

Mitteilung aus dem pharmazentisch-chemischen Institut der
Universität Königsberg.

Zur quantitativen Ausmittelung des Arsens.

II. Mitteilung.

Untersuchung von Blut und Harn.

Von Dr. F. L e h m a n n.

(Eingegangen den 16. X. 1912.)

In einem unlängst von E. R u p p und F. L e h m a n n mitgeteilten Arsen-Ausmittlungsverfahren für physiologisch-chemische Zwecke¹⁾ konnte gezeigt werden, daß durch Permanganat und konzentrierte Schwefelsäure die organische Substanz von Fleischmasse sich in einer Operation so weitgehend zerstören läßt, daß das im Salzsäurestrom abdestillierbare Arsentrichlorid direkt titriert werden kann. Als Blindverbrauch an Jod bis zum Umschlag des Stärke-Indikators sind 0,05 ccm $\frac{n}{10}$ - bzw. 0,5 ccm $\frac{n}{100}$ -Jodlösung als konstanter Wert vom Titrationsbefund in Abzug zu bringen.

Die Ausdehnung des Verfahrens auf Blut und Harn erforderte eine entsprechende Anpassung an das Objekt. Die Eignung der eingeschlagenen Wege wurde an Blindproben kontrolliert, und jene Modifikation weiter verfolgt, bei der als konstanter „innerer Jodverbrauch“ der obige Wert von 0,05 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung wiederkehrte. Es war dies die nachstehend beschriebene.

H a r n: 500 ccm wurden mit 30 ccm offizineller Wasserstoff-superoxydlösung und etwas Hartparaffin, durch welches das lästige Schäumen verhindert wird, nahe bis zur Trockne eingedampft. Der erkaltete Verdampfungsrückstand wurde sodann mit 5 g gepulvertem Kaliumpermanganat gleichmäßig zerrieben und zunächst mit 10 ccm verdünnter, kurz hernach mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure verrührt. Sobald die lebhaft entwickelte Chlorentwicklung vorüber war, fügte man zur Zerstörung superoxydischer Manganreste 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu und erhitzte bis zum Sieden. Nun wurde in einen K j e l d a h l - Kolben umgegossen, mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure nachgespült, nach Zusatz

¹⁾ Dieses Archiv 250, 382.

von 5 g entwässertem Ferrosulfat sowie 50 g Natriumchlorid, wie früher beschrieben, abdestilliert und die vorgelegte Bikarbonat-aufschwemmung 40 : 100 mit Jod titriert.

Sechs so behandelte arsenfreie Harnproben ergaben bis zum deutlichen Umschlag des Stärke-Indikators einen Blindverbrauch von 0,4—0,5 ccm $\frac{n}{100}$ -Jod.

Die Resultate einer gleichen Versuchsreihe mit Zusatz von 1—100 mg As in Form von Arsenigsäure, waren die folgenden:

Angewandt:	Jodverbrauch:	Gefunden:	
1 mg As	2,9—3,2 ccm $\frac{J}{100}$	= 1,0—1,2 mg As	$\left. \begin{array}{l} \text{Je 0,5 ccm } \frac{J}{100} \\ \text{als Blindver-} \\ \text{brauch in Ab-} \\ \text{zug gebracht.} \end{array} \right\}$
2,5 „ „	6,4—6,8 „ „	= 2,4—2,5 „ „	
12,5 „ „	3,1 „ $\frac{J}{10}$	= 11,6 „ „	
100 „ „	24,2 „ „	= 91 „ „	

In derselben Weise wurde eine 0,15 g Salvarsan = 0,047 g As enthaltende Harnprobe von 500 ccm analysiert. Hierbei belief sich der Befund nur auf 0,021 g As = 5,6 ccm $\frac{J}{10}$ = 44,8% der Berechnung. Es war also während des Eindampfprozesses Arsen flüchtig gegangen. Zur oxydativen Bindung desselben wurde daher in einer weiteren Versuchsreihe an Stelle von Wasserstoffsperoxyd ein Zusatz von 2—3 g Kaliumpermanganat vor Abdampfung verwendet. Hiernach belief sich der Titrationsverbrauch auf 12,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 0,045 g Arsen. Angewandt 0,15 g Salvarsan = 0,047 g As.

Blut: 25—50 g Blut wurden im Kjeldahl-Kolben mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dem Erkalten ganz allmählich mit 10 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. 15 Minuten hernach fügte man zur Zerstörung superoxydischer Manganreste 30 ccm Wasserstoffsperoxyd hinzu, ließ erkalten und destillierte nach Zugabe von 7,5 g Ferrosulfat 50 g Natriumchlorid sowie etwas Olivenöl in vorgelegte Bikarbonat-Aufschwemmung ab. Der Oelzusatz behebt in wirksamer Weise die sonst bestehende Gefahr des Ueberschäumens.

Sechs so angestellte Blindproben erforderten bis zum Umschlag des Stärke-Indikators je 0,5 ccm $\frac{n}{100}$ -Jod.

Mit 1—50 mg As in Form von Arsenigsäure versetzte Proben ergaben folgende Resultate:

Angewandt:	Jodverbrauch:	Gefunden:	
1 mg As	2,4— 2,9 ccm $\frac{J}{100}$	= 0,9— 1,0 mg As	$\left. \begin{array}{l} \text{Je 0,5 ccm} \\ \frac{n}{100}\text{-J in Ab-} \\ \text{zug gebracht.} \end{array} \right\}$
2,5 „ „	6,2— 6,3 „ „	= 2,3— 2,4 „ „	
12,5 „ „	29,4—29,6 „ „	= 11—11,1 „ „	
25 „ „	5,9 „ „	= 22 „ „	
50 „ „	12,35 12,5 „ „	= 46—47 „ „	

Eine mit 0,15 g Salvarsan = 0,047 g As versetzte Blutprobe ergab einen Titrationsbefund von 6,7 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 0,025 g As. Fehlbetrag 0,022 g = 46,8%. Die bei Harn beobachtete Flüchtigkeit des Salvarsan-Arsens trat also auch hier wieder in Erscheinung. Sie konnte wie dort durch eine oxydative Vorbehandlung des Materials mit 2 g Kaliumpermanganat behoben werden. Der Titrationsverbrauch belief sich hiernach auf 11,8 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 0,044 g As. Berechnet 0,047 g.

Da die Möglichkeit des Vorhandenseins flüchtiger Arsenverbindungen immer vorliegen kann, wird sich eine Permanganatvorbehandlung stets empfehlen. Es gestaltet sich also der quantitative Arsennachweis in Harn und Blut wie folgt:

Harn.

500 ccm Harn werden mit 2,5 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat kalt verrührt und auf dem Drahtnetz zunächst über großer, gegen Schluß über kleiner Flamme und unter Umrühren fast bis zur Trockne eingedampft. Lästig fallendes Schäumen verhindert man durch eventuellen Zusatz von 0,3—0,5 g Paraffin. Den feuchten Salzurückstand verreibt man gleichmäßig mit 5 g gepulvertem Permanganat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Nach 3—5 Minuten fügt man unter Umrühren 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt so lange unter dem Abzuge stehen, bis die reichliche Gasentwicklung vorüber ist. Nun vermischt man mit 30 ccm offizinellem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und erhitzt zur Verjagung freien Chlors bis zum Sieden. Die heiße Flüssigkeit gießt man in einen Kjeldahl-Kolben um, spült mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach, gibt 5 g entwässertes Ferrosulfat zu und kühlt ab. Sodann versetzt man die Mischung mit 50 g Natriumchlorid und destilliert mit verlängertem Stutzer'schen Kugelaufsatz¹⁾ auf dem Sandbade ab. Als Vorlage dient ein Einliter-Erlenmeyer-Kolben mit 100 ccm Wasser und 40 g Natriumbikarbonat. Sobald letzteres vollständig oder bis auf einen geringen Rest zersetzt ist, unterbricht man die Destillation, alkalisiert nötigenfalls das Destillat nach dem Erkalten mit Natriumbikarbonat, filtriert und titriert mit $\frac{n}{10}$ - bzw. $\frac{n}{100}$ -Jodlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 0,003748 g As bzw. 0,00495 g As₂O₃.

1 „ $\frac{n}{100}$ -Jod = 0,0003748 „ „ 0,000495 „ „

0,05 ccm $\frac{n}{10}$ -J bzw. 0,5 ccm $\frac{n}{100}$ -J sind als Umschlags-Blindverbrauch vom Titrationsergebnis in Abzug zu bringen.

¹⁾ Siehe dieses Archiv 250, 387.

Blut.

25—50 g Blut werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 2,5 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat gleichmäßig vermischt und öfters durchgerüttelt. Nach 10 Minuten gießt man unter ständigem Umschwenken in dünnem Strahle 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, läßt völlig erkalten und versetzt nun nochmals unter beständigem Umschwenken mit 10 g gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen. Tritt hierbei starke Erwärmung auf, so kühlt man unter der Wasserleitung ab, da sonst nutzloses Verpuffen und Entweichen von Sauerstoff stattfindet. Ist alles Permanganat eingetragen, so läßt man häufig schüttelnd eine Viertelstunde lang stehen und versetzt dann mit 30 ccm offizinellem Wasserstoffsuperoxyd. Nach dem Erkalten gibt man 7,5 g wasserfreies Ferrosulfat, 50 g Natriumchlorid, sowie 3—5 g Olivenöl hinzu und verfährt wie bei Harn angegeben weiter.

Ueber vergleichende Quecksilberbestimmungen nach Farup und nach Schumacher-Jung im Harn.

Von Wilhelm Beckers, Chemiker und Apotheker, Aachen.

(Eingegangen den 25. X. 1912.)

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern eingehende Untersuchungen über die Resorption und Elimination des Quecksilbers bei den verschiedenen Quecksilberkuren angestellt und veröffentlicht worden. So haben zusammenhängende Untersuchungen ausgeführt Bürgi, W elander, Nagelschmidt, Kromeyer, ferner Assmy und Rave. Die genannten Autoren haben bei ihren vergleichenden Untersuchungen zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn sich meist der Farup'schen Methode bedient.

In der „Zeitschrift für analytische Chemie“ 1902, Heft 8, hatten nun Schumacher-Jung diese Methode einer abfälligen Kritik unterzogen, indem sie behaupteten, daß bei Anwendung des Farup'schen Verfahrens wegen der dort vor Ausfällung des Quecksilbers unterlassenen vollständigen Zerstörung der organischen Substanz ein beträchtlicher Teil des Quecksilbers nicht mitbestimmt wurde. Weiterhin bezeichneten sie die Methode