- 1) eine Flasche mit Lösung I
- 2) eine Flasche mit Lösung II
- 3) Mischgefäß mit 2 Marken zum Abmessen gleicher Raumteile
- 4) Papprolle mit Fließpapierstreifen
- 5) Farbmuster (Papierstreifen in Reagenzglas)
- 6) sechs leere dickwandige Reagenzgläser mit Korken.

Die Gebrauchsanweisung für die „Gasrestprobe“ lautet:

- a) Man füllt das Mischgefäß bis zur Marke 1 mit Lösung I, sodann bis zur Marke 2 mit Lösung II und schüttelt nach Aufsetzen des Glasstopfens durch.
- b) Man befeuchtet durch Eintauchen in das Mischgefäß die unteren Hälften von sechs Fließpapierstreifen mit der Mischung, steckt jeden Streifen in ein besonderes Glasrohr und stopft zu.
- c) Die Prüfung eines durchgasten Raumes auf Blausäure darf nicht sofort nach der Durchlüftung vorgenommen werden, vielmehr müssen die Fenster und Türen des Raumes mindestens 1 Stunde vor der Prüfung geschlossen gewesen sein.

Man betritt mit angelegtem Schutzgerät den auf Blausäure zu prüfenden Raum mit den sechs in Glasrohre eingeschlossenen, nach a) und b) frisch bereiteten feuchten Reagenzpapierstreifen. An einer von Fenster und Türen möglichst entfernten Stelle entnimmt man einen Streifen aus dem Glasrohr und beginnt gleichzeitig langsam von 21 bis 27 zu zählen. Färbt sich während dieser Zeit (7 Sek.) das Reagenzpapier nicht deutlich blau (wie Farbmuster), so besteht an der geprüften Stelle keine Blausäuregefahr mehr. Diese Prüfung ist an verschiedenen möglichst weit auseinanderliegenden Stellen und in verschiedener Höhe über dem Fußboden noch zweimal zu wiederholen. Bei der Prüfung sind besonders die sogenannten Gefahrstellen¹⁰⁾ zu bevorzugen. Zeigt sich an keiner Stelle des Raumes eine Blaufärbung der Reagenzpapierstreifen, so kann der Raum unbedenklich dauernd benutzt werden, andernfalls ist die ganze Prüfung zu wiederholen, nachdem nochmals längere Zeit gelüftet worden ist, und die Fenster und Türen im Anschluß daran mindestens 1 Stunde geschlossen gewesen sind.

Die unvermischten Lösungen I und II sind, wenn sie gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt werden, haltbar. — Das gemischte Reagens ist höchstens 2 Wochen brauchbar. Ein dunkler, flockiger Bodensatz in der Mischung zeigt an, daß sie unbrauchbar geworden ist.

Anhang.

Bemerkungen über die Darstellung gasförmiger Blausäure.

Das einfachste Verfahren, gasförmige Blausäure zu entwickeln, ist die Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Natriumcyanid in offenen Bottichen.¹¹⁾ (Bottichverfahren.) 60grädige Schwefelsäure wird eben vor der Vergasung mit Wasser vermischt, und das Cyanid sofort in die noch heiße Mischung eingetragen. Wenn bei der Vergasung wie gewöhnlich ein Gehalt von 1 Vol.-% HCN (12 g m³) in der Luft verlangt wird, so werden für 100 cbm Raum statt der theoretisch erforderlichen Menge von 2,2 kg NaCN meistens 2,5–2,75 kg zersetzt, um den Verunreinigungen des technischen Cyanids und unvermeidlichen Verlusten Rechnung zu tragen. Für die Zersetzung von 1 kg reinem NaCN ist gerade 1,0 kg H₂SO₄ (100%, ig) oder 1,28 kg (0,75 l) H₂SO₄ von 60° Bé (78 Gew.-% H₂SO₄; d = 1,71) notwendig. Die technischen Vorschriften schwanken zwischen 1,5 und 2,6 kg Säure von 60° Bé. Die Wassermengen werden so angegeben, daß nach der Mischung eine Säure von 30–40 Gew.-% H₂SO₄ entsteht.

Zahlreiche quantitative Versuche, die von uns zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Wirth ausgeführt wurden, ergaben, daß auf 1 kg NaCN nicht mehr als 1,6 kg (0,94 l) 60°iger Säure erfordert werden. Die Schwefelsäure ist mit dem gleichen Gewicht Wasser zu verdünnen. Nimmt man mehr Wasser, so hinterbleibt mehr Blausäure in der Flüssigkeit; nimmt man zu wenig Wasser, so kristallisiert beim Erkalten leicht ein Teil des Sulfats aus. Für die Vergasung von je 100 cbm Raum mit 1 Vol.-% Blausäure ist demnach folgende Vorschrift zweckmäßig:

In 4,4 l Wasser, das womöglich auf 50–60° vorzuwärmen ist, werden 2,6 l H₂SO₄ von 60° Bé gegossen und in die heiße Mischung möglichst bald 2,75 kg NaCN eingeworfen.

„Geschmolzenes“ Cyanid hinterläßt leicht einen Rückstand, besonders wenn die Stücke in Papierumhüllung eingeworfen werden. Empfehlenswerter sind die in den Handel gebrachten etwa 450 g schweren Briketts. Sie werden (ohne Hülle) sehr rasch und vollständig zersetzt. Um ein Überlaufen der stark schäumenden Lösung zu verhindern, sollte nach unseren Erfahrungen die Füllhöhe weniger als ein Viertel der Bottichhöhe betragen. Bei der Reaktion verdampfen erhebliche Wassermengen: bei der Vergasung von drei Räumen mit je 4,5 kg NaCN-Briketts wurden beispielsweise 0,5–0,7 kg verdampft Wasser auf 1 kg zersetztes Cyanid gefunden.

Es sei endlich erwähnt, daß mit Natriumbisulfat gleichgute Gasausbeuten erhalten werden können wie mit Schwefelsäure, wenn

¹⁰⁾ „Tote Winkel, durch Möbel verstellte Ecken, Nischen, Schränke, Lüftungs- und Heizungsschächte, Kachelöfen, poröse Wände, Wandfüllungen, feuchte Ecken usw.“

¹¹⁾ Vgl. z. B. Bail. l. c. und Skramlik, l. c.

auf 1 kg NaCN eine kochend heiße Lösung von 4,8 kg Bisulfat in 9,6 kg Wasser verwendet wird. Unter diesen Bedingungen bleibt auch nach dem Erkalten alles in Lösung.

Die nach der angegebenen Vorschrift erhaltenen Ausbeuten an gasförmiger Blausäure lagen zwischen 80 und 90%.

Greifswald, d. 21. Nov. 1920.

[A. 225.]

Über eine kolorimetrische Arsenbestimmung im Harn und Blut von mit Salvarsan usw. behandelten Patienten.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg, Direktor Prof. Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Prof. Dr. Noll.)

Von Dr. KURT SCHEFFLER.

Die moderne Salvarsan-Therapie und die sich aus ihr ergebenden Fragen über die schädlichen Wirkungen des Arsens auf den menschlichen Körper nehmen in der Fachliteratur der letzten Jahre einen recht breiten Raum ein. Es fehlt auch nicht an geeigneten Vorschlägen und Methoden zur quantitativen Bestimmung des Salvarsans oder des Arsens im Blute oder den Sekreten von mit diesen Präparaten behandelten Patienten.

So sind besonders interessant die Arbeiten von I. Abelin¹⁾, die auf eine Bestimmung des Salvarsans als solches hinausläuft, ferner die von M. Vinograd²⁾, C. R. Sanger und O. F. Black³⁾, welche beide letzten Endes den Marshapparat benutzen, von G. Otto Gaebel⁴⁾, von Bohrisch und Kürschner⁵⁾, sowie A. Heiduschka und Th. Biéchy⁶⁾, die eine jodometrische Methode anwenden, von W. Kosian⁷⁾, der Arsen mit bromsaurem Kali titriert, von Merkuriew⁸⁾, der eine Methode empfiehlt, die auf die Bildung von HgS hinausläuft und die Vergleichung der Intensität eines Farbenfleckens dieser Verbindung auf Papier zum Ziele hat, von Paul Duret⁹⁾, der den im Marshapparat entwickelten Arsenwasserstoff in Silbernitratlösung auffängt und einer Anzahl anderer Autoren, deren Erwähnung an dieser Stelle zu weit führen würde.

Es ist nun nicht meine Absicht, diese Methoden zu kritisieren und ihre Brauchbarkeit nachzuprüfen, sondern es kommt mir heute nur darauf an, eine hier bei uns im Institut auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Noll ausgeführte Methode der Bestimmung kleiner Arsenmengen in physiologischen Flüssigkeiten auf kolorimetrischem Wege zu beschreiben und zur Verwendung zu empfehlen.

Die vorliegende Arbeit wurde bereits vor dem Kriege im hiesigen Institut von Dr. F. Gothe und mir begonnen. Da ich bereits Anfang August 1914, Dr. Gothe im Laufe des Jahres 1915 zum Heeresdienst einberufen wurde, so mußte die Veröffentlichung dieser Arbeit verschoben werden, zumal noch eine Anzahl Nachprüfungen derselben nötig waren. Nach 5jähriger Abwesenheit kehrte ich im November 1919 nach Hamburg zurück und konnte dann erst wieder meine Untersuchungen in diesem Gebiet aufnehmen. Dr. Gothe ist leider seit der Cambräischlacht des Jahres 1917 vermißt, und ich sehe mich daher genötigt, auch seine Untersuchungsergebnisse mit unter meinem Namen zu veröffentlichen.

Die von uns zwecks Festlegung einer schnellen Methode zur Bestimmung von Arsen im Harn, Blut usw. angestellten Versuche haben ergeben, daß die Methode von Bettendorf dazu geeignet ist. Diese beruht bekanntlich darauf, daß das Arsen mit Hilfe von Zinnchlorür aus seinen Verbindungen metallisch abgeschieden wird. Fällt der Arsengehalt einer Lösung unter eine gewisse Grenze, so ermöglicht es die dabei eintretende Braunfärbung verschiedener Intensität, die in den Flüssigkeiten enthaltenen Arsenmengen nach den üblichen kolorimetrischen Methoden zu bestimmen.

Ich möchte an dieser Stelle gleich erwähnen, daß in den nach dieser Methode untersuchten Flüssigkeiten der Arsengehalt auch nach der Marshschen Methode festgestellt wurde, die bekanntlich darauf beruht, daß das Arsen als Spiegel oder Flecken abgeschieden wird. Die Menge des Arsens wird dabei entweder gewichtsanalytisch oder

¹⁾ I. Abelin, Über eine neue Methode, das Salvarsan nachzuweisen. (Vorl. Mitt.) Münch. med. Wochenschr. 1911, 1/1002.

²⁾ Mariam Vinograd, Zur Bestimmung von Arsen in organischen Substanzen. J. Am. Chem. Soc. 36, 1548.

³⁾ C. R. Sanger und O. F. Black, Bestimmung von Arsen im Urin. Z. anorg. Chem. 56, 153.

⁴⁾ G. Otto Gaebel, Das Salvarsan beim gerichtlichen Arsennachweis. Ar. d. Pharmacie 1911 (Bd. 249).

⁵⁾ P. Bohrisch und F. Kürschner, Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in organ. Substanzen mit bes. Berücksichtigung organ. Arsenverbindungen. Pharm. Zentralh. 52, 1365 ff., 1397 ff.

⁶⁾ A. Heiduschka und Th. Biéchy, Bestimmung des Arsens im Harn nach Anwendung von Salvarsan. Apothekerztg. 26, 146.

⁷⁾ Wilhelm Kosian, Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Arsen im Harn. Pharm. Post 48, 321.

⁸⁾ W. A. Merkuriew, Arsennachweis im Harn nach der Anwendung von Salvarsan. Wiener klin. Wochenschr. 25, 588.

⁹⁾ Paul Duret, Nachweis, Bestimmung und Ausscheidung des Arsens im Urin. C. r. Soc. de Biol. 81, 736.

durch Vergleichsspiegel ermittelt. Beide Methoden wichen aber recht häufig ganz bedeutend voneinander ab, was darauf zurückzuführen ist, daß die Spiegel bei gleich großen Arsenmengen oft sehr verschiedenen Flächenraum einnehmen und sich daher zu Vergleichen nicht eignen. Auch die gewichtsanalytische Bestimmung so kleiner Arsenmengen, wie sie bei den in Frage stehenden Untersuchungen vorkommen, be- gegnet größeren Schwierigkeiten, und wir haben daher von der Me- thode nach Marsh in der Folge ganz Abstand genommen.

Als Voraussetzung für die Brauchbarkeit einer kolorimetrischen Methode mußte vor allen Dingen darauf gesehen werden, die be- treffenden Flüssigkeiten in völlig farblosem Zustande zu erhalten, und dies ist uns nach einer Reihe von Versuchen auch restlos gelungen, so daß auch dieser Umstand für eine erfolgreiche Anwendung der Methode nach Bettendorf spricht.

Zur Entfärbung und Aufschließung der organischen Substanzen wurden verwendet: Blutkohle, Kaliumpermanganat und eine Mischung von Bleiessig und Baryumhydroxyd, ohne daß es durch diese Reagen- tien gelungen wäre, genügend klare und farblose Flüssigkeiten zu er- halten, die sich zur Verwendung unserer Bestimmung mit Bettendorfs Reagens eigneten. Endlich schlugen wir den schon von Frenkel- Heiden und E. Navassart¹⁰⁾ vorgeschlagenen Weg der Aufschließung mit Schwefelsäure (1 + 4) ein.

Diese Mischung erwies sich zur völligen farblosen Aufschließung des Harns als durchaus geeignet und wurde von uns in der Folge stets angewendet. Die Methodik dieser Aufschließung, die wir nach einigen Versuchen für unsere Zwecke als die geeignetste feststellten, ist folgende:

100 ccm Harn, bei zu erwartenden größeren Arsenmengen (erste Tage nach der Salvarsanbehandlung!) entsprechend weniger, werden in einer Porzellanschale bis auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft, dann 25 ccm des Säuregemisches zugegeben und weiter bis zur un- gefährten Schwefelsäurekonsistenz eingedickt. Das noch gelbliche Gemisch wird unter Nachspülen mit dreimal etwa 5 ccm Säuregemisch in einen Kjeldahlkolben von 100 ccm übergeführt und auf dem Draht- netz weiter erhitzt. Es findet ein im allgemeinen unerhebliches Stoßen statt, dann wird die Flüssigkeit allmählich tief dunkelbraun bis schwarz. In diesem Zustande läßt man dieselbe etwa 15 Minuten ruhig sieden, dann fügt man zu dem noch kochendheißen Gemisch etwa 2 ccm des Säuregemisches hinzu. Unter starkem Aufschäumen und Ent- wicklung roter nitroser Dämpfe wird die Flüssigkeit alsbald hellgelb und nach kurzer Zeit ganz farblos, was man beschleunigen kann, in- dem man nach einiger Zeit (etwa 5 Minuten) noch einige Tropfen des Säuregemisches hinzufügt. Die Aufschließung ist nun praktisch be- endet. Man kocht nun noch etwa 20 Minuten weiter, bis auch die letzten Spuren Salpetersäure, die event. auf das Zinnchlorür im Bettendorfschen Reagens oxydierend einwirken könnten, verschwunden sind. Eine Probe so aufgeschlossenen Harn-Säuregemisches gab mit Brucin nur eine geringe Gelbfärbung.

Auf die soeben beschriebene Weise erhält man 5—7 ccm einer farblosen, sirupdicken Flüssigkeit. Es gelang nun nicht, auf Zusatz der 3—5fachen Menge von Bettendorfs Reagens direkt zu dieser kon- zentrierten Flüssigkeit das Arsen kolorimetrisch zu bestimmen. Es bildeten sich Niederschläge, welche jedenfalls das fein verteilte redu- zierte Arsen mitrissen, so daß es sich der Beobachtung auf kolori- metrischem Wege entzog. Verdünnt man dagegen die Flüssigkeit mit Wasser auf 25 ccm, fügt nun 75 ccm Bettendorfs Reagens hinzu, kocht die Lösung kurz auf und läßt eine halbe Stunde stehen, so kann man dieselbe im Hahnnerschen Zylinder direkt mit Vergleichsflüssig- keiten einstellen, und es gelang auf diese Art, das Arsen schnell und sicher nachzuweisen.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß wir bei unseren Versuchen die von Winkler¹¹⁾ vorgeschlagene Herstellung von Bettendorfs Reagens in der Weise modifizierten, daß wir zur Lösung des Stanno- chlorids nicht „allerstärkste“ Salzsäure (etwa 39%, spezifisches Gewicht 1,19) verwendeten, sondern eine Säure geringerer Konzentration (etwa 25%, spezifisches Gewicht 1,124). Die Dämpfe der stark rauchenden Säure der hohen Konzentration beeinflussten die Beobachtung der Farbentöne in den zu vergleichenden Flüssigkeiten in höchst störendem Maße, und wir erhielten mit unserem Reagens, wie weiter unten ge- zeigt wird, durchaus einwandfreie Resultate.

Da im übrigen das Bettendorfsche Reagens beim Aufbewahren durch Übergang des Zinnchlorürs in Chlorid unwirksam wird, können wir nach unseren Erfahrungen zu seiner Konservierung das bekannte Einstellen einer Zinnstange in die Flüssigkeit empfehlen. Hierdurch wird das Reagens wieder wirksam; vom abgeschiedenen Zinn filtriert man durch Watte oder Asbest ab.

Hierbei ist zu bemerken, daß Harn ohne Arsenzusatz auf diese Art aufgeschlossen und verdünnt ebenfalls eine Färbung, nämlich einen Stich ins Grüngelbliche gibt. Um diese Färbung möglichst auszu- schalten, stellte ich mir eine sogen. Harnschwefelsäure dar, die ich statt gewöhnlicher Schwefelsäure zur Vergleichsflüssigkeit zugab. Es wurden zu diesem Zweck immer 100 ccm Harn mit 25 ccm Schwefel- salpetersäure wie oben aufgeschlossen und die so erhaltene Flüssig- keit als „Harnschwefelsäure“ gesammelt. Von dieser Harnschwefel-

säure wird zur Vergleichslösung genau dieselbe Menge zugegeben wie die aufgeschlossene Flüssigkeitsmenge des Untersuchungsharnes be- trägt, da andernfalls die Resultate ungenau werden.

Über die Genauigkeitsgrenze der Methode wäre zu bemerken, daß Mengen von 0,05 und 0,04 mg As in 100 ccm Harn (also 0,5 resp. 0,4 mg im Liter) noch quantitativ nachgewiesen werden können, während unterhalb dieser Grenze die Färbung so unbestimmt wird, daß sie sich zum genauen quantitativen Nachweis nicht mehr gut eignet. 0,03 mg As in 100 ccm Harn ist eben noch festzustellen, darunter muß man sich mit einem Identitätsnachweis des Arsens begnügen. Als solcher erwies sich die Gutzeitische Probe als durchaus geeignet. Das aufgeschlossene Harngemisch wird entweder im Aufschließungs- gefäß selbst oder in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit etwa der 5fachen Wassermenge verdünnt und ein Stückchen arsenfreies Zink, von dessen Reinheit man sich durch einen blinden Versuch überzeugen muß, hineingetan. Es setzt eine ziemlich lebhaft Wasser- stoffentwicklung ein. Man verschließt nun, um alle Feuchtigkeit ab- zusperren, das Gefäß lose mit einem Wattestopfen und deckt auf die Öffnung ein Stückchen quantitatives Filtrierpapier, das mit einem Tropfen konzentrierter Silbernitratlösung (2 + 1) befeuchtet wird.

Bei Anwesenheit von Arsen färbt sich die mit der Silberlösung befeuchtete Stelle des Papiers kanariengelb, läßt man nun auf dieselbe einen Tropfen Wasser fallen, so wird der gelbe Fleck schwarz nach den bekannten Gleichungen:

Es ist streng darauf zu achten, daß jede Spur von Feuchtigkeit ferngehalten wird, da man sonst keinen rein kanariengelben Fleck erhält, sondern unbestimmte Mischfarben, die zu Täuschungen Anlaß geben können.

Auf diese Art gelingt es, noch niedrigere Arsenmengen als 0,03 mg in 100 ccm Harn bequem zu identifizieren. Meine Versuche in dieser Richtung mit Mengen von 0,02 resp. 0,01 mg, ja sogar 0,005 mg As in 100 ccm Harn gaben durchaus deutliche einwandfreie Reaktionen nach Gutzeit.

Ein Versuch mit normalem As-freiem Harn gab nach Gutzeit zwar auch noch eine geringe Färbung, die ich aber nicht als kanarien- gelb bezeichnen konnte, und die ganz deutlich von der mit 0,005 mg As zu unterscheiden ist.

In welcher Form das Arsen im Harn vorhanden ist, bleibt hier- bei gleichgültig. Schon Gaebel⁴⁾ sagt, daß Salvarsan durch Salzsäure und Kaliumchlorat völlig mineralisiert wird. Ich bin wohl berechtigt, anzunehmen, daß dies durch das kräftige Säuregemisch Schwefel- salpetersäure (1 + 4) ebenfalls in vollem Maße geschieht und habe bei der Bearbeitung des experimentellen Teiles der vorliegenden Arbeit meistens eine Lösung von arsenigsaurem Natrium als As-Zusatz be- nutzt, während Gothe, der die ersten Versuche gemeinschaftlich mit mir unternahm, sowohl Salvarsan- als auch Arsalylösungen neben Lösungen von arsenigsaurem Natrium als Arsenquelle benutzte und zu- gleich befriedigenden Resultaten gelangte.

Als Beleg hierfür mögen folgende Analysenergebnisse dienen:

I. Zusatz von As in Form von Salvarsan (S) resp. Arsalyl (A).

Zugesetzte Menge As in mg	Wiedergefundene Menge As in mg	Zugesetzte Menge As in mg	Wiedergefundene Menge As in mg
6,0 (A)	6,0	0,45 (A)	0,43
4,5 (S)	4,5	0,20 (A)	0,24
2,1 (S)	2,16	0,15 (A)	0,15
1,5 (A)	1,56	0,10 (A)	0,10
0,75 (S)	0,75	0,05 (A)	0,06

II. Zusatz von As in Form von arsenigsaurem Natrium.

Zugesetzt mg As	Wieder- gefunden	Zugesetzt mg As	Wieder- gefunden	Zugesetzt mg As	Wieder- gefunden
0,90	0,70	0,20	0,20	0,06	0,055
0,80	0,75	0,18	0,11	0,05	0,05
0,75	0,71	0,16	0,15	0,04	0,05
0,60	0,63	0,14	0,10	0,04	0,04
0,50	0,42	0,10	0,09	0,03	0,025
0,50	0,45	0,08	0,075		

Werden Patienten mit Salvarsan, Arsalyl oder einem ähnlichen Arsen- präparat durch Injektion behandelt, so wird nach Beobachtungen von Abelin¹²⁾ das Präparat hauptsächlich durch den Harn wieder aus- geschieden und nur zu einem kleinen Teil durch den Kot. Über den Beginn und die Dauer der Ausscheidung gehen die Meinungen ver- schiedener Autoren, wie Abelin in der soeben zitierten Abhandlung

¹⁰⁾ Frenkel-Heiden und E. Navassart, Über die Elimination des Salvarsans aus dem menschl. Körper. Berl. klin. Wochenschr. 1911, Nr. 30.

¹¹⁾ L. W. Winkler, Über den Nachweis des Arsens mit Bettendorfschem Reagens. Z. angew. Chem. 26, Nr. 19.

¹²⁾ I. Abelin, Beginn und Dauer der Ausscheidung des Salvarsans durch den Urin nach intravenöser Injektion. Münch. med. Wochenschr. 1911, II/1771.

sagt, etwas auseinander; er kommt jedoch zu dem Resultat, daß die Ausscheidung fast unmittelbar (5–10–15 Minuten) nach der Injektion beginnt, am ersten Tage nach der Injektion noch ziemlich bedeutend ist, dann aber allmählich abnimmt und nach längerer oder kürzerer Zeit gänzlich verschwindet. Seine Methode des Nachweises von Salvarsan im Harn als solches gestattet ihm nach seiner Angabe, diese Arsenausscheidung als Salvarsan zeitlich zu verfolgen. Auch unsere Methode erwies sich hierfür als durchaus geeignet, wie wir durch folgende Versuche feststellen konnten:

Name des Patienten	Datum der Behandlung	Nachgewiesene Menge des ausgeschiedenen Arsens in mg je Liter						
			25./7.14	26./7.14	27./7.14	28./7.14	29./7.14	30./7.14
Kl.	25./7.14	0,5 g Ar-salyt	—	20,0	1,6	1,4	1,8	1,2
Ri.	25./7.14	—	—	22,8	1,6	0,9	0,8	0,8
Zl.	24./7.14	132 mg As	fehlt	2,0	1,0	1,5	0,6	1,3

Unsere Methode gestattet, diese Untersuchungen nun beliebig lange fortzusetzen. Versagt schließlich die quantitative Bestimmung mittels der kolorimetrischen Methode, wie gezeigt, bei Mengen unter 0,03 mg, so gibt uns die qualitative Probe nach Gutzeit immerhin noch die Möglichkeit, die geringsten Spuren von Arsen in dem Untersuchungsmaterial zu identifizieren.

Das zur Verwendung kommende Volumen Harn richtet sich also nach dem Tage der Ausscheidung. Da am ersten Tage nach der Injektion die durch Harn ausgeschiedene Arsenmenge ziemlich erheblich ist, so verwendet man hier zweckmäßig nur etwa 10–20 ccm und vergrößert an den folgenden Tagen entsprechend das zur Untersuchung verwendete Volumen bis auf 100 ccm, für die qualitative Probe event. auf 200 resp. 500 ccm.

Endlich möchte ich nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, daß diese Methode voraussichtlich auch auf Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände (Tapeten usw.) und auf Arsenbestimmungen in forensischen Fällen übertragen werden kann. [A. 229.]

Zur Normung von Lufttrockenschränken.

Von Dr. H. GERBER.

Aus der Werkstatt von Dr. Rob. Muencke.

Um einen Körper zu trocknen, führt man ihm entweder durch direktes Erhitzen Wärme zu oder, wo dies nicht angängig ist, bedient man sich der Luft als Vermittlerin. Alle im Laboratorium gebrauchten Trockenschränke sind Lufttrockenschränke, und zwar unterscheidet man solche, bei denen die Luft durch die Flamme erwärmt wird und solche, bei denen Wasser oder andere höher siedende Flüssigkeiten von möglichst konstantem Siedepunkt bis zum Siedepunkt erhitzt werden, und dann ihre Wärme an die Luft im Trockenschrank abgeben. Luft kann je nach ihrer Temperatur eine bestimmte Menge Wasserdampf aufnehmen, und man muß dafür Sorge tragen, daß die gesättigte Luft durch Ventilation abgeführt und durch neue trockene ersetzt wird. In einwandfreier Weise geschieht das in einem Trockensystem, das demjenigen der Großtechnik nachgebildet ist und von Buxton und Bebe besonders zur Trocknung von eiweißhaltigen Körpern im Laboratorium empfohlen wurde. Durch einen elektrischen Ventilator wird Luft, die auf bestimmte Temperatur vorgewärmt worden ist, in ein System horizontaler Kammern geleitet, auf deren Boden sich in flachen Gefäßen die zu trocknende Substanz befindet. Man kann für gewöhnliche Zwecke mit einfacheren Vorrichtungen auskommen, aber man muß dann für ausreichende Ventilation in erster Linie Sorge tragen. Sinngemäß darf man dann nicht etwa verlangen, daß im Innern eines Schrankes in den einzelnen Etagen die gleiche Temperatur herrscht, denn die eintretende vorgewärmte Luft wird einen Teil ihrer Wärme zur Bildung von Wasserdampf abgeben und sich abkühlen. Eine gleichmäßige Temperatur im Innern kann man hingegen von einem Brutapparat für bakteriologische Zwecke verlangen, der wie ein Trockenschrank mit Wasserfüllung gebaut ist, seiner Bestimmung nach aber nicht unter diese Betrachtungen fällt.

Die kleinen einwandigen Kästen erfüllen nur schlecht die an sie zu stellenden Ansprüche. Gegenstände, die sich auf dem unteren Einlageboden befinden, werden überhitzt, und eine Durchlüftung ist nur sehr unvollkommen, besonders wenn die eine der beiden Tuben durch ein Thermometer verschlossen ist. Die Tür müßte einen Schieber für die Luftzirkulation besitzen und die Tuben einen Außendurchmesser von 20 mm haben. Zum Aufhängen des Trockenschrankes müßten immer Ösen vorhanden sein. Die Füße dürften nicht angenietet sein, sondern ein Vierfuß müßte nachträglich zu jedem Kasten passend geliefert werden können. Als Material empfehle ich Aluminium und möchte dabei daran erinnern, daß vor Jahresfrist die Physikalisch-technische Reichsanstalt eine Umfrage, wie sich dieses Material in Laboratorien bewähre, veranstaltet hat; vielleicht dürfte das Resultat inzwischen vorliegen. Von den zehn Größen, in denen diese Kästen angefertigt wurden, genügt eine von 15 cm Höhe, 29 cm Breite, 15 cm Tiefe. Einen Fortschritt in der Konstruktion bedeutet ein Aluminiumkasten

ähnlicher Größe, der im I. Chemischen Institut in Berlin in Gebrauch ist, und ich schlage vor, diese eine Größe beizubehalten. Dieser Kasten hat einen doppelten Boden, und die vorgewärmte Luft durchstreift den Innenraum.

Wesentlich besser sind die Kästen, bei denen die Heizgase an den Seitenwänden und der Rückwand in die Höhe geführt werden und ferner ein Doppelboden zum Vorwärmen der Luft vorhanden ist, die durch kleine Löcher im Boden in den Innenraum eintritt. (Fig. I.) Von den zehn Größen der Kataloge würde ich die mittleren vorschlagen, nämlich: Höhe $\times$ Breite $\times$ Tiefe: 28 $\times$ 18 $\times$ 22, 45 $\times$ 28 $\times$ 28, 40 $\times$ 50 $\times$ 35, und zwar aus Stahlblech mit zwei Ösen zum Aufhängen, mit Brennerhalter und hoch und niedrig zu stellendem Kronenbrenner. An Stelle der üblichen zwei Tuben auf der Oberseite, empfehle ich drei anzubringen,

Fig. I.

Fig. II.

da diese Kästen gern mit Thermoregulator benutzt werden. Die Temperatur zwischen der unteren und oberen Etage einer mittleren Größe differiert um etwa 3–4 Grad. An Stelle eines Lackanstriches, der zwar gut aussieht aber bald abbrennt, empfehle ich das Einreiben mit Graphit und an der Stelle, wo die Flamme den Boden berührt, ein Kupferblech leicht auswechselbar anzubringen. Gut bewährt haben sich und für größere Ausführung allein empfehlenswert sind die Kästen, die in den Katalogen fälschlich als solche mit Regenerativheizung verzeichnet sind. (Fig. II.) Die Heizröhren befinden sich hier in den Seiten- und Rückwänden; die vorgewärmte Luft durchstreift von oben nach unten den Innenraum und wird den Heizkammern zugeführt. Es wird also die obere Etage die heißere sein. Da der Wasserdampf den Kasten nicht durch die Tuben verläßt, sind nur zwei nötig, zumal ein Thermoregulator leider nicht angebracht werden kann; denn die kleinen Heizflämmchen würden, wenn sie als Restflamme funktionieren sollen, verlöschen. Die Außenbekleidung mit Asbest sollte beibehalten werden, da sie den Laboratoriumsraum vor Wärmestrahlung schützt. Ein Vorzug ist es auch, daß die abziehenden Gase sich in einem Rohr vereinigen, das mit dem Schornstein verbunden werden kann. Diese Kästen werden ebenfalls aus Stahlblech hergestellt, und es stehen die größeren auf hohen, fest angestellten Füßen und sind mit zwei Türen versehen. Ich würde empfehlen, keine durchlochenden Bleche als Einlageböden zu verwenden, sondern starkes, gut verzinktes Drahtgewebe, damit die Durchlüftung vollkommen ist.

Folgende drei Größen dürften genügen:

30 $\times$ 25 $\times$ 20, 45 $\times$ 28 $\times$ 28, 45 $\times$ 60 $\times$ 30.

Zu erwärmen sei noch, daß die letzten beiden Modelle außer als Trockenschränke auch für die Sterilisierung von bakteriologischen Geräten durch heiße Luft verwandt werden. Damit ist die Beschreibung der Schränke, bei denen die Luft direkt erhitzt wird, erschöpft, wenn es auch noch zahlreiche andere Konstruktionen mit unwesentlichen Änderungen gibt. Für die Normenblätter empfiehlt es sich, auf alle Einzelheiten genau einzugehen und auch die für den Klempner so wichtigen Durchschnitte zu zeichnen, damit die Herstellung einheitlich ist. [A. 207.]

Berichtigung.

Prof. E. Stiasny ersucht uns unter Bezugnahme auf den Bericht der letzten Hauptversammlung des **Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker** (Ang. Chem. 33, 1, 317 [1920]) darauf hinzuweisen, daß der Vorschlag einer Namensänderung des Vereins (Hinweglassung des Wortes „Internationaler“) nicht von ihm ausgegangen sei und auch nicht seine Zustimmung finde.