen eine gleichartig hergestellte Trübung aus einer Arsen-Standardlösung im Nephelometer von *Kleinmann* verglichen.

Die Trübung ist genau proportional dem Arsengehalt.

Die Trübungsmessung ergibt unmittelbar die Arsenmenge in Prozenten.

II. Notwendige Apparate und Lösungen.

a) Apparate.

Nephelometer nach *Kleinmann* (Schmidt und Haensch, Berlin).

b) Lösungen.

α) Lösungen zur Veraschung arsenhaltiger, organischer Materialien.

Da die nephelometrische Arsenbestimmung außerordentlich kleine Arsenmengen mißt, spielt die Verunreinigung der Reagenzien, die zur Veraschung organischen

Materials notwendig sind, mit Arsen eine wesentliche Rolle. Es ist daher notwendig, alle in größeren Mengen anzuwendenden Reagenzien von Arsen zu reinigen. Das Verfahren der Reinigung ist genau angegeben. Die Reagenzien, bei denen keine Reinigungsangabe gegeben ist, kommen nur in so geringer Menge zur Anwendung, daß ihr Arsengehalt — wenn Präparate pro analysi Kahlbaum benutzt werden — keine Rolle spielt.

a₁. *Schwefelsäure.*

40 ccm konzentrierter H₂SO₄ (pro analysi Kahlbaum) — soviel sind maximal zur Veraschung von 20 g Organ-Trockenpulver notwendig — abgedampft, hinterlassen einen (unsichtbaren) Rückstand, in dem sich mittels des Arsensäurereagens geringe Arsenmengen nachweisen lassen. Es wird daher stets eine größere Menge konzentrierter H₂SO₄ in der Weise gereinigt, daß man sie in eine große Porzellanschale, die möglichst flach ist, füllt, etwa 10% (Volumprozent) des angegebenen (d₁) KCl-FeSO₄-Gemisches und 0,5% (Volumprozent) Kaliumbromid unter ständigem Rühren hinzugibt und die Säure unter öfterem Rühren etwa 1—2 Stunden im Sieden erhält. Bei diesem Prozeß entweichen nach dem Prinzip der sog. Schneider-Destillation selbst die geringsten Arsenspuren als AsCl₃*.

b₁. *Salpetersäure.*

Aus NaNO₃ (pro analysi, Kahlbaum, mit Garantieschein) und der unter a₁ gereinigten Schwefelsäure wird in einem Schlifffdestillationsapparat nach *Liebig* nach stöchiometrischen Verhältnissen und Verwendung von 2 Mol NaNO₃ und 1 Mol konzentrierter H₂SO₄ rauchende Salpetersäure entwickelt und abdestilliert. Es wird unter Ausbeute von etwa 80% eine rauchende Salpetersäure gewonnen, die in 150 ccm (Abdampfdruckstand nach vorsichtigem Verdampfen untersucht) nur etwa 1—2 µg** Arsen enthält. Da selten die volle Salpetersäuremenge zur Anwendung gelangt, ist die Reinheit befriedigend. Salpetersäure, rauchend, Merck, reinstes Präparat, enthält in 150 ccm etwa 8—10 µg Arsen.

c₁. 10proz. *Kupfersulfatlösung.*

d₁. *Kaliumchlorid.*

100 Gewichtsteile gepulvertes KCl pro analysi Kahlbaum, werden mit 10 Gewichtsteilen KBr und 5 Gewichtsteilen FeSO₄ (beide fein gepulvert) gemischt, um den Verhältnissen bei der Schneider-Destillation zu entsprechen, mit destilliertem Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure für forensische Zwecke versetzt und auf dem Wasserbad, später auf kleiner Flamme, bis zur Trockne erhitzt. Evtl. wird diese Prozedur wiederholt.

e₁. *Kaliumbromid* (pro analysi Kahlbaum).

f₁. *Eisensulfat oxydul. kryst.* (pro analysi Kahlbaum).

g₁. *Perhydrol, Merck.*

h₁. *Salzsäure, 1,19 für forensische Zwecke.*

i₁. ⁿ/₁-*Natronlauge.*

β) *Lösungen für die nephelometrische Bestimmung.*

a₁. 1proz. Kalium-Molybdat-Lösung.

b₁. ⁿ/₁-HCl.

c₁. 2proz. Lösung von Cocain hydrochloricum.

d₁. Trübungsreagens.

* Nach Angabe von *G. Bodmar* und *Lili Eveline Roth* (Zeitschr. f. angew. Chem. 37, 1101, 1026) ist die Anwesenheit von ganz kleinen Cu-Mengen zur völligen Vertreibung der HCl notwendig. Es sollen daher der H₂SO₄ pro 10 ccm 2 mg Cu (nicht mehr) in Form von CuSO₄ zugegeben werden.

** 1 µg = 0,001 mg.

Das Reagens wird bereitet, indem man zu 1 Volumteil a_1 2 Volumteile b_1 zugibt, umschüttelt und dann unter weiterem Umschütteln 1 Volumteil c_1 hinzufügt. Das Reagens hält sich wochenlang. Es wird von einem geringen Bodensatz vor der Analyse durch ein quantitatives Filter (S. u. S. Blauband) filtriert.

e_1 . Als *Standardlösung* dient eine Lösung von 1 g reiner Arsensäure (Acid. arsenic. pulv. Kahlbaum) in destilliertem Wasser zu einem Liter gelöst. Die Lösung enthält 1 mg H_3AsO_4 im Kubikzentimeter; aus ihr werden durch Verdünnung mit aqua dest. Lösungen von 0,1—0,01 und 0,001 mg H_3AsO_4 im Kubikzentimeter hergestellt, von denen dann eine geeignete Menge (je nach Stärke der untersuchten Lösung) als Vergleich zur Anwendung gelangt.

III. Beschreibung der Methode.

1. Veraschung organischen, arsenhaltigen Materials.

Die zu veraschende Menge des sehr fein zerkleinerten und durch Erhitzen auf dem Wasserbad gut getrockneten Materials (bis zu 20 g Trockenpulver) wird in einen mindestens 300 ccm fassenden Kjeldahlkolben gebracht und mit einer je nach Art des Materials verschiedenen großen Menge arsenfreier, rauchender Salpetersäure versetzt. Unter Umständen tritt sofort heftige Reaktion ein, die dann mit einem starken Schäumen des Gemisches verbunden ist und ausreichende Kühlung des Kolbens in einem Wasserbad notwendig macht. Im allgemeinen jedoch setzt die Reaktion erst nach Verlauf einiger Minuten ruhig ein und steigert sich nicht in dem Maße, daß eine Kühlung erforderlich ist. In jedem Falle können die Mengen von Material und rauchender Salpetersäure so gewählt sein, daß nach 25 bis höchstens 30 Minuten die ganze Masse bis auf das evtl. vorhandene Fett aufgelöst worden ist; die vollständig klare Flüssigkeit hat eine dunkelbraune Farbe. Nach dem vollkommenen Erkalten des Kolbens werden 20—25 ccm konzentrierte, arsenfreie Schwefelsäure und 10—12 Tropfen einer 10proz. $CuSO_4$ -Lösung als Katalysator zugesetzt. Es gilt nun, die stark exotherme Reaktion des Gemisches so in Gang zu bringen, daß bei möglichst geringer äußerer Wärmezufuhr und dauerndem Vorhandensein eines gewissen Überschusses an rauchender Salpetersäure im Kolben, die Flüssigkeit in gelindes Kochen gerät, bei dem die Entwicklung eines Übermaßes von nitrosen Dämpfen vermieden wird. Oftmals setzt die Reaktion ein, wenn man den Kolbeninhalt eine Zeitlang kräftig schüttelt, größtenteils ist es notwendig, ihn kurze Zeit über der Sparflamme eines Bunsenbrenners zu erwärmen. Immer ist die Reaktion am Anfang so heftig, daß man den Kolben von der Flamme entfernen und außen gut kühlen muß. Hat die Reaktion und damit die Entwicklung der nitrosen Gase etwas nachgelassen, so wird der Kolben wieder über den Mikrobrenner gestellt und sofort unter fortgesetztem Erwärmen mit der tropfenweisen Zuführung von rauchender Salpetersäure begonnen. Hierzu empfiehlt sich am besten die Anwendung eines graduierten Meßhahntrichters mit 2 mal stumpfwinklig gebogenem Ableitungsrohr, welcher

über dem aufrecht stehenden Kolben so angebracht wird, daß der Hahn des Trichters gut reguliert werden kann und die ausfließende Salpetersäure direkt auf die Schwefelsäure im Kolben tropft. Es werden zuerst in etwas schnellerer Folge 10—15 Tropfen rauchender HNO_3 zugelassen; dadurch wird die Reaktion im Kolben für den ersten Augenblick noch mehr abgeschwächt. Jetzt wird die Höhe des Kolbens über der Sparflamme so reguliert, daß bei einem Salpetersäurezusatz von 1 Tropfen pro 10—12 Sekunden das gelinde Kochen des Kolbeninhaltes bei dauernder Anwesenheit von HNO_3 und mäßiger Entwicklung von Stickoxyden anhält. Diese Einstellung ist wichtig. Im Laufe der Verbrennung werden jetzt nach und nach äußere Wärmezufuhr und Salpetersäurezusatz um ein geringes verstärkt, bis man nach Verlauf von 3—5 Stunden zur vollen Flammengröße des angewandten starken Bunsenbrenners und zu einem Säureverbrauch von 1 Tropfen pro 4—6 Sekunden gekommen ist. Unter diesen Umständen ist bei einer Menge von 20 g Organtrockenpulver die Veraschung nach etwa 7—8 Stunden beendet. Hat der Kolbeninhalt eine gelbe Farbe angenommen, so wird die Salpetersäurezufuhr abgestellt und der Kolben auf der vollen Flamme noch etwa 20 Minuten weiter erhitzt. Die Verbrennung ist vollständig und wird abgebrochen, wenn beim Entweichen von Schwefelsäuredämpfen die hellgelbe Farbe der Flüssigkeit unverändert bleibt bzw. weitere Aufhellung eintritt. Sollte infolge Kohleausscheidung in dem Gemisch die geringste Dunkelfärbung einsetzen, dann ist sofortige Entfernung der Flamme und schnelle und möglichst gründliche Abkühlung des Kolbens unter der Wasserleitung unerläßliche Bedingung. Nach der Abkühlung erst darf wieder rauchende Salpetersäure zugeführt werden, und zwar muß die Behandlung mit dieser noch einmal mindestens eine Viertelstunde lang in derselben Art, wie oben beschrieben, fortgesetzt werden. Ändert sich nach dieser Zeit beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung allein die Farbe nach 10 Minuten langem Kochen nicht mehr, so ist die Veraschung beendet. Reste von Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure müssen nach der Veraschung durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser beseitigt werden.

Diese allgemeine Form der Veraschung muß je nach der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials etwas modifiziert werden, und zwar betreffen diese Modifikationen im wesentlichen nur die Vorbehandlung des Materials und die Auflösung desselben. Organe, Leichenteile, Fleisch usw. müssen in gut zerkleinertem Zustande auf dem Wasserbad möglichst vollständig getrocknet werden (Herstellung von Trockenpulver), Papier, Tapete werden sehr fein zerstückelt, Blut, Serum und andere Flüssigkeiten werden ebenfalls auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht, ehe sie mit rauchender Salpetersäure behandelt werden.

Zur Lösung von beispielsweise 20 g des zerkleinerten und getrockneten Materials sind etwa 20 ccm rauchender Salpetersäure, zur vollständigen

Veraschung nach obigem Schema etwa 70—90 cem rauchender Salpetersäure (bei fettreichem Material entsprechend mehr) erforderlichlich.

Die verbrauchten Säuremengen sind zur Bestimmung des Reagensblindwertes an Arsen festzustellen.

Bei der Verarbeitung von Harn sowie anderen stark NaCl-haltigen, sauer reagierenden Substanzen empfiehlt es sich, diese vor dem Eindampfen mit NaOH alkalisch zu machen; der Rückstand wird mit etwas destilliertem Wasser versetzt und durch tropfenweises Zugeben von rauchender Salpetersäure vorsichtig in Lösung gebracht.

2. Behandlung von Metallen.

Metalle (wie Zink u. a.) werden in kleinen Stückchen in einem Kjeldahlkolben eingetragen, der mit stark verdünnter (rauchender) Salpetersäure beschickt worden ist. Das Metall muß ziemlich hoch von der Flüssigkeit bedeckt sein. Die Auflösung vollzieht sich dann bei ruhiger Entwicklung von Wasserstoff derart, daß der AsH_3 in der Lösung oxydiert wird.

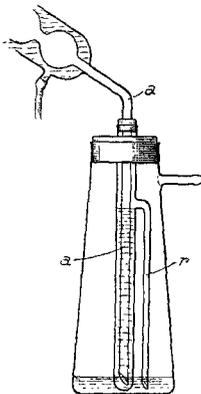
Es ist jedoch sicherer, die Auflösung des Zinks in einem geschlossenen System derart vorzunehmen, daß der entwickelte Wasserstoff noch einmal durch eine kleine Waschflasche mit einigen Kubikzentimetern Brom geleitet wird, da dieses nach *Lockemann* Arsenwasserstoff quantitativ absorbiert. Das Brom wird vorsichtig abgeraucht, um Arsenverlust auf mechanischem Wege zu vermeiden und der Rückstand mit der Zinklösung vereinigt und weiterverarbeitet. Bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure fällt Zinksulfat, das bei der nachfolgenden Destillation zur Eliminierung des Arsens erst wieder in Lösung gebracht werden muß, ehe mit voller Flamme erhitzt werden kann.

3. Abtrennung des Arsens aus der Veraschungsflüssigkeit.

Die bei der Veraschung gebildete Arsensäure wird durch Zusatz von Ferrosulfat zu As_2O_3 reduziert und dann durch Zusatz von KCl in Gegenwart von etwas KBr in eine Vorlage von NaOH als $AsCl_3$ abdestilliert.

a) Destillationsapparatur.

Als Destillationsgefäß dient ein 500 cem fassender Jenaer Destillationskolben mit tiefem, seitlichem Ansatzrohr. Der Destillationskolben wird oben mit einem in Salzsäure ausgekochtem Gummipfropfen verschlossen und mit einem schräg abstehenden Kugelkühler verbunden. Der Kugelkühler taucht in eine Sicherheitsvorlage (s. Abbildung). Die Vorlageflüssigkeit paßt sich selbsttätig den Druckverhältnissen während der Destillation an, ohne jemals bei Unter-



druck durch den Kühler in den Destillationskolben zurücksteigen zu können, weil, sobald ein Teil der Vorlageflüssigkeit in den Kugelkühler zurückgestiegen ist und das Rohr *r* austaucht, durch den seitlichen Tubus der Saugflasche Luft nachdringt. Bei Druckerhöhung kehrt die Vorlage in ihre alte Lage zurück, so daß kein Verlust an Arsenrichlorid entstehen kann. Es ist weiterhin vorteilhaft, den Bodendurchmesser der Saugflasche möglichst klein zu wählen, weil damit erreicht wird, daß das Ableitungsrohr *r* des Reagensglases möglichst tief in die Vorlageflüssigkeit eintaucht. Bei Anwendung dieser Vorlage ist nur wenig Aufsicht während der Destillation erforderlich.

b) Vorgang der Destillation.

Das erkaltete Veraschungsgemisch wird in dem Destillationskolben gegossen, der mit etwas aqua dest. nachgespült wird. Hierzu werden 2 g KCl + 0,2 g KBr, sowie etwa 2 g Eisensulfat, wie oben beschrieben, gegeben. Die Apparatur wird sofort geschlossen. In die Vorlage werden ca. 30 ccm $n/1$ -NaOH gegeben.

Diese Reagensmengen beziehen sich auf Arsenmengen über etwa 0,01 mg H_3AsO_4 . Ist die zu bestimmende Arsenmenge noch kleiner, so ist auch das Volumen der endgültig erhaltenen Lösung zu verkleinern, wodurch die Salzkonzentration in ihr größer wird. Deshalb müssen zur Bestimmung noch kleinerer Arsenmengen folgende Reagensmengen angewandt werden:

Für Mengen unter 10 μ g Arsensäure werden zur Destillation 0,5 g KCl + einer Spur KBr und 0,5–1 g Ferrosulfat zugesetzt, als Vorlage dienen bei diesen Mengen 7,5 ccm $n/1$ -NaOH.

Die Abdestillation des $AsCl_3$ muß unbedingt in der Weise geschehen, daß während der ersten 5 Minuten so vorsichtig erhitzt wird, daß die Luftblasen nur in langsamer Folge die Vorlageflüssigkeit passieren. Erst wenn die Stärke des Gasstromes nachläßt und die vorgelegte Lauge langsam zurückzusteigen beginnt, wird mit voller Flamme gekocht und die Destillation nach 25–30 Minuten abgebrochen.

Nach beendeter Destillation wird die Verbindung zwischen Kühler und Vorlage gelöst, der Kühler (mit Ableitungsrohr) wird sorgfältig mit destilliertem Wasser in eine mindestens 200 ccm fassende Porzellanschale abgespült, die Vorlage wird auseinandergenommen, die Vorlageflüssigkeit ebenfalls hinzugegeben, desgleichen werden die Spülwässer von den beiden Teilen der Vorlage (Reagensglas mit Ansatzrohr und Saugflasche) mit dem Gesamtdestillat in der Porzellanschale vereinigt.

Dies Gesamtdestillat soll nach der Destillation noch deutlich lackmusalkalisch sein. Ist dies nicht der Fall, so ist erstens möglich, daß nicht genügend $n/1$ -NaOH vorgelegt worden ist; zweitens besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei übermäßig langer Dauer der Destillation durch

das Ferrosulfat eine teilweise Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger Säure stattgefunden hat, die dann mit übergegangen ist. Ein Arsenverlust entsteht gewöhnlich hierdurch nicht; das Destillat muß aber sofort durch ein Paar Tropfen $n/1$ -Lauge alkalisch gemacht werden. Das gesamte Arsen befindet sich dann als arsenige Säure bzw. Natriumarsenit in Lösung. Hierauf gibt man zu dem alkalischen Destillat etwa 10 Tropfen Perhydrol (Merck) und erwärmt die Porzellanschale auf einem Wasserbad. Es wird mit dem Eindampfen der Lösung fortgefahren, bis ein Volumen erreicht ist, welches schätzungsweise kleiner ist als das, auf welches man die zu messende Lösung aufzufüllen wünscht. Hiermit ist die Oxydation beendet. Die Schale wird von dem Wasserbad entfernt und 1 Tropfen Phenolphthalein zugesetzt. Die Neutralisation wird mit verdünnter forensischer Salzsäure vorgenommen; der Zusatz weniger Tropfen genügt, um den Umschlag herbeizuführen. Die Schale wird wieder kurze Zeit auf das noch warme (nicht mehr erhitzte!) Wasserbad gestellt (bei starkem Erhitzen kann Arsenverlust eintreten), die rote Farbe wird nochmals auftauchen, nachdem die immer einsetzende, gelinde Kohlensäureentwicklung vorüber ist. Jetzt genügen weitere 1–2 Tropfen der Säure zur vollständigen Neutralisation. Es ist darauf zu achten, daß die Neutralisation nur in der Wärme, nicht in der Hitze vorgenommen wird. Ein Filtrieren dieser Lösung ist nicht notwendig, wenn man sie auf 50 oder 100 ccm auffüllt. Von einem geringen Bodensatz (Silikate aus den Laugen) kann abgehoben werden. Bei größeren Verunreinigungen, speziell wenn man das Gesamtdestillat auf 10 ccm eingedampft hat, ist es erforderlich, die Flüssigkeit durch ein Glasfilter (*Schott*, Jena), welches man vorher in wenig forensischer Salzsäure gelegt und mit destilliertem Wasser gut abgespült hat, in das Meßgefäß zu filtrieren und mit wenigen Tropfen aqua dest. nachzuspülen. Nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen ist die Lösung zur Messung fertig.

Das Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und die Verarbeitung eines Teiles dieser Lösung ist aber nur dann anzuwenden, wenn eine genügend große Arsenmenge zur Analyse vorliegt. Es sind, wie weiter unten gezeigt, für die nephelometrische Bestimmung 0,06–0,0005 mg Arsen zur Herstellung der Trübung notwendig.

0,06–0,0025 mg Arsen müssen also beispielsweise in 10 ccm der Arsen säurelösung (für die gewöhnliche nephelometrische Bestimmung), mindestens aber 0,0005 mg Arsen in 2,5 ccm Flüssigkeit (dies ist das für die Mikronephelometrie notwendige Minimalvolumen) vorhanden sein.

Durch einen Vorversuch kann man sich über die Konzentration an Arsen orientieren.

Ist die Arsenmenge sehr gering, so kann man bei Anwendung von 30 ccm NaOH als Vorlage nach Neutralisation, die Lösung auf 15 ccm

einengen ohne die Grenzen der Salzkonzentration innerhalb der die Bestimmung erfolgen kann, zu überschreiten.

Bei Messung von Arsenmengen unter 0,01 mg Arsensäure und Anwendung von 7,5 ccm NaOH als Vorlage wird das Destillat nach der oben dargestellten Behandlung in einer kleinen Porzellanschale oder besser in einem kleinen Platingefäß auf 3 ccm eingeengt. Mittels einer Mikropipette entnimmt man 2,5 ccm davon, setzt 2,5 ccm Reagens hinzu und ist dann in der Lage, gegen eine entsprechende Vergleichslösung mit der Mikroapparatur des Nephelometers Messungen bis herunter zu etwa 0,001 mg $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 0,0005$ mg Arsen vorzunehmen. Unter diesen Umständen bleiben alle Bedingungen zur Messung gewahrt.

c) Ausführung der Messung.

Zur Messung wird ein beliebiges Volumen der zu analysierenden Lösung, das aber für die Benutzung des Makronephelometers gewöhnlich 10 ccm, mindestens aber 7,5 ccm betragen muß, mit einem gleichen Volumen des klar filtrierten Reagenses versetzt. Die zur Bestimmung vorliegende Arsenmenge kann zwischen 0,06—0,0025 mg Arsen liegen.

Für die Mikronephelometrie, zu der nur 5 ccm Gesamtvolumen notwendig sind, also nur 2,5 ccm Untersuchungsflüssigkeit anzuwenden sind, kann die zu bestimmende Arsenmenge auf rund 0,0005 mg Arsen herabgehen.

Die Mischung von Arsenlösung und Reagens erfolgt am besten in kleinen Flaschen mit Glasstopfen, die eine Durchmischung der Lösung gestatten. Am besten geeignet zur Messung sind Trübungen von etwa 0,05—0,005 mg Arsen in den angewandten 7,5—10 ccm.

Die Zugabe des Reagenses zu den untersuchten und den Standardlösungen soll möglichst gleichzeitig erfolgen. Die Standardlösung soll so gewählt sein, daß sie möglichst gleich der Konzentration der untersuchten Lösung ist, hierdurch werden die Messungen genauer, es empfiehlt sich daher, mehrere Konzentrationen von Standardlösungen zum Vergleich anzusetzen.

Trübungen mit Arsenmengen bis zu 0,01 mg H_3AsO_4 herab in einem Endvolumen (Lösung + Reagens) von 15 ccm werden nach 20 Minuten langem Stehen gemessen mit Trübungen, die weniger als 0,01 mg H_3AsO_4 in diesem Volumen enthalten, werden nach 30 Minuten langem Stehen in der darauffolgenden halben Stunde gemessen. Die vorhandene Größenordnung ist durch vergleichende Schätzung gegenüber den Standardtrübungen ersichtlich. Die Innehaltung dieser Zeiten ist notwendig, um sicher das Maximum der Trübung vor sich zu haben und um andererseits Ausflockung der Trübung zu vermeiden.

Grob ausgeflockte Lösungen sind nicht mehr zu messen. Hinsichtlich der Technik der Nephelometrie muß auf deren Darstellung ver-

wiesen werden. Der Fehler der Gesamtmethode — Veraschungsprozeß eingerechnet — bis zu Mengen von 0,005 mg Arsen hinunter beträgt 2—3%. Unterhalb dieser Menge wird der Fehler etwas größer.

Die Berechnung erfolgt nach dem Prinzip, daß die Trübungen sich umgekehrt verhalten wie die eingestellten Nephelometerhöhen.

Ist c die Konzentration der Standardlösung, x_1 die Konzentration der unbekanntes Lösung, h die Einstellungshöhe der Standardlösung und h_1 die Einstellung der unbekanntes Lösung so ergibt sich

$$x_1 = \frac{c \cdot h}{h_1}$$

in demjenigen Maßstabe, in dem die Konzentration von c angegeben ist. Der Blindwert an Arsen beträgt bei Anwendung der wie oben beschrieben gereinigten Reagenzien nur wenige μg As. Er ist durch einen Leerversuch zu ermitteln, der die gleiche Menge Reagenzien wie zum Versuch angewandt enthält und ist von der analysierten As-Menge in Abzug zu bringen.

IV. Bemerkungen zur Methode.

Die Methode gestattet die Messung außerordentlich kleiner Arsenmengen (bis zu 0,0005 mg Arsen) mit einem Fehler, der (inkl. Veraschungszugang) bis 0,005 mg As hinunter 2—3% beträgt. Unter 0,005 mg As steigt der Fehler bis zu etwa 5%. Bei Anwendung der Mikronephelometrie zur Bestimmung von Mengen unter 2,5 μg As schwankt die Messung um $\pm 0,75 \mu\text{g}$ As. Bei der unmittelbaren Arsenbestimmung in Lösungen (bei der Veraschung und Aufarbeitung, wie oben beschrieben, kommen folgende Punkte nicht in Frage) dürfen färbende Substanzen (z. B. in wässriger Lösung gefärbte Salze wie CuSO_4) nicht vorhanden sein, da sonst besondere Kautelen, wie Farbfilter usw. beim Nephelometrieren notwendig wären.

Des weiteren ist es notwendig, derartige Arsenlösungen völlig von evtl. anwesenden Phosphorsäuren zu trennen. Phosphorsäure bzw. Phosphate geben mit dem Cocain-Molybdatreagens eine hochempfindliche Trübung, die ungefähr dieselben Grenzen hat, wie die Arsen-trübung mit diesem Reagens.

Antimonverbindungen stören in dem oben ausgearbeiteten Methodengang nicht. Abgesehen davon, daß bei der Destillation des Arsens als AsCl_3 (Siedepunkt 130°) etwa anwesendes Antimon als SbCl_3 (Siedepunkt 223°) nur in Spuren übergehen dürfte, fallen diese in neutraler bzw. in schwach saurer Lösung als unlösliche Verbindungen aus. Diejenigen Mengen dieser Substanz, die sich nach Abfiltration des Unge-lösten noch in Lösung befinden können, werden, wie Versuche zeigten, vom Arsensäurereagens unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht erfaßt; die Arsen-trübung bleibt völlig unbehindert.

Die Dauer des Veraschungsprozesses beträgt längstens 1 Tag. Die Verarbeitung der veraschten Flüssigkeit erfordert etwa 3 Stunden. Die Methode ist weit einfacher zu handhaben, als die genaue Methodenbeschreibung erscheinen läßt.

Sie erfordert keine größeren Arsenmengen als die Verfeinerungen der auf dem Marshschen Prinzip beruhenden Analysenformen.

Die Methode kann daher für alle Mikrobestimmungen des Arsens zur Anwendung gelangen.

Literaturverzeichnis.

- ¹ Kleinmann, H., Biochem. Zeitschr. **99**, 115—119. 1919; **174**, H. 1/3, S. 43. 1926. Rona, P., und H. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. **137**, H. 1/3, S. 152. 1923; **140**, H. 4/6, S. 428. 1923; **150**, H. 5/6, S. 444. 1924; **155**, 34. 1925; **174**, H. 1/3, S. 18. 1926. Rona, P., und van Eweyk, Biochem. Zeitschr. **140**, 175. 1924. — ² Kleinmann, H., Biochem. Zeitschr. **99**. 1919; **137**, H. 1/3, S. 144. 1923; **179**, H. 4/6, S. 301. 1926; Kolloid-Zeitschr. **27**, H. 5, S. 236. 1920; **36**, H. 3, S. 168. 1925. — ³ Lockemann, O., Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 416. 1905; **18**, 423. 1903; **18**, 491. 1905; Biochem. Zeitschr. **35**, 478. 1911. — ⁴ Billiter, O., Helvetica chim. acta **1**, 475. 1918; vgl. auch **6**, 258. 1923; **6**, 771. 1923. — ⁵ Kleinmann, H., und F. Pangritz, Biochem. Zeitschr. **185**, H. 1/3, S. 14; **185**, H. 1/3, S. 44. 1925.
-