

Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer.

Von

F. A. GOOCH und H. P. MOSELEY.¹

SANGERS jüngst veröffentlichte erfolgreiche Arbeit² über die Anwendung der BERZELIUS-MARSHSchen Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens in Tapeten und anderen Fabrikaten bildet einen bequemen Weg zur vergleichenden Schätzung geringer Mengen von Arsen in irgend welchen Substanzen, die entweder direkt oder nach entsprechender Behandlung auf diesem Wege untersucht werden. SANGER vergleicht nämlich die entstehenden Spiegel mit sorgfältig, unter denselben Bedingungen dargestellten Normalspiegeln.

Der Wunsch, eine schnelle und zu gleicher Zeit sichere Methode zu besitzen, um Spuren von Arsen im Kupfer quantitativ bestimmen zu können, führte zu den folgenden Versuchen über die Anwendbarkeit von SANGERS Methode auf diesen speziellen Fall.

HEADDEN und SADLER³ haben nachgewiesen, daß durch die Anwesenheit von Kupfer beim MARSHSchen Prozess das Arsen zurückgehalten wird. Unsere Erfahrungen stimmen hiermit überein. Es liegt daher auf der Hand, daß zunächst nach einem Mittel zu suchen ist, um das Arsen vollständig vom Kupfer zu trennen, bevor ersteres in den MARSHSchen Apparat eingeführt wird. Soweit unsere Erfahrung reicht, giebt es keine Methoden, durch welche wir Arsen leicht und vollständig vom Kupfer trennen können, außer denen, welche sich auf die Verflüchtigung des Arsentrichlorides aus stark salzsaurer Lösung gründen. Von diesen Methoden geben wir nun, was Schnelligkeit der Ausführung, Anwendbarkeit reiner Materialien und Einfachheit des Apparates anbelangt, unbedingt einer Methode den Vorzug, welche kürzlich in unserem Laboratorium näher studiert wurde⁴, und welche auf der gleichzeitigen Einwirkung von starker Salzsäure und Bromkalium auf das Arsensalz beruht.

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von EDMUND THIELE, München.

² *Amer. chem. Journ.* **13**, 431.

³ *Amer. chem. Journ.* **7**, 342.

⁴ Siehe die vorstehende Abhandlung von GOOCH und PHELPS.

Um das Kupfer für diesen Prozeß vorzubereiten, genügt es, nicht mehr wie 1 g Substanz in etwas verdünnter Salpetersäure aufzulösen, dann 2—3 ccm starke Schwefelsäure hinzuzufügen und die Lösung so weit einzudampfen, bis beträchtliche Mengen Schwefelsäuredämpfe entweichen. Eine einzige derartige Behandlung genügt, um die Salpetersäure so vollständig zu entfernen, daß bei dem folgenden Prozeß im MARSHSchen Apparat keine Einwirkung derselben mehr bemerkbar wird. Der konzentrierte Rückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst und in den Destillationskolben mit einer gleichen Menge stärkster Salzsäure (spez. Gew. 1.20) übergespült. Das ganze Volumen der Lösung soll dabei 10 ccm nicht übersteigen. Der 40—50 ccm fassende Kolben wird unter 45° geneigt und mittels eines Gummistopfens eine umgebogene Pipette eingeführt, welche als Destillationsrohr dient. Das untere senkrecht stehende Ende derselben taucht in 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 Teil konzentrierte HCl, 1 Teil H₂O), die sich in einem Reagenzrohr befindet; dieses wird in einen mit Wasser gefüllten ERLENMEIERSchen Kolben gestellt und gekühlt. Hierauf bringe man 1 g Bromkalium in den Kolben und setze die Destillation fast bis zum vollständigen Verdampfen der Flüssigkeit fort, wozu 3—4 Minuten erforderlich sind. Der Kolben wird dann ausgewaschen, das erste Destillat mit frischem Bromkalium wiederum in den Kolben gebracht und nochmals destilliert. In der Vorlage befindet sich diesmal reines Wasser. Diese zweite Destillation dient hauptsächlich dazu, die bei der ersten Destillation mit übergegangenen Spuren von Kupfer zu entfernen. Das Hinzufügen von frischem Bromkalium ist, wie Versuche gezeigt haben, hierbei absolut notwendig, denn das bei dem Prozeß freiwerdende Brom oxydiert das in der Vorlage befindliche Arsen wieder, wodurch es nicht flüchtig wird und daher neue Mengen des Reduktionsmittels erfordert. Im letzten Destillat muß das freie Brom wieder in Bromwasserstoffsäure übergeführt werden, bevor die Lösung in den MARSHSchen Apparat gebracht wird. Am besten und einwandfrei gelingt dies durch Hinzufügen einer geringen Menge Zinnchlorür, das in halbverdünnter Salzsäure gelöst und zur Entfernung eventuellen Arsens längere Zeit in salzsaurer Lösung gekocht wurde. Das Arsen wird durch Zinnchlorür sofort in die dreiwertige Form übergeführt. SANGER hat gezeigt, daß geringe Mengen von Arsen durch den MARSHSchen Prozeß vollständig verflüchtigt werden, auch wenn das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorliegt. Nach unseren Erfahrungen wird diese Verflüchtigung

des Arsens durch die Einführung des Zinnchlorürs so beschleunigt, daß der Spiegel nach 5—10 Minuten erscheint. Nach einer halben Stunde ist er vollständig abgeschieden, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, nachdem die Reaktion 20 Minuten im Gang war, nach den Angaben von SCHMIDT,¹ noch ein wenig Zinnchlorür in den Kolben zu bringen. Auch sei daran erinnert, daß das Zinnchlorür beim MARSHSchen Prozeß nach SCHMIDT nicht nur das Arsen nicht zurückhält, wie so viele andere Metallsalze, sondern im Gegenteil den Prozeß beschleunigt, und schließlic auch noch den Teil des Arsens in die Wasserstoffverbindung überführt, der sich eventuell während des Prozesses selbst in metallischer Form auf dem Zink niedergeschlagen hat.

Bei der Darstellung des Spiegels haben wir im wesentlichen den von SANGER angegebenen Apparat angewandt. Nur fanden wir es vorteilhaft, den Entwicklungsapparat mit Zink, welches durch Einbringen in eine Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen war, zu beschicken, anstatt mit reinem Zink. Hierdurch wird das Zink der Einwirkung der Schwefelsäure zugänglicher, während die Gegenwart des Kupfers, welches natürlich im MARSHSchen Apparat absolut zu vermeiden ist, im Entwicklungsapparat ohne Schaden ist. Ja es würden sogar, falls das angewandte Zink und die Säure nicht absolut frei von Arsen sein sollten, diese Spuren durch das Kupfer zurückgehalten werden. Bei der Bildung des Spiegels schien es vorteilhaft, die Stelle der Glasröhre, welche erhitzt werden sollte, mit einem kurzen, dünnwandigen Rohr von Eisen oder Nickel, das etwas weiter war als die Glasröhre, zu umgeben. Dieses Rohr berührte das Glasrohr lediglich an den Enden, welche durch Umbiegen des Metallbleches etwas verengt waren. Hält man diese äußere Metallröhre auf niedere Rotglut, so verhindert man am besten die Bildung eines zweifachen Spiegels, entsprechend den beiden allotropen Modifikationen des Arsens; diese entstehen besonders leicht, wenn größere Mengen von Arsen vorliegen. Außerdem ist der Ersatz der meistens im MARSHSchen Apparat angewandten Schwefelsäure durch Salzsäure notwendig. Allerdings herrscht die Ansicht, daß Salzsäure beim MARSHSchen Prozeß Schwierigkeiten verursacht. Doch konnten wir niemals einen Beleg für die Entstehung eines Zinkspiegels im Erhitzungsrohr erhalten; auch war sonst niemals eine unbequeme Nebenreaktion bei der Anwendung reiner Salzsäure

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 353.

bemerkbar. Natürlich muß die angewandte Salzsäure frei von Arsen sein, und zwar nicht nur dem Namen nach, wie es oft der Fall ist bei der sogenannten arsenfreien Salzsäure des Handels.

Das für unsere Versuche angewandte Kupfer wurde durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung reinsten Kupfersulfates erhalten, und zwar wurde die elektrolytische Abscheidung unterbrochen, bevor das Kupfer aus der Lösung vollständig niedergeschlagen war. Das auf diese Weise erhaltene Kupfer schien absolut arsenfrei zu sein. Dieses Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, Arsen in der fünfwertigen Form zugefügt, und der Prozeß der Trennung des Arsens vom Kupfer und die Überführung in den Spiegel in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Resultate sind wie folgt zusammengestellt:

Angewandtes Kupfer	Angewandtes Arsen	Stärke des Spiegels nach Schätzung durch Vergleich mit einem Normalspiegel	Fehler
g	mg	mg	mg
0.7	—	—	—
0.5	0.005	0.003	-0.002
0.5	0.010	0.013	+0.003
0.35	0.020	0.015	-0.005
0.3	0.030	0.030	—
0.43	0.040	0.035	-0.005
0.44	0.050	0.040	-0.010

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Methode anwendbar ist, um mit Schärfe geringe Mengen von Arsen in Kupfer nachzuweisen, und selbst bei Beträgen von weniger als 0.05 mg mit ziemlich annähernder Genauigkeit abzuschätzen. Wie auch SANGER betont hat, sind die Normalspiegel, selbst wenn sie mit aller Sorgfalt dargestellt werden, oft doch ziemlich verschieden. Bei der Schätzung von Spiegeln, die nur ungefähr 0.05 mg Arsen enthalten, ist daher die Genauigkeit sowohl durch den Vergleich, wie auch durch die Verschiedenheit der Spiegel an sich oft sehr beeinträchtigt.

Soll eine Kupferprobe untersucht werden, die mehr als 0.05 mg Arsen enthält, so ist es zweckmäßig, die abgemessene Lösung, welche das Arsen enthält, nach und nach in bestimmten Mengen in den Reduktionskolben einzuführen, um dann nach der in Zwischenräumen von 10 Minuten beobachteten Bildung des Spiegels beurteilen zu können, ob der Teil der eingeführten Lösung für die Abschätzung

des Arsens genügt, oder ob die ganze Menge der Lösung hierzu erforderlich ist.

Wir fügen die Resultate mehrerer Analysen von Proben käuflichen Kupfers bei. Alle sind elektrolytisch dargestellt, und die beiden letzten Proben dürfen wahrscheinlich als das reinste, elektrolytisch dargestellte Kupfer, das im Handel erhältlich ist, betrachtet werden.

	Angewandtes Kupfer g	Gefundenes Arsen mg	Prozent- gehalt an Arsen
Probe A	0.3	0.015	0.005
„ B	0.3	0.030	0.010
„ C	1.0	0.018	0.0018
„ C	1.0	0.015	0.0015
„ D	1.0	0.005	0.0005
„ D	1.0	0.005	0.0005

Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1894.