Zum Arsenik-Nachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.

Von

Heinrich Struve.

Die Mitteilung von C. Mai und H. Hurt¹⁾ »Die Wasserstoffentwicklung beim Arseniknachweis nach Marsh« veranlasst mich, einige Erfahrungen, die ich im Verlauf meiner Tätigkeit als Experte für gerichtliche Chemie in dem Kaukasus zu sammeln Gelegenheit hatte, zusammenzustellen und der Öffentlichkeit zu übergeben, zumal da ich zum Nachweis von Arsenik beständig den Marsh'schen Apparat gebrauche.

Beschiekt wird der Marsh'sche Apparat mit verdünnter Schwefelsäure (9:1) und mit kleinen Stücken von Zinkblech. Seit mehr als 40 Jahren benutze ich das im Handel vorkommende Zinkblech, das vorher durch spezielle Versuche auf einen Gehalt an Arsenik geprüft worden war. Nur in einzelnen sehr seltenen Fällen konnte ich im gewöhnlichen Zinkblech des Handels Spuren von Arsenik nachweisen, von Schwefel zeigte es sich frei, während sich konstant Spuren von Phosphor nachweisen liessen, die sich bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure als Phosphorwasserstoffgas entwickelten und beim Durchleiten durch eine Lösung von essigsauerm Silberoxyd als Phosphorsilber ausschieden. Zugleich mit diesem Phosphorwasserstoffgas entwickelten sich auch Spuren von Kohlenwasserstoffgas, die auch in der Silberlösung einen schwarzen Niederschlag hervorriefen.

Ist durch eine Reihe von kontrollierenden Versuchen die Abwesenheit von Arsen in einer Zinkplatte konstatiert, so wird die ganze Platte in einzelne Teile und diese je nach Bedarf in noch kleinere Stücke von ungefähr 0,5 cm im Quadrat zerschnitten, die in einem Glase mit Stöpsel aufgehoben werden.

Zu den Versuchen mit Hilfe des Marsh'schen Apparates wird eine zweihalsige Woulfe'sche Flasche (Inhalt 250 cc) benutzt, mit 15—20 g der Zinkblechstücke und schliesslich mit 20 cc Schwefelsäure beschiekt. Zusätze zur Beschleunigung der Wasserstoffgas-Entwicklung, wie zum Beispiel eine Lösung von Kupfervitriol, werden nicht benutzt, denn bei etwas Geduld erhält man nach einigen Augenblicken einen hinreichend starken Strom von Wasserstoffgas. Höchstens in der Winterzeit, wenn die Temperatur des Laboratoriums wie die der Lösungen bis auf

¹⁾ Diese Zeitschrift 44, 321 (1905).

+ 10° C. heruntersinkt, wird die Entwicklungsflasche in eine Schale mit warmen Wasser gestellt.

Mai und Hurt benutzten zu ihren Versuchen 10 g eines absolut reinen Zinks, etwa 20 cc Schwefelsäure (1:4) und 6—10 Tropfen eines einprozentigen Aktivierungsmittels, vorzüglich eine Lösung von Kupfersulfat. Ein derartiger Versuch wurde auch von mir ausgeführt, und zwar des Vergleiches wegen gleichzeitig mit zwei anderen, die ich hier zusammenstelle.

Versuche **a**, **b** und **c**; zu jedem Versuch wurden 10 g Zinkblech und 20 cc Schwefelsäure (1:4) benutzt, während bei dem Versuch **b** 10 Tropfen einer Kupfervitriollösung und bei dem Versuch **c** 0,002 g Kupferspäne hinzugefügt wurden.

Im Versuch **b** trat augenblicklich eine überaus starke Wasserstoffentwicklung ein, die bei Prüfungen auf Arsenik meinen Erfahrungen nach viel zu stark ist, zumal wenn es gilt, Spuren von Arsenik zu erkennen.

Im Versuch **c** trat die Gas-Entwicklung etwas langsamer ein, doch dann auch zu stark, während die Gas-Entwicklung im Versuch **a** erst nach einiger Zeit sich einstellte, doch schliesslich auch hier zu stark.

Nach 15 Minuten beständiger Einwirkung der Schwefelsäure wurden die 3 Versuche unterbrochen, und zwar durch starke Verdünnung der Säure mit kaltem Wasser. Bei der Einwirkung der Säure auf die Zinkstücke schied sich ein leichtes, schwarzes Pulver ab, das in der Folge durch ein einfaches Schütteln und Schlämmen mit reinem Wasser von den Zinkstücken abgespült werden konnte. Dieses Pulver wurde gesammelt, ausgewaschen und betrug nach dem Trocknen bei 100°

im Versuch **a** : 0,012 g

« « **b** : 0,006 «

« « **c** : 0,006 «

Die rückständigen Zinkstücke wurden ebenfalls getrennt. Die Oberfläche der Zinkstücke aus dem Versuch **b** war gleichmässig schwarz angelaufen, während die Zinkstücke aus den Versuchen **a** und **c** nur an einzelnen Stellen schwarze Flecken zeigten, die noch von anhaftendem Pulver herstammten. Dem Gewichte nach betrug das rückständige Zink

im Versuch **a** : 9,22 g, somit Verlust 0,72 g

« « **b** : 8,40 « « « 1,60 «

« « **c** : 8,20 « « « 1,50 «

Aus diesen Zahlenangaben folgt, dass sich die auflösende Kraft einer Schwefelsäure auf das metallische Zink durch den Zusatz von Kupfervitriollösung oder von metallischem Kupfer verdoppelt.

In den meisten Fällen ist ein Zeitraum von 10 Minuten durchaus hinreichend zur Ausführung eines gerichtlich-chemischen Endversuchs zum Nachweis von Arsenik mit Hilfe des Marsh'schen Apparats, wo es gilt auf einen Arsenikspiegel hin einen bestimmten Ausspruch zu tun.

Zur Vervollständigung des Vorschlags, gewalztes Zinkblech im Marsh'schen Apparat zu verwenden, war es von Interesse, eine vollständige Analyse des Zinkblechs des Handels geben zu können. Zwei verschiedene Sorten von Zinkblech des Handels wurden untersucht und folgende Resultate gefunden:

	Platte I	II
Zink . .	98,04	98,88
Kadmium	0,79	0,09
Blei . .	0,97	0,89
Schwefel .	0,02	} 0,14
Kohle .	0,18	
Phosphor .	Spuren	
	<hr/> 100,00	100,00

Zu diesen analytischen Resultaten ist noch hinzuzufügen, dass nach der Behandlung des Zinks mit Schwefelsäure (1 : 4) bei Zimmertemperatur ein schwarzer Rückstand, der in der Säure unlöslich ist, zurückbleibt, welcher bei der Platte I 1,197 % und bei der Platte II 1,430 % betrug. Dieser Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen und in einem Schälchen sammeln. Die Farbe des Niederschlages ist eine grau-schwarze. Beim Glühen derartiger Niederschläge trat in einzelnen Fällen ein vollständiges Erglühen des Rückstandes ein, der nach dem Erkalten eine mehr oder weniger starke bräunliche Farbe, infolge der Oxydation des im Niederschlage enthaltenen Schwefelbleis, zeigte. Derartige Rückstände wurden mit Salpetersäure behandelt, eingedampft und schliesslich mit Wasser ausgezogen. Aus dem farblosen Filtrat wurde das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt. Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron gemischt und geschmolzen, später mit Wasser behandelt. Es blieben Spuren eines Rückstandes, die sich in Salpetersäure vollständig auflösten. Dieses hebe ich hervor, da sich bei gleicher Prüfung anderer Proben

von Zinkblech nach dem Schmelzen und Auslaugen minimale Rückstände von rotbrauner Farbe zeigten, die an die von Ch. L. Parsons und M. A. Stewart ¹⁾ beschriebenen Rückstände erinnerten.

Tiflis 1907.

Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn.

Von

Adolf Jolles.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium
von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Seit einigen Jahren habe ich dem Auftreten und dem Nachweis von Pentosen im Harn meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und bereits an anderer Stelle darauf hingewiesen ²⁾, dass ich unter etwa 3000 verschiedenen normalen und pathologischen Harnproben, die ich im Laufe von zwei Jahren zu untersuchen Gelegenheit hatte, in vier Fällen Pentosurie mit Sicherheit zu konstatieren vermochte. Die in dieser Richtung gewonnenen Erfahrungen haben mich in der Überzeugung bestärkt, dass die Pentosurie als eine charakteristische Stoffwechselanomalie anzusehen ist. Charakteristisch insofern, als die betreffenden Pentosuriker unabhängig von der Ernährung konstant quantitativ bestimmbare Mengen von Pentosen mit dem Harn ausscheiden. Diese Pentosurie ist wesentlich zu unterscheiden von der sogenannten »physiologischen Pentosurie«, bei der nach reichlichem Genuss pentosehaltiger Nahrungsmittel zuweilen vorübergehend Spuren von Pentosen im Harn auftreten, genau so, wie bei manchen Individuen nach reichlichem Genuss von Weintrauben oder Kirschen minimale Quantitäten von Lävulose nachweisbar sind.

Bezüglich des qualitativen Nachweises der Pentosen im Harn habe ich zwei neue Methoden in Vorschlag gebracht. ³⁾ Wird eine kleine Probe der in üblicher Weise gewonnenen Phenylhydrazin-Verbindung in einem Reagensglase mit zirka 4 cc Vanillin-Salzsäure (1 g Vanillin in 100 cc 10-prozentiger Salzsäure) versetzt und umgeschüttelt, dann entsteht schon in der Kälte eine intensive Rotfärbung. Diese Reaktion dürfte auf der leichteren Zersetzlichkeit des Pentosazons be-

¹⁾ Diese Zeitschrift **44**, 259 (1905).

²⁾ Zentralblatt f. innere Medizin 1905, No. 43.

³⁾ Zentralblatt f. innere Medizin 1905, No. 43.