

145

Band 264

E

16/24

Heft 1 u. 2

8 pl. 5624

# Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

fortgeführt von A. KOSSEL

und unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben von

**F. Knoop** und **K. Thomas**

Tübingen

Leipzig

---

---

Eine einfache und schnelle Methode zur genauen Bestimmung  
von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen

Von

J. Bodnár, Ödön Szép und Vilmos Cieleszky

*Sonderabdruck aus Band 264, Heft 1 und 2*

---

---



Berlin 1940

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-  
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

## Inhalt

	Seite
<b>Bodnár, J., Ödön Szép und Vilmos Cieleszky.</b> Eine einfache und schnelle Methode zur genauen Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	1
<b>Hagedorn, A., F. Johannessohn, E. Rabald und H. E. Voss.</b> Über Glykoxide der Oestronreihe. Mit 3 Figuren auf Tafel I . . . . .	23
<b>Birkofer, Leonhard, und Rolf Wetzel.</b> Der Gehalt an d-Aminosäureoxydase der Leber und Niere verschiedener Tiere . . . . .	31
<b>Dirscherl, Wilhelm.</b> Über den Gehalt von Xanthomen an Cholesterin und Cholesterinestern und deren Isolierung. 14. Mitteilung über Sexualhormone und verwandte Stoffe (Sterine) . . . . .	34
<b>Dirscherl, Wilhelm, und Helmut Nahm.</b> Nichtfermentative Decarboxylierung der Brenztraubensäure und Acetoinbildung. 9. Mitteilung über Acyloine. . . . .	41
<b>Dirscherl, Wilhelm.</b> Eine einfache Farbreaktion zum Nachweis des im Stutenharn vorkommenden Equols . . . . .	57
<b>Siedel, Walter und Hans Möller.</b> Über Mesobilivioline. I. Mitteilung: Konstitution des Mesobiliviolins, Synthesen des Mesobiliviolins-IX, $\alpha$ und Mesobiliviolins-XIII, $\alpha$ sowie über $\psi$ -Mesobiliviolin und „Oxo“-urobilin. Mit 5 Figuren im Text und Tafel II. . . . .	64

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden zu 6 Heften. Preis des Bandes 13.50 Mark.

Die in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeiten werden, wenn es nicht aus technischen Gründen unmöglich ist, in der Reihenfolge, in welcher sie der Schriftleitung zugehen, aufgenommen. — Kurze Mitteilungen, die raschestens herauskommen sollen und deren Umfang 2—4 Seiten in Petitsatz nicht übersteigt, können einem Heft noch eingefügt werden, wenn sie spätestens 3 Tage vor Redaktionsschluß eintreffen. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Berichte über bereits veröffentlichte Arbeiten werden nicht aufgenommen. — Bemerkungen, die ohne neue Belege lediglich Angaben eines Autors richtigstellen sollen, werden diesem vorgelegt, ehe wir sie aufnehmen. Sie werden in der Regel am Schluß des Heftes und außerhalb der Reihenfolge des Eingangstages mitgeteilt.

Der Unkostenersatz beträgt für den Druckbogen 25 Mark. Für die eingefügten kurzen Mitteilungen wird kein Unkostenersatz gezahlt. Von jeder Arbeit werden dem Verfasser 40 Sonderabdrucke kostenfrei geliefert. Mehrbedarf von höchstens 160 Stück gegen die übliche billige Berechnung der Mehrkosten. Der Bezug von weiteren Sonderdrucken über 200 Stück hinaus ist unerwünscht. — Kosten für nachträgliche Änderungen am fertigen Satz gehen zu Lasten des Verfassers, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen.

Für die Rechtschreibung der Fachausdrücke sind bis auf weiteres die Veröffentlichungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft maßgebend. In zweifelhaften Fällen wird der etymologische und internationale Standpunkt vor dem phonetischen bevorzugt.

Für die Abkürzungen und Belegstellen gelten die von der Vereinigung der medizinischen Fachpresse herausgegebenen Richtlinien. Demnach fallen „Bd.“ und „S.“ fort. (Belegt wird am besten die angezogene Seite.) Namen, die im Text stehen, können im Beleg fehlen, von Vornamen genügt der Anfangsbuchstabe.

### Anschrift für Sendungen:

**Professor Dr. F. Knoop, Tübingen, Physiologisch-chem. Institut, Gmelinstr. 8 oder Professor Dr. K. Thomas, Leipzig C 1, Physiologisch-chem. Institut, Liebigstraße 16.**

## Eine einfache und schnelle Methode zur genauen Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen

Von

J. Bodnár, Ödön Szép und Vilmos Cielešky

Mit 4 Figuren im Text

(Aus dem gerichtlich-chemischen Laboratorium des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Debrecen, Ungarn)

(Der Schriftleitung zugegangen am 29. Januar 1940)

Die überwiegende Mehrzahl der im Schrifttum zur Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen bzw. Arsenspuren angegebenen Methoden beruhen auf der Tatsache, daß das Arsen durch naszierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Im weiteren gliedern sich diese Methoden nach der Art der Bestimmung des im Arsenwasserstoff anwesenden Arsens in 3 Gruppen:

1. Die colorimetrischen Methoden<sup>1)</sup> beruhen auf den Farbenveränderungen, welche durch das Einwirkenlassen des Arsenwasserstoffes auf mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid bzw. -bromid (auch mit Goldchlorid) behandelten Papierstreifen entstehen.

2. Eine Vergleichung des im Marshschen Apparat gebildeten Arsenspiegels mit einer aus bekannten Arsenmengen hergestellten Spiegelskala<sup>2)</sup>.

3. Die titrimetrischen Methoden<sup>3)</sup>, bei welchen das Arsen durch Einleitung des Arsenwasserstoffes in eine Reagenzlösung (Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Jodlösung) und Zurücktitrieren des Reagenzüberschusses oder nach Überführung des Arsenwasserstoffes in Arsenspiegel und durch Titrieren in der Lösung des Spiegels bestimmt wird.

Nach unseren Erfahrungen geben die colorimetrischen Methoden manchmal ganz brauchbare Resultate. Oft kommen aber auch solche Fälle vor, wo die Differenz zwischen den vorgelegten und gefundenen sehr kleinen Arsenmengen 50% oder auch mehr erreichen kann. Daneben ist die Herstellung der zum Vergleich dienenden Papierfarbenskala, wobei man eine Reihe von Versuchen mit bekannten Mengen Arsen ausführen muß, sehr schwerfällig. Dazu kommt noch als großer Nachteil der colorimetrischen Arsenbestimmung, daß die Färbung der Skala sich nicht gut hält, so daß sie immer frisch hergestellt werden muß.

Die Bestimmungen durch Vergleich des Arsenspiegels mit einer Spiegelskala führten auch oft zu unsicheren Resultaten. Das

genaue Einhalten der Versuchsbedingungen (Dimensionen des Arsenrohres, Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes, Kühlungsintensität usw.) welche die relativ quantitative Ausscheidung des Arsenspiegels stark beeinflussen, stoßen auf große Schwierigkeiten.

Eine solche titrimetrische Methode, bei welcher der Arsenwasserstoff durch ein Reagens zersetzt und der Überschuß des Reagens zurückeritriert wird, hat den Nachteil, daß die Reaktion nicht spezifisch genug ist; sie kann außer von Arsenwasserstoff auch durch andere Gasprodukte (besonders Schwefelwasserstoff) hervorgerufen werden. Eine viel sicherere Basis haben jene titrimetrischen Methoden, die auf der Grundlage der klassischen Marshschen Probe beruhen. Die Lösung des Arsenspiegels in einer Reagenzlösung und das Titrieren des Arsens in dieser Spiegelösung kann man als eine Methode betrachten, wo wirklich nur Arsen zur Bestimmung gelangt, natürlich vorausgesetzt, daß der Arsenspiegel ganz frei von Antimon ist. Viele Forscher haben sich mit dem jodometrischen Titrierverfahren des Arsenspiegels beschäftigt. Vor kurzem zeigten aber Gangl und Vázquez Sánchez<sup>4)</sup>, daß sich das Arsen in der Jodlösung nur sehr schwer auflöst, in vielen Fällen war es sogar notwendig, die Jodlösung mehrere Tage lang unter stundenlangem Schütteln auf den Arsenspiegel einwirken zu lassen, und daß diese lange Prozedur auch mit Jodverlusten verbunden ist.

Gangl und Vázquez Sánchez<sup>4)</sup> haben auf Grund der Untersuchungen von Andrews<sup>5)</sup>, Lang<sup>6)</sup> und von Kubina<sup>7)</sup> eine entsprechende Mikromethode zum Titrieren des Arsenspiegels ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß der Arsenspiegel in Jodmonochlorid gelöst und das frei gemachte Jod in stark salzsaurer Lösung unter Zusatz von Kaliumcyanid mit Kaliumjodatlösung bis zum Verschwinden der Jodreaktion titriert wird. Wir haben uns mit diesem Titrierverfahren des Arsenspiegels eingehend beschäftigt<sup>8)</sup>, die Methode brauchbar gefunden und eine Verfeinerung des Titrierens durchgeführt, worüber im Kapitel des Titrierens des Arsenspiegels ausführlich berichtet wird.

Das in der Versuchslösung vorhandene Arsen läßt sich nur dann genau bestimmen, wenn es in seiner ganzen Menge quantitativ zum Arsenwasserstoff bzw. zum Arsenspiegel umgewandelt wird. Es ist das Verdienst von Gangl und Vázquez Sánchez<sup>4)</sup> gezeigt zu haben, daß diese Umwandlung in dem gewöhnlichen Marshschen Apparat nicht quantitativ verläuft. Deshalb haben diese Forscher einen Apparat konstruiert, in welchem erreicht wird: 1. eine quantitative Umwandlung des Arsens zum Arsenwasserstoff

durch Verwendung einer großen Zinkoberfläche (wenig Zinkpulver oder viel granuliertes Zink), 2. eine Abscheidung des ganzen Arsens in einem Arsen-  
spiegel durch Auskochen des absorbierten Arsenwasserstoffes aus der schwefel-  
sauren Lösung und durch Anwendung eines dickwandigen Zersetzungsrohres  
aus Bergkrystall (Quarzrohr) anstatt des gewöhnlichen Arsenrohres.

Das Quarzrohr ist ein sehr wichtiger Bestandteil des Apparates. Jener  
Teil des Quarzrohres, welcher bis zum Glühen erhitzt wird, ist zu einer Spirale  
ausgebildet. Es hat eine innere Weite von 1 mm, die vor der Glühstelle auf  
0,2 mm eingengt ist, um die Gasströmungsgeschwindigkeit zu erhöhen.  
Dadurch wird eine rückläufige Gasbewegung, zugleich ein Rücktransport  
von Arsen und folglich eine Zweiteilung des Arsenspiegels verhindert.

Wir haben nach dem Gangl und Vázquez Sánchezschen  
Verfahren zahlreiche Arsenbestimmungen durchgeführt<sup>8)</sup>, und nach  
unseren Erfahrungen sind die Differenzen zwischen den vorge-  
legten und den gefundenen Arsenmengen (von 5—100  $\gamma$ ) immer  
negativ, sie steigen annähernd mit der Ausgangsmenge des Arsens,  
sie sind aber auch bei 100  $\gamma$  Arsen (mit granuliertem Zink ge-  
arbeitet) höchstens um 6%.

Bei dem Verfahren von Gangl und Vázquez Sánchez  
wird auch Antimon beim Arsen mitbestimmt. Daher ist es frag-  
lich, ob die in Naturprodukten bestimmbaren sehr kleinen Arsen-  
mengen in ihrer ganzen Menge als Arsen betrachtet werden kön-  
nen. Deshalb bemühten wir uns, das Arsen frei vom Antimon zu  
bestimmen. Wir erreichten dieses Ziel auf Grund der qualitativen  
Versuche von Tananaeff und Ponomarjeff<sup>9)</sup> vollständig da-  
durch, daß wir die Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff  
statt durch Zink und Schwefelsäure durch schwammiges Zinn  
und Salzsäure ausführten. Durch diese Mittel wird nämlich das  
Antimon nicht zu Antimonwasserstoff reduziert. Die Arsen-  
bestimmungen mit Zinn und Salzsäure lassen sich ohne Störungen  
und mit ähnlicher Genauigkeit wie mit Zink und Schwefelsäure  
durchführen und als ein weiterer Vorteil kommt noch hinzu, daß  
die Bestimmung mit Zinn und Salzsäure viel weniger Zeit in  
Anspruch nimmt. Aus unseren früheren Versuchen sollen hier  
einige Daten mitgeteilt werden.

Vorgelegtes As $\gamma$	Diff. zwischen den vorge- legten und gef. Arsen- mengen im Mittelwert in %
5	— 1,2
10	— 3,7
20	— 2,3
50	— 4,3
100	— 5,8

Auch in Gegenwart von großen Antimonmengen (15fache des Arsens) ergeben sich dieselben guten Resultate.

Wir haben anfangs die Arsenbestimmungen mit Zinn und Salzsäure in dem Apparat von Gangl und Vázquez Sánchez ausgeführt. Bald zeigte sich aber die Notwendigkeit einer Vereinfachung dieses Apparates, was uns nach vielen Vorversuchen in vollem Maße gelungen ist<sup>10)</sup>. Die einzelnen Bestandteile unserer einfachen Apparatur sind in jedem Laboratorium zu finden mit Ausnahme des Quarzrohres\*), welches der einzige Bestandteil ist, den wir von Gangl und Vázquez Sánchez, aber ohne Schliff, übernommen haben. Das Quarzrohr verteuert jedoch unsere einfache Apparatur überhaupt nicht, weil es wegen seiner langen Brauchbarkeit viel wirtschaftlicher ist als das gewöhnliche Arsenrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Man kann nämlich mit einem einzigen Quarzrohr nach unseren Erfahrungen etwa 100 Arsenbestimmungen ausführen, dagegen geht das Arsenrohr schon nach 2—3 Bestimmungen zugrunde.

Mit unserer einfachen Apparatur läßt sich das Arsen auch in Gegenwart von Antimon ebenso genau bestimmen wie mit dem komplizierteren und kostspieligen Apparat (Kühlung mit fließendem Wasser, leicht zerbrechliche Glasschliffe und Verschmelzungen des Apparates) nach Gangl und Vázquez Sánchez.

Unsere einfache, schnelle, genaue Werte liefernde und auch das Antimon ausschließende Methode wurde bisher nur zur Bestimmung von den in reinen Lösungen vorhandenen sehr kleinen Arsenmengen angewendet<sup>10)</sup>. Daher wurde es jetzt unsere Aufgabe, Arsen auch in biologischen Substanzen so zu bestimmen.

Die Arsenbestimmung in biologischen Substanzen erfordert vorerst eine Zerstörung der organischen Masse bzw. eine Mineralisierung des in der Untersuchungssubstanz vorhandenen Arsens.

Bei forensischen Untersuchungen auf Arsen in Leichenteilen findet die alte Zerstörungsmethode nach Fresenius und Babo durch Kaliumchlorat und Salzsäure eine allgemeine Verwendung. Das in der Zerstörungslösung befindliche Arsen kann nur durch sehr langwierige Operationen<sup>11)</sup> (Ausfällung des Arsens durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, nachher Filtration, Waschen, Auflösen und Oxydation des Niederschlages) in eine solche Form (ganz frei von organischen Verbindungen) gebracht werden, daß man es im Marshschen Apparat einer Reduktion durch Zink und Schwefelsäure unterwerfen kann. Dazu kommt noch jener Umstand, daß die Ausscheidung sehr kleiner Arsenmengen aus der Zerstörungslösung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Nach Versuchen von Gadamer<sup>12)</sup>

\*) Zu beziehen von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

bleiben in 100 ccm nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff bis zu 10  $\gamma$  Arsen in der Lösung. Für diesen Fall empfiehlt er die Zerstörung nach Denigès<sup>13)</sup> oder nach Lockemann<sup>14)</sup> auszuführen, wo man eine Fällung des Arsens umgeht und man eine im Marshschen Apparat direkt prüfbare Lösung erhält. Eine große Schwierigkeit bereitet aber bei der Anwendung der obigen Zerstörungsmethoden ihre große Langwierigkeit.

Unsere Bestimmungsmethode, bei welcher zur Reduktion des Arsens als Reduktionsmittel Zinn in stark salzsaurer Lösung benutzt wird, führte uns auf den Gedanken, das in der Zerstörungslösung anwesende Arsen direkt, also ohne vorherige Ausfällung zu Arsenwasserstoff reduzieren zu lassen. Die ersten orientierenden Versuche in dieser Richtung zeigten, daß eine vorgelegte mit einer biologischen Substanz vermischte Arsenmenge nach Zerstörung der Substanz in der Zerstörungslösung — beim selben Verfahren wie bei reiner Arsenlösung — nicht mit der gewünschten Genauigkeit sich bestimmen läßt. Wir benützten zu Reduktion des in reiner Lösung vorhandenen Arsens 2 g schwammiges Zinn, welche Menge sich immer genügend bewährte. Bei Erhöhung der Menge des Zinns bei der Arsenbestimmung in der Zerstörungslösung stellte sich bald heraus, wie dies aus der Tab. I ersichtlich ist, daß das vorgelegte Arsen erst mit einer viel größeren Zinnmenge, und zwar durch 20 g mit einem Fehlbetrag von  $-2,1\%$  — also mit einer Genauigkeit wie in reiner Arsenlösung — bestimmbar ist.

Tabelle I

Arsenbestimmungen\*) in Zerstörungslösung (20 ccm) von je 10 g Niere mit verschiedenen Zinnmengen

Schwammiges Zinn g	Vorgelegt Arsen $\gamma$	Gefunden Arsen $\gamma$	Differenz im Mittel	
			$\gamma$	%
5	20	16,80	-3,37	-16,8
5	20	16,46		
10	20	17,50	-2,79	-13,95
10	20	16,92		
15	20	18,12	-1,56	- 7,8
15	20	18,76		
20	20	19,60	-0,42	- 2,10
20	20	19,56		
25	20	19,52	-0,45	- 2,25
25	20	19,58		

\*) Hier wurde das Titrieren nach Gangl und Vázquez Sánchez mit in  $\frac{1}{100}$  ccm geteilter Bürette durchgeführt.

Auch bei kleineren Arsenmengen als 20  $\gamma$  ist die Anwendung von 20 g Zinn erforderlich. Diese Zinnmenge verteuert unsere Methode nicht, nachdem nur 2—3 g davon bei einer Bestimmung zur Reduktion verbraucht wird, und das zurückgebliebene Zinn nach entsprechendem Reinigen (vgl. später) weiter verwendet werden kann.

Eine genaue Beschreibung unserer Methode zur Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen — und zwar von 5  $\gamma$  abwärts — in biologischen Substanzen mit Beleganalysen und mit Rücksicht auf alle wichtigen Einzelheiten geben wir im folgenden.

### 1. Zerstörung der Untersuchungssubstanz

#### Erforderliche Reagenzlösungen

Rauchende Salzsäure: Acidum hydrochloricum 1,19 pro usu forensi „Kahlbaum“, oder Salzsäure 1,19 für forensische Zwecke „Riedel“.

Verdünnte Salzsäure: 1 Teil rauchende Salzsäure wird mit 2 Teilen destilliertem Wasser\*) verdünnt.

Natriumchloratlösung: 50 g Natrium chloricum puriss. cryst. „Merck“ werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst.

Das auf Arsengehalt zu untersuchende Organ wird mittels Schere oder in der Latapie-Mühle zerkleinert. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, daß der frische Organbrei, welcher während der Zerkleinerung mit Metallteilen in Berührung kommt, kein Arsen aufnimmt. Zur Bestimmung werden je nach dem Arsengehalte des frischen Organbreies einige Gramme (höchstens 15 g) hiervon benützt. Es kann ganz ruhig eine so kleine Menge des Organbreies genommen werden, daß die Menge des zur Bestimmung gelangenden Arsens nur einige Gamma, sogar Zehntelgamma ausmacht, nachdem laut unseren Versuchen (vgl. Titrieren des Arsenspiegels) Arsenmengen von 5  $\gamma$  abwärts bis zu einigen Zehntelgamma noch sehr genau titriert werden können. Auf gleiche Weise wird zur Arsenbestimmung die Menge der getrockneten Organe (Organpulver), von Harn, und von anderen Körperflüssigkeiten bemessen (höchstens 3 g Organ- oder Körperflüssigkeitstrockensubstanz und etwa 7 g Harntrockensubstanz).

Die Untersuchungssubstanz wird in einen 100 ccm fassenden weithalsigen Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas eingewogen,

\*) Als destilliertes Wasser wird bei allen Operationen der Arsenbestimmung ein mit dem selbsttätigen Wasserdestillationsapparat nach Stadler von Schott und Genossen in Jena unter Zugabe von Kaliumpermanganat hergestelltes destilliertes Wasser verwendet.



welcher mit dem in Fig. 2 dargestellten Reduktionskolben identisch ist. Dadurch wird die Zerstörung der Untersuchungssubstanz und die Reduktion des Arsens in demselben Gefäß durchgeführt, was vom Standpunkte der Einfachheit der Methode nicht ohne Bedeutung ist. Flüssige Substanzen (Harn, Blut usw.) werden vorher in einer Glasschale im Wasserbad eingedunstet und der Rückstand mit ungefähr 5 ccm verdünnter Salzsäure in den Erlenmeyer-Kolben quantitativ übergeführt. Eine trockene Untersuchungssubstanz wird mit etwas Wasser zum Breie vermischt.

Die Zerstörung der organischen Substanz nach Fresenius und Babo wurde im Laufe der Zeit von mehreren Forschern modifiziert<sup>15)</sup>. Diese Modifikationen haben den Zweck, einerseits die Anhäufung der Kalisalze zu vermeiden; andererseits den Prozeß zu beschleunigen und eine weitergehende Zerstörung zu erreichen. Um ein schnelles und für unsere direkten Arsenbestimmungen in der Zerstörungslösung geeignetes Zerstörungsverfahren zu finden, haben wir viele Versuche gemacht. Nach unseren Versuchen führt die Zerstörungsmethode von Fresenius und Babo am einfachsten, schnellsten und den Anforderungen am entsprechendsten auf folgender Weise ausgeführt zum Ziele [statt Kaliumchlorat wurde das im Wasser viel besser lösliche Natriumchlorat verwendet<sup>16)</sup>]. Die im folgenden angegebenen Reagenzmengen genügen zur Zerstörung von 10—15 g Organbrei, oder von 2—3 g der trockenen biologischen Substanzen.

Es wird zu der in den weithalsigen Erlenmeyer-Kolben eingewogenen Untersuchungssubstanz 1 ccm Natriumchloratlösung zugefügt, mit Glasstab gerührt und der Kolben mit einem grauen Gummistöpsel verschlossen, welcher auf die in Fig. 1 dargestellte Weise mit zwei Trichtern und mit einem Glasrohre versehen ist.

In den einen Trichter wird 4 ccm rauchende Salzsäure gegossen und der Kolben ins Wasserbad gestellt. Nach einigen Minuten wird unter ständigem Schütteln durch den Trichter in den Kolben zuerst 1 ccm Salzsäure fließen und dann 2 ccm tröpfeln gelassen. Die zerstörende Wirkung des entstehenden Chlors wird durch wiederholtes Schütteln des Kolbens gefördert. Wenn der Inhalt des Kolbens stark zu schäumen beginnt, wird er vom Wasserbade auf kurze Zeit heruntergenommen. Etwa 15—20 Min. nach Beginn der Chlorentwicklung wird in den anderen noch

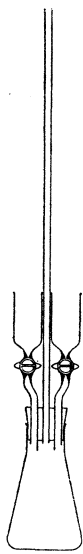


Fig. 1

leeren Trichter 1 ccm Natriumchloratlösung gegossen und mit der im ersten Trichter zurückgebliebenen 1 ccm rauchenden Salzsäure parallel derart in den Kolben zugetröpfelt, daß die Natriumchloratlösung rascher in den Kolben gelangen soll. Der Kolben wird dann noch einige Minuten lang bis zur nötigen Zerstörung der Substanz im Wasserbade gelassen. Nachher wird der Gummistöpsel aus dem Kolben gezogen, mit wenig verdünnter Salzsäure in dem Kolben gewaschen; die evtl. noch zusammenhängenden bzw. nicht völlig zerstörten Brocken der Substanz werden mit einem Glasstabe zerdrückt, und der Inhalt des Kolbens wird bis zur Befreiung von Chlor erwärmt. Auf Chlorfreiheit wird mit Jodkalistärkepapier geprüft. Die weingelbe Lösung der zerstörten Substanz samt dem Unlöslichen kann nach Abkühlen direkt zur Arsenbestimmung benützt werden.

Das ganze Zerstörungsverfahren, auch die Entfernungszeit des Chlors inbegriffen, nimmt höchstens 50 Minuten in Anspruch.

## 2. Reduktion und Überführung des Arsens zum Arsenspiegel

### Erforderliche Reagentien

Rauchende und verdünnte Salzsäure: Wie vorher (S. 6).

Gereinigter und trockener Wasserstoffstrom: Im Kippschen Apparat aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, durch Kaliumpermanganatlösung und konz. Schwefelsäure geleitet.

Schwammiges Zinn: Es wird in der Kälte Zinnchlorür (*Stannum chloratum cryst. pro analysi* „Merck“ oder „Kahlbaum“) in rauchender Salzsäure gelöst. Zur Ausscheidung des Zinns werden in die mit Wasser verdünnte Zinnchlorürlösung Zink- (*Zincum metallic. chem. pur. in bacill.* 4 mm pro usu forensi „Kahlbaum“) oder Aluminiumstangen bzw. -draht (aus dem Handel) von 2—4 mm Durchmesser gestellt. Beim Zink wird die Zinnchlorürlösung mit der etwa 2fachen, beim Aluminium etwa 4fachen Wassermenge verdünnt. Das Zinn scheidet sich auf den Stangen unter Wasserstoffentwicklung rasch schwammig aus und wird nach Beendigung der Ausscheidung von den Stangen entfernt und mit destilliertem Wasser gut gewaschen. Dieses Zinn ist aber noch nicht genügend arsenfrei, um es bei der Bestimmung von Arsenmengen unter 5  $\gamma$  verwenden zu können. Zur weiteren Reinigung des Zinns vom Arsen wird es 1—2 Stunden lang mit Salzsäure (1 Teil rauchende Salzsäure und 1 Teil Wasser) gekocht. Dadurch werden die anwesenden Arsenspuren zu Arsenwasserstoff reduziert, der aus der Lösung entweicht. Nachher wird die salzsaure Stannochloridlösung von dem schwammigen Zinn abgegossen und das Zinn mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen; die abfiltrierte Lösung wird zur weiteren Darstellung von schwammigem Zinn benützt. Das gewaschene Zinn wird in eine Porzellanschale ausgebreitet, durch gelindes Erhitzen vom Wasser befreit und in

einer gut schließenden Pulverflasche aufbewahrt. Über die Arsenfreiheit des so bereiteten schwammigen Zinns wird später unter den Beleganalysen berichtet.

Was die Verwendung der nach Beendigung der Reduktion zurückgebliebenen Zinnmengen betrifft, so werden die Zinnreste nach den einzelnen Reduktionen gesammelt, zum Regenerieren derselben mit gewöhnlichem destilliertem Wasser mehrmals ausgekocht und darauf mit Salzsäure usw. wie beim Herstellen des schwammigen Zinns behandelt.

In unseren früheren Versuchen<sup>8,10)</sup> mit reinen Arsenlösungen wurde immer das 3 wertige Arsen reduziert. Das in der Zerstörungslösung anwesende Arsen ist aber 5 wertig. Nach unseren Erfahrungen wird das 3 wertige Arsen durch Zinn und Salzsäure schon in der Kälte, dagegen das 5 wertige nur bei Siedehitze reduziert. Daraus folgt, daß bei der Bestimmung des 3 wertigen Arsens, die As<sup>III</sup> enthaltende salzsaure Versuchslösung nur nach Austreiben der Luft aus der Apparatur mittels Wasserstoff, in den mit Zinn beschickten Reduktionskolben durch einen in die Apparatur eingebauten Hahntrichter gebracht werden darf. Dieses nachträgliche Hinzufügen der arsenhaltigen Versuchslösung fällt im Falle des 5 wertigen Arsens ganz weg, man kann zur Zerstörungslösung das Zinn zusetzen und nachher die Luft bei Zimmertemperatur durch Wasserstoff aus der Apparatur austreiben. Dies besitzt den großen Vorteil, daß sich Zerstörung und Reduktion in demselben Kolben ausführen lassen und unsere einfache Apparatur durch Weglassen des Hahntrichters noch einfacher wird. Sie ist aber auch zur Bestimmung des 3 wertigen Arsens brauchbar, wenn es vorher in die 5 wertige Form übergeführt bzw. oxydiert wird.

Unsere zur Reduktion des Arsens und Überführung desselben in Spiegelform dienende Apparatur ist in Fig. 2 dargestellt.

Den die Zerstörungsflüssigkeit enthaltenden weithalsigen Erlenmeyer-Kolben schließt ein grauer Gummistöpsel ab, welcher mit zwei Bohrungen versehen ist. In die eine Bohrung kommt ein rechtwinklig gebogenes Rohr, mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 mm, das zum Einleiten des Wasserstoffgases dient. Die andere Bohrung nimmt den Kühler auf, der aus einer 10 ccm-Pipette hergestellt wird. Der obere rechtwinklig gebogene Rohrteil der Pipette kommt in die Bohrung des Gummistöpsels, von dem unteren Rohrteil wird so viel abgeschnitten, daß ein etwa 7 cm langes Stück zurückbleibt. Der bauchige Teil des Kühlers wird mit einem Wollfaden 4—5 fach umwickelt und das freie Ende des Fadens in ein Becherglas eingeführt. Während der Aus-

führung der Bestimmung wird auf den umwickelten Faden aus einem Tropftrichter etwa 400 ccm kaltes Wasser getropft. Das Ende des Kühlers ist mit dem von *a* bis *b* reichenden Quarzrohr durch ein Stück Gummischlauch verbunden. Über das Quarzrohr, welches der einzige von Gangl und Vázquez Sánchez übernommene Bestandteil unserer Apparatur ist, wurde schon früher berichtet. Jene Stelle des Quarzrohres, an der sich der Arsenspiegel ablagert (in Fig. 2 mit *As* bezeichnet), wird auf ähnliche Weise wie der Kühler abgekühlt; hier kommt man mit ungefähr 100 ccm Kühlwasser aus. An das Ende des Quarzrohres schließt sich mittels Gummischlauch ein Glasrohr mit einer inneren

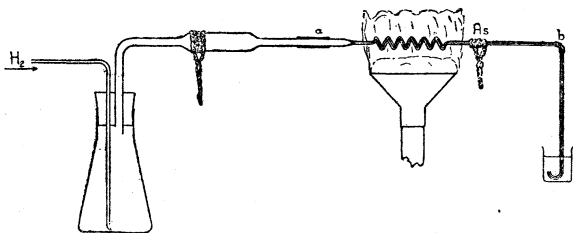


Fig. 2

Weite von 1 mm an. Dieses ins Wasser getauchte Glasrohr dient als Blasenzähler.

Zum Aufstellen der Apparatur dienen zwei Bunsen-Stativ. Das erste Stativ trägt einen Eisenring für ein Asbestdrahtnetz, eine Klemme zum Fassen des Reduktionskolbens und eine zweite für den etwa 500 ccm fassenden, das Kühlwasser enthaltenden Tropftrichter. Das zweite Stativ trägt vier Klemmen: eine zum Fassen des Blasenzählergefäßes, eine zur Befestigung des Schnittbrenners, in die dritte Klemme wird eine senkrecht stehende Asbestplatte befestigt, die das Quarzrohr zwischen der Flamme und der gekühlten Stelle stützt, die vierte ist für den etwa 150 ccm fassenden Tropftrichter, welcher das Kühlwasser für die Arsenablagerungsstelle enthält.

Zur Reduktion wird in den Erlenmeyer-Kolben zur Zerstörungsflüssigkeit 20 g schwammiges Zinn, dann 6,5 ccm rauchende Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt und so viel destilliertes Wasser zugefügt, daß die Flüssigkeit das Zinn eben bedeckt. Nachher wird der Kolben mit dem montierten Gummistöpsel zugestopft, das Tröpfeln des Wassers auf den Wollfaden des Kühlers begonnen und in lebhaftem, aber nicht zu schnellem Strom Wasserstoff durch den Kolben geleitet. Etwa nach 10 Minuten wird an das Ende des Kühlers das Quarzrohr angeschlossen und unter fortdauernder Durchleitung des Wasserstoffes etwa nach 2 bis 3 Minuten das Erhitzen des Quarzrohres mit einer 8 cm langen

und 3—4 cm hohen Flamme eines Schnittbrenners an der in der Fig. 2 genau sichtbaren Stelle begonnen. Das in den auf die Spirale folgenden Teilen des Quarzrohres evtl. sich ablagernde Wasser wird mit einer kleinen Flamme verdampft, nachher wird die Kühlung des Quarzrohres an der Stelle der Ablagerung des Arsenspiegels begonnen und das Blasenzählrohr mit dem Quarzrohr verbunden. Jetzt wird der Wasserstoffstrom eingestellt und gleich darauf die Erwärmung des Kolbens begonnen. Um Gleichmäßigkeit des Erhitzens zu erreichen, wird unter den Kolben in einer Entfernung von etwa 1—2 cm auf den Eisenring das Asbestdrahtnetz gestellt und dieses erhitzt. Das Erhitzen wird mit kleiner Flamme begonnen und dann derart geregelt, daß eine bestimmte Gasgeschwindigkeit, bei welcher man die Gasblasen noch zählen kann, aufrecht erhalten wird. Bei Steigerung des Erhitzens wird auch das Kühlwasser entsprechend schneller zugeköpft. Nach etwa 30—40 Minuten (gerechnet von Anfang des Kolbenerhitzens) beginnt die Lösung zu sieden und, wenn die Gasentwicklung nachzulassen beginnt, wird sie durch Zuleiten von Wasserstoff entsprechend verstärkt. Nach 10 Minuten langem Einleiten von Wasserstoff werden die beiden Brenner abgestellt und wird das Quarzrohr im Wasserstoffstrom abgekühlt. Damit ist die Reduktion des Arsens und die Überführung des Arsenwasserstoffes zum Arsenspiegel beendet.

Die Reduktion des Arsens und die Spiegelbildung nimmt höchstens 90 Minuten in Anspruch.

Die gebildete ganze Arsenspiegelmenge wird nur an der abgekühlten Stelle des Quarzrohres, meist in Form eines je nach der Größe der Arsenmenge schmalen oder breiten spiegeln Ringes, abgelagert. Der Arsenring ist gegen die Glühseite scharf abgegrenzt und in der entgegengesetzten Richtung verschwommen. Es kommt auch vor, daß nicht ein Ring, sondern hart nebeneinander mehrere Arsenringe sichtbar werden und bei sehr kleiner Arsenmenge das Arsen sich in schwarzen oder braunen Flecken ablagert.

Es kann während der Spiegelbildung vorkommen, daß sich im Quarzrohr Wasser und Kohle ablagert. Die Kohle stammt aus dem in der Zerstörungslösung noch vorhandenen organischen Stoffe, die durch Zinn und Salzsäure zu flüchtigen Verbindungen reduziert, vom Wasserstoff mitgerissen werden und in dem erhitzten Quarzrohr durch Kohleausscheidung eine Zersetzung erleiden. Das Wasser schlägt sich immer hinter dem Arsenspiegel

etwa  $\frac{1}{2}$  cm weit davon nieder und stört überhaupt nicht. Eine Kohleausscheidung kommt nur dann vor, wenn das Erhitzen nicht stark genug ist, die Kohle lagert sich immer nur im erhitzten Teil des Quarzrohres ab und stört die Ablagerung des Arsenspiegels wie das Titrieren desselben (die Kohle wird durch Jodmonochlorid nicht angegriffen) überhaupt nicht.

### 3. Titrieren des Arsenspiegels

#### Erforderliche Reagenzlösungen

Verdünnte Salzsäure: Wie vorher (S. 6).

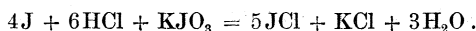
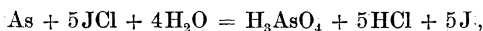
Jodmonochloridlösung (teilweise nach Gangl und Vázquez Sánchez): 1,56 g Kaliumjodid pro analysi und 1 g Kaliumjodat pro analysi werden in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung wird zu etwa 50 ccm einer konz. Salzsäure pro analysi gegossen. Die gelbe Farbe der Lösung stammt vom Jodmonochlorid selbst und von dem etwa ausgeschiedenen Jod. Zwecks Entfernung des Jods werden zur Lösung einige Tropfen Tetrachlorkohlenstoff und verdünnte Kaliumjodatlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die Tetrachlorkohlenstofftropfen bei kräftigem Schütteln sich eben noch nicht entfärben. Die fertige Jodmonochloridlösung wird in einer Reagenzflasche vor Licht und Wärme geschützt aufbewahrt.

Tetrachlorkohlenstoff: Chemisch reines Präparat.

Kaliumcyanidlösung: 1 g Kaliumcyanid pro analysi wird in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst und in einem braunen Glasstopfenglas aufbewahrt.

Kaliumjodatlösung: 0,2140 g Kaliumjodat pro analysi „Merck“ werden in 1 Liter Wasser gelöst. Diese Lösung hat eine molare Konzentration von 0,001.

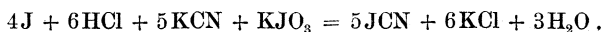
Das Auflösen des Arsenspiegels in der Jodmonochloridlösung und das Titrieren des frei gemachten Jods in stark salzsaurer Lösung mit Kaliumjodat finden nach folgenden Reaktionsgleichungen statt:



Aus diesen Gleichungen folgt:

$$\text{KJO}_3 = 4\text{J} \quad \text{und} \quad 5\text{J} = \text{As}; \quad \text{KJO}_3 = \frac{4\text{As}}{5} = \frac{4 \times 74,91}{5} = 59,928 \text{ g As.}$$

Es entspricht also 1 ccm 0,001 molarer Kaliumjodat<sup>jod</sup>lösung rund 60  $\gamma$  Arsen. Durch Zusatz von Kaliumcyanid wird das frei werdende Jod quantitativ in das farblose Jodecyan übergeführt, sonst würde die gelbe Eigenfarbe des Jodmonochlorids die Erkennung des Endumschlages des Titrierens stören:



Das Verschwinden der Jodfarbe des Tetrachlorkohlenstoffes zeigt die Beendigung des Titrierens.

Aus der Darstellungsweise unserer Jodmonochloridlösung folgt, daß eine sehr geringe Jodspur darin zurückbleibt. Diese Tatsache ist beim Titrieren sehr kleiner Arsenmengen ebenfalls sehr wichtig. Man darf nämlich mit einer Jodmonochloridlösung, welche mit Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt keine Jodreaktion gibt, nicht arbeiten, da schon ein sehr geringer Überschuß des Jodats besonders beim Titrieren von Arsenmengen unter  $5 \gamma$  einen bedeutenden Fehler verursachen kann. Die in der Jodmonochloridlösung anwesende Jodspur wird beim Titrieren des Arsenspiegels durch ein Blindtitrieren mit  $0,001 \text{ m-Kaliumjodat}$ lösung (ganz genau wie beim Arsenspiegeltitrieren) berücksichtigt. Dieses Blindtitrieren muß unmittelbar vor oder nach dem Titrieren des Arsenspiegels durchgeführt werden, da sich beim Aufbewahren der Jodmonochloridlösung manchmal geringe Jodspuren ausscheiden.

In jüngster Zeit haben Diemair und Fox<sup>17)</sup> sich mit dem Titrieren des im Jodmonochlorid gelösten Arsenspiegel bei Mengen von über  $5 \gamma$  beschäftigt. Sie bringen den Arsenspiegel mit einem austitrierten Jodmonochlorid in Lösung, weil ein Blindtitrieren der Jodmonochloridlösung „eine Unsicherheit in das Verfahren“ bringt. Unsere Versuchsergebnisse stimmen mit dieser Feststellung ganz und gar nicht, und wir werden über diese Frage an anderer Stelle ausführlich berichten.

Zum Titrieren wurde von Gangl und Vázquez Sánchez eine in  $1/100 \text{ ccm}$  geteilte Mikrobürette verwendet, mit welcher sie eine Genauigkeit von  $\pm 0,5 \gamma$  Arsen erreichen konnten. Diese Titrierungsgenauigkeit genügt aber zur Bestimmung von Arsenmengen von  $5 \gamma$  abwärts nicht mehr. Unser Bestreben, eine Verfeinerung des Arsentitierens durch Verdünnung der  $0,001 \text{ m-Kaliumjodat}$ maßlösung zu erreichen, führte nicht zum Ziele.

Die in Fig. 3 dargestellte einfache hahnlose Mikrobürette erfüllte dagegen die daran geknüpften Erwartungen, da sie eine Titriergenauigkeit von  $\pm 0,0012 \text{ ccm} = \pm 0,07 \gamma$  Arsen erreichen läßt. Sie besteht aus einer in  $1/1000 \text{ ccm}$  geteilten  $1/10 \text{ ccm}$  fassenden Pipette, welche mit einem im Halbkreis gebogenen Vakuumgummischlauch verbunden ist, diese beiden werden in einem gewöhnlichen auf einem Stativ montierten Doppelbüretten-träger befestigt und das Ende des Schlauches mit einem Glasstäbchen verschlossen. Der Gummischlauch trägt 2 Hofmannsche Quetschhähne, deren Platten nicht direkt, sondern durch zwei schmale, etwa  $1 \text{ cm}$  breite und  $5\text{--}6 \text{ cm}$  lange Stahlblech-

stücke mit dem Gummischlauch in Berührung stehen, wie dies aus der Fig. 3 klar hervorgeht. Das Aufsaugen der Kaliumjodatlösung in die Bürette geschieht in folgender Weise: die beiden Quetschhähne werden verschlossen, das Ende der Bürette wird in die Maßlösung eingetaucht, der obere Quetschhahn wird geöffnet, worauf die Lösung sich in die Bürette aufsaugt und die Lösung wird bis etwas oberhalb der Nullmarke hereingelassen. Wenn die Lösung durch das Öffnen des oberen Quetschhahnes nicht hoch genug in die Bürette steigt, so wird nötigenfalls auch der untere Quetschhahn geöffnet. Nachher wird das Ende der

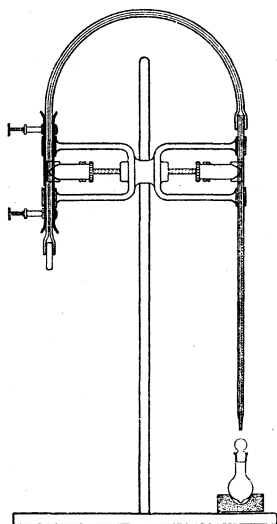


Fig. 3

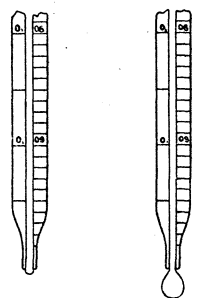


Fig. 4

Bürette aus der Maßlösung herausgehoben, dasselbe mit Filtrierpapier ohne Berührung der Bürettenöffnung abgewischt und die Bürette durch Schrauben des unteren Quetschhahnes auf die Nullmarke eingestellt. Das Hinauslassen der Lösung aus der Bürette beim Einstellen oder beim Titrieren geschieht derart, daß zuerst durch Einschrauben des unteren, und wenn dies schon zu schwer geht, durch Einschrauben des oberen Quetschhahnes die gewünschte Menge Maßlösung ausgepreßt wird.

Der aus der Bürette hinausgelassene und herabfallende Tropfen hat ein Volumen von etwa 0,035 ccm; wenn man weniger Lösung, gar nur 0,001 ccm herauspreßt, so bleibt sie am Ende der Bürette



hängen (vgl. Fig. 4) und wird beim Einstellen der Bürette durch Berührung mit einer glatten Glasfläche (Glasstab) beim Titrieren auf der später bekannt zu gebenden Weise entfernt.

Das Titrieren des im Quarzrohr anwesenden Arsenspiegels wird auf folgende Weise durchgeführt. Das Ende des von der Apparatur getrennten Quarzrohres wird mit einem mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Filtrierpapier abgewischt, und auf das andere breitere Ende des Rohres wird ein kleines, durch ein Glasstäbchen verstopftes Gummischlauchstück aufgezogen. In das 5 ccm fassende Titrierkölbchen nach Gangl und Vázquez Sánchez (Fig. 3) werden 0,2 ccm Jodmonochloridlösung eingemessen, das freie Ende des Quarzrohres wird in das Kölbchen gestellt und durch mehrmaliges Aufsaugen der Jodmonochloridlösung in das Quarzrohr mit Hilfe des Gummischlauches der Arsenspiegel in Lösung gebracht. Nachher wird der Gummischlauch entfernt und das Innere des Quarzrohres mit 0,06 ccm einer durch eine feine Pipette eingelassenen Jodmonochloridlösung und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure durchgewaschen und die im Quarzrohr zurückgebliebene Waschlösung mit Hilfe des wieder aufgesetzten Gummischlauches ausgepreßt. Das in das Titrierkölbchen hereinlangende Ende des Quarzrohres wird nach Herausnahme auch mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gewaschen, die Waschflüssigkeit in das Kölbchen gelassen und das gut zugestopfte Kölbchen geschüttelt. Nachher wird 0,3 ccm Kaliumcyanidlösung in das Kölbchen gelassen und wieder geschüttelt, dann werden 3—4 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff zugefügt, anfangs schwach, nach Herausnehmen und Einsetzen des Stöpsels stark geschüttelt und 15 Minuten lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Jod wird durch 0,001 m-Kaliumjodatlösung mit Hilfe unserer bereits bekanntgegebenen Mikrobürette unter Schütteln des Kolbeninhaltes bis zur Entfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs titriert. Die am Ende der Bürette haften gebliebene Maßlösung wird durch Berührung derselben mit dem inneren glatten und nicht geschliffenen Rand des Titrierkölbchens abgenommen, von wo sie dann durch die am Stöpsels haftende Flüssigkeit durch Herausnehmen und Einsetzen des Stöpsels und darauffolgendes Schütteln leicht in das Kölbchen übergeführt werden kann. Es ist empfehlenswert das Titrieren besonders bei einigen Zehntelgamma Arsen bei Tageslicht durchzuführen.

Das Titrieren nimmt höchstens 40 Minuten in Anspruch.

Wir halten es für wichtig zu betonen: unsere einfache und schnelle Methode, in der vorgeschriebenen Weise durchgeführt, gibt wie allgemein die Mikromethoden — besonders bei Arsenmengen von einigen Zehntelgamma — nur dann genaue Ergebnisse, wenn man im Besitze der unbedingt notwendigen Übung ist und mit der größten Sorgfalt und Reinheit arbeitet.

#### 4. Beleganalysen

Beim Titrieren des aus der Versuchssubstanz stammenden Arsenspiegels muß man immer eine Blindtitrierung ausführen, die den Kaliumjodatverbrauch des Jodmonochlorids und des Arsenspiegels der zur Zerstörung und Reduktion angewendeten Reagentien angibt; er wird im folgenden als „Gesamtblindwert“ bezeichnet. Ein separates Titrieren des Jodmonochlorids ergibt den „JCl-Blindwert“, und die Differenz dieser Blindwerte ist der „Reagenzblindwert“, aus welchem der Arsengehalt der Reagentien berechnet werden kann. Die Ergebnisse solcher Blindbestimmungen werden in der Tab. II dargestellt.

Tabelle II  
Blindbestimmungen in Reagentien

Reagentien	JCl- Blindwert KJO <sub>3</sub> cem	Gesamt- blindwert KJO <sub>3</sub> cem	Reagentien- blindwert KJO <sub>3</sub> cem	Arsen- gehalt der Reagen- tien in γ
0,26 cem JCl-Lösung + 1,5—2 cem HCl-Lösung + 0,3 cem KCN-Lösung + 4 Tropfen CCl <sub>4</sub>	} 0,045 0,0455 0,045	—	—	—
20 g Sn + 10 cem konz. HCl („Merck“ pro anal.)	} —	0,051	0,006	0,36
20 g Sn + 6,5 cem rauch. HCl („Riedel“ pro usu for.)	} —	0,048	0,003	0,18
20 g Sn + 6,5 cem rauch. HCl („Kahlbaum“ pro usu for.)	} —	0,048	0,003	0,18
20 g Sn + 10 cem rauch. HCl („Kahlbaum“ pro usu for.) + 2 cem NaClO <sub>3</sub> -Lösung	} — 0,053 0,052 0,053	0,053 0,052 0,053	0,08 0,07 0,08	0,48 0,42 0,48

Aus den Daten dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Arsenmenge in den zur Reduktion benützten Reagentien (20 g schwammiges Zinn, 6,5 ccm rauchende Salzsäure) in 3 Fällen mit Salzsäure von verschiedenem Ursprung bestimmt, nur 0,36, 0,18, 0,18  $\gamma$  ausmacht. Da das Zinn immer dasselbe war, so kann die wahrnehmbare Differenz nur mit dem verschiedenen Arsengehalt der ersten und der zweiten Salzsäure und evtl. mit der aus Glas stammenden Arsenmenge erklärt werden. Vorläufig können wir auf diese Frage, wieviel aus den obigen sehr geringen Arsenmengen auf das Zinn, wieviel auf die Salzsäure und auf das Glas fällt, keine sichere Antwort geben. Unsere im Gange befindlichen Untersuchungen, welche den Zweck haben, Reagentien ohne meßbare Arsenmengen darzustellen, werden diese Frage zu beantworten suchen.

Tabelle III  
Arsenbestimmungen in reinen Lösungen \*)

Vorgelegt Arsen	Gesamt- blindwert KJO <sub>3</sub>	Insgesamt verbraucht KJO <sub>3</sub>	Vorgelegtes Arsen verbraucht KJO <sub>3</sub>	Gefunden Arsen	Differenz im Mittel	
					$\gamma$	%
$\gamma$	ccm	ccm	ccm	$\gamma$		
0,3	0,028	0,0329	0,0049	0,294	} - 0,012	- 2,4
0,5	0,048	0,0560	0,0080	0,480		
0,7	0,048	0,0595	0,0115	0,690		
1	0,018	0,035	0,017	1,02	} + 0,02 - 0,04	+ 2 - 4
1	0,018	0,034	0,016	0,96		
1	0,018	0,034	0,016	0,96		
1	0,018	0,034	0,016	0,96		
2	0,018	0,051	0,033	1,98	} - 0,05	- 2,5
2	0,018	0,051	0,033	1,98		
2	0,018	0,050	0,032	1,92		
2	0,018	0,050	0,032	1,92		
3,5	0,026	0,083	0,057	3,42	} - 0,065	- 1,8
3,5	0,026	0,083	0,057	3,42		
3,5	0,026	0,083	0,057	3,42		
3,5	0,026	0,084	0,058	3,48		
5	0,049	0,131	0,082	4,92	} - 0,08	- 1,6
5	0,049	0,130	0,081	4,86		
5	0,049	0,132	0,083	4,98		
5	0,049	0,131	0,082	4,92		

\*) Die Arsenstammlösungen wurden von der käuflichen 0,1 n-Arsenigsäurelösung (Solutio Acidi arsenicosi volum.  $\frac{1}{10}$  normal acid. „Kahlbaum“) durch genaue Verdünnung hergestellt.

Die in der Tab. III zusammengefaßten Analysenergebnisse zeigen, mit welcher Genauigkeit Arsenmengen von 5  $\gamma$  abwärts titrimetrisch bestimmt werden können. Aus der Tabelle ist klar ersichtlich, daß die vorgelegten und gefundenen Arsenmengen sehr gut übereinstimmen; die höchsten Mittelwertdifferenzen betragen + 2, - 4 $\%$ . Zur Prüfung dieser Frage, ob solche sehr kleine Arsenmengen auch zu biologischen Substanzen zugegeben mit derselben Genauigkeit bestimmt werden können, muß man zuerst den natürlichen Arsengehalt der Untersuchungssubstanzen kennen bzw. müssen in denselben Blindbestimmungen ausgeführt werden. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen sind in der Tab. IV dargestellt.

Tabelle IV

Blindbestimmungen in biologischen Substanzen

Biologische Substanz		Gesamt- blind- wert KJO <sub>3</sub>	Insgesamt ver- braucht KJO <sub>3</sub>	Arsen in Substanz verbraucht KJO <sub>3</sub>	Arsen- gehalt der Substanz $\gamma$
Art	Gewicht g	ccm	ccm	ccm	
Leber . . . . .	10	0,0525	0,058	0,0055	0,33
Dieselbe getrocknet in Pulverform . .	1,1	0,0525	0,058	0,0055	0,33
Blutpulver . . . .	2	0,0525	0,070	0,0175	1,05
Lungenpulver . . .	1,76	0,0525	0,0625	0,010	0,60
Harn . . . . .	100	0,048	0,064	0,016	0,96

Zu denselben biologischen Substanzen werden Arsenmengen von 5  $\gamma$  abwärts zugefügt und nach Zerstörung in den Zerstörungslösungen die Arsenbestimmungen ausgeführt.

Die in der Tab. V sichtbaren Analysenergebnisse zeigen deutlich, daß man die Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen in biologischen Substanzen mit der von uns ausgearbeiteten Methode mit einer sehr befriedigenden Genauigkeit durchführen kann, gerade so wie in reinen Lösungen; die höchsten Mittelwertdifferenzen betragen auch hier + 3,7, - 3,4 $\%$ .

Was die Zeitdauer einer Arsenbestimmung durch unsere Methode betrifft, so folgt aus dem Gesagten:

1. Zerstörung der Untersuchungssubstanz . . . . . 50 Minuten
2. Reduktion und Überführung des Arsens in Arsenspiegel 90 „
3. Titrieren des Arsenspiegels . . . . . 40 „

Insgesamt 180 Minuten

Tabelle V  
Arsenbestimmungen in biologischen Substanzen

Biologische Substanz *)	Arsen $\gamma$			Gesamt-blindwert $\text{KJO}_3$ ccm	Insgesamt verbraucht $\text{KJO}_3$ ccm	Vorgelegtes Arsen verbraucht $\text{KJO}_3$ ccm	Gefunden Arsen $\gamma$	Differenz im Mittel	
	In Substanz	Zugesetzt	Insgesamt					$\gamma$	%
Leber . . .	0,33	0,3	0,63	0,048	0,0582	0,0102	0,61	} +0,02 -0,025	+1,9 -3,4
	0,33	0,5	0,83	0,048	0,0613	0,0133	0,80		
	0,33	0,7	1,03	0,048	0,0655	0,0175	1,05		
Leber . . .	0,33	1	1,33	0,0525	0,076	0,0235	1,41	} +0,05 -0,04	+3,7 -3
	0,33	1	1,33	0,0525	0,074	0,0215	1,29		
	0,33	1	1,33	0,0525	0,075	0,0225	1,35		
Leber . . .	0,33	2	2,33	0,0525	0,090	0,0375	2,25	} +0,04 -0,05	+1,7 -2,1
	0,33	2	2,33	0,0525	0,091	0,0385	2,31		
	0,33	2	2,33	0,0525	0,092	0,0395	2,37		
Leber . . .	0,33	3	3,33	0,0525	0,107	0,0545	3,27	} -0,08	-2,4
	0,33	3	3,33	0,0525	0,107	0,0545	3,27		
	0,33	3	3,33	0,0525	0,106	0,0535	3,21		
Leber . . .	0,33	5	5,33	0,0525	0,141	0,0885	5,31	} +0,04 -0,05	+0,7 -0,9
	0,33	5	5,33	0,0525	0,142	0,0895	5,37		
	0,33	5	5,33	0,0525	0,140	0,0875	5,25		
Blutpulver .	1,05	1	2,05	0,0525	0,0870	0,0345	2,07	} +0,02 -0,08	+1 -2,8
	1,05	1,8	2,85	0,0525	0,0986	0,0461	2,77		
Lungenpulver	0,60	1	1,60	0,0625	0,0885	0,026	1,56	} -0,07	-2,8
	0,60	2,6	3,20	0,0625	0,1175	0,055	3,30		
Harn. . . .	0,96	1	1,96	0,046	0,0773	0,0313	1,88	} -0,07	-2,8
	0,96	3	3,96	0,046	0,1110	0,0650	3,90		

\*) Zur Bestimmung wurden die in der Tab. IV angegebenen Mengen benützt.

Man kann also mit unserer einfachen Methode die Bestimmung des Arsens in biologischen Substanzen binnen rund 3 Stunden durchführen. Während so kurzer Zeit und mit einer solchen Einfachheit, Genauigkeit und Sicherheit (es wird nur Arsen und auch dieses ganz frei von Antimon bestimmt), wie dies uns gelungen ist, hat bis jetzt unseres Wissens noch niemand Arsenbestimmungen in biologischen Substanzen ausgeführt.

Unsere Arsenbestimmungsmethode ist berufen, den mit biologischen Arsenproblemen sich beschäftigenden Forschern einen guten Dienst zu leisten. Von den vielen biologischen Arsen-

problemen, die eine einfache, schnelle und genaue Arsenbestimmungsmethode für sehr kleine Arsenmengen nicht entbehren können, seien hier die folgenden erwähnt: Die Erforschung des Wirkungsmechanismus der verschiedenen Arsenverbindungen in der Medizin und in biologischen Prozessen; die „Ambivalenz“ des Arsens in der Krebspathologie<sup>18)</sup>, wo es ähnlich der radioaktiven Elemente krebserzeugend und krebshilfend zu wirken vermag; die schädigende Wirkung des Arsens auf die Dehydrogenasen<sup>19)</sup>, welche Enzyme bei der Atmungsanomalie des Krebsgewebes eine wichtige Rolle zu spielen scheinen; es ist auch eine offene Frage, ob das Arsen in die Reihe der lebensnotwendigen Elemente des Organismus gehört<sup>20)</sup>.

Um diesen Problemen näher zu kommen, haben wir begonnen den menschlichen Körper auf seinen Arsengehalt eingehend und systematisch durchzuprüfen. Es bedarf keiner Erläuterung, daß die genaue Kenntnis des normalen Arsengehaltes von menschlichen Organen auch vom forensischen Standpunkte, wo in allen Fällen von Arsenvergiftungen Leichenteile auf Arsengehalt untersucht werden, von großer Wichtigkeit ist.

### Zusammenfassung

1. Auf Grund der Versuche von Gangl und Vázquez Sánchez, ferner von Tananaeff und Ponomarjeff sowie auf Grund unserer Mikromethode zur Arsenbestimmung haben wir eine einfache, schnelle und sehr genaue Werte liefernde Methode zur Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen ausgearbeitet.

2. Unsere Methode beruht darauf, daß die Untersuchungssubstanz durch Natriumchlorat und Salzsäure unter den angegebenen Bedingungen zerstört wird, das Arsen ohne vorherige Ausfällung in der salzsauren Zerstörungslösung mit selbst vorbereitetem schwammigen Zinn zum Arsenwasserstoff reduziert und der aus Arsenwasserstoff durch Erhitzen gebildete Arsenspiegel in Jodmonochlorid gelöst und das freigemachte Jod durch Kaliumjodatlösung titriert wird.

3. Durch eine entsprechende Verfeinerung des Titrierverfahrens des Arsenspiegels ist es uns gelungen, Arsenmengen von 5  $\gamma$  abwärts bis zu einigen Zehntelgamma titrimetisch zu bestimmen. Daraus folgt, daß schon in einigen Gramm der Untersuchungssubstanz die Arsenbestimmung mit unserer Methode durchführbar ist.

4. Die ganze Apparatur ist so einfach, daß man sie im Besitz eines Ganglischen Quarzrohres in jedem Laboratorium leicht zusammenstellen kann.

5. Die Zeitdauer einer Arsenbestimmung in biologischen Substanzen macht mit unserer Methode nicht mehr als 3 Stunden aus.

6. Die Sicherheit der Methode besteht darin, daß damit wirklich nur Arsen und auch diese ganz frei von Antimon bestimmt werden.

7. Die Genauigkeit der Methode ist sehr befriedigend, bei Arsenmengen von einigen Zehntelgamma bis 5  $\gamma$  liegen die höchsten Mittelwertdifferenzen zwischen +3,7 und -3,4 $^{\circ}$ / $_0$ .

8. Es werden die Anwendungsmöglichkeiten der Methode besprochen.

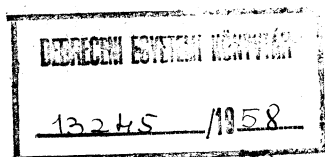
### Literaturnachweis

1. Literatur bei H. Kleinmann u. F. Pangritz, Biochem. Z. **185**, 14 (1927); G. Lockemann u. B. Fr. v. Bülow, Z. analyt. Chem. **94**, 322 (1933); W. Mühlsteph, Z. analyt. Chem. **104**, 333 (1936).

In den obigen Mitteilungen nicht erwähnte und neuere Literaturangaben:

- P. Berg u. S. Schmechel, Chem. Ztg. **57**, 262 (1933); C. E. Lachele, nach Chem. Z. **1934**, II, 2557; G. Taubmann, Arch. f. exper. Path. **176**, 751 (1934); E. Singer u. V. Fischl, Z. Hyg. **116**, 36 (1935); C. J. Snijders jr. u. A. J. W. van der Drift, Chem. Wbl. (Nd.) **32** 275 (1935); K. Winterfeld, E. Dörle u. C. Rauch, Arch. Pharmaz. **273**, 457 (1935); K. Uhl, Angew. Chem. **50**, 164 (1937); K. Hinsberg u. M. Kiese, Biochem. Z. **290**, 39 (1937); J. Wührer, Biochem. Z. **294**, 401 (1937); I. M. Korenman, nach Chem. Z. **1938**, II, 2307; A. E. How, nach Chem. Z. **1939**, I, 1211; A. I. Stenberg, nach Chem. Z. **1939**, I, 4508; B. A. Agronowitsch, nach Chem. Z. **1939**, II, 4036.
2. C. R. Sanger, nach Z. analyt. Chem. **38**, 377 (1899); G. Lockemann, Z. angew. Chem. **18**, 416, 491 (1905); Angew. Chem. **48**, 199 (1935); O. Billeter, Helvet. chim. Acta **1**, 475 (1919); **6**, 258 (1923); K. Lendrich u. Fr. Meyer, Z. Untersuch. Leb.mitt. **52**, 441 (1926).
3. H. Frerichs u. G. Rodenberg, Arch. Pharmaz. **243**, 348 (1905); C. R. Smith, nach Z. analyt. Chem. **63**, 478 (1923); **99**, 321 (1934); L. Ramberg, Svensk. Kemisk. Tidskrift **31**, 145 (1919); A. Keilholz, Pharmaceut. Weekbl. **58**, 1482 (1921); L. van Itallie, Chem. Wbl. (Nd.) **18**, 247 (1921); O. Billeter u. E. Marfurt, Helvet. chim. Acta **6**, 771 (1923); K. Lendrich u. Fr. Mayer, a. a. O., **54**, 137 (1927); L. W. Strock, Z. analyt. Chem. **99**, 321 (1934); K. Winterfeld, E. Dörle u. C. Rauch, a. a. O.; R. Allcroft u. H. H. Green, Biochemic. J. **29**, 824 (1935); J. H. Křepelka u. J. Fanta, nach Chem. Z. **1939**, I, 738; P. Nitsche, Pharmaz. Z.halle Dtschld. **80**, 701 (1939).
4. J. Gangl u. J. Vázquez Sánchez, Z. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).
5. L. W. Andrews, nach Z. analyt. Chem. **61**, 76 (1922).
6. R. Lang, nach Z. analyt. Chem. **67**, 42 (1925/26).

7. H. Kubina, Z. analyt. Chem. **76**, 39 (1929); **78**, 1 (1929).
8. J. Bodnár, E. Szép u. W. Cielešky, Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1939).
9. N. A. Tananaeff u. W. D. Ponomarjeff, Z. analyt. Chem. **101**, 183 (1935).
10. E. Szép u. W. Cielešky, Z. analyt. Chem. **116**, 34 (1939).
11. J. Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie 2. Aufl. S. 141, Göttingen 1924.
12. J. Gadamer, a. a. O.
13. G. Denigès, nach J. Gadamer, a. a. O. S. 109.
14. G. Lockemann, a. a. O.
15. J. Gadamer, a. a. O. S. 107.
16. J. Erdős u. B. Groák, Z. analyt. Chem. **95**, 327 (1933).
17. W. Diemair u. H. Fox, Mikrochemie (Ö.) **26**, 343 (1939).
18. R. Willheim u. K. Stern, Die Wege und Ergebnisse chemischer Krebsforschung S. 56, Wien 1936.
19. R. Willheim u. K. Stern, a. a. O. S. 277.
20. R. Wasicky, Öster. Chem. Ztg. Nr. 1 (1938).





## *An unsere Mitarbeiter!*

*Es ist unbedingt notwendig, daß alle eingehenden Mitteilungen in gut lesbarer möglichst Maschinen-Schrift, gehalten sind. Nachträgliche Änderungen verursachen wesentliche Kosten, die sich naturgemäß auf die Preisgestaltung der Zeitschrift mit auswirken müssen, wenn sie nicht den Herren Verfassern berechnet werden sollen. Leicht lesbar abgefaßte Schriftsätze ermöglichen auch der Schriftleitung eine raschere Prüfung als schwer leserliche und können infolgedessen schneller zum Druck gelangen.*

---

Für die nächsten Hefte sind Arbeiten eingegangen von:

K. Felix und S. Naka; F. Kögl und H. Erxleben;  
Béla Tankó, László Munk und István Abonyi.

---

**Für die häufiger genannt. Zeitschriften bitten wir folgende Abkürzungen zu gebrauchen:**

Diese Z.

== Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie.

Amer. J. Physiol.

== American Journal of Physiology.

Arch. f. exper. Path.

== [Naunyn-Schmiedebergs] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie.

Ber. chem. Ges.

== Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Ber. Physiol.

== Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie.

Biochem. Z.

== Biochemische Zeitschrift.

Biochemic. J.

== Biochemical Journal.

Bull. Soc. Chim. biol.

== Bulletin de la Société de Chimie Biologique.

Bull. Soc. chim.

== Bulletin de la Société chimique de France.

Chem. Z.

== Chemisches Zentralblatt.

C. r. Acad. Sci.

== Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.

Helvet. chim. Acta

== Helvetica Chimica Acta.

J. Amer. Chem. Soc.

== Journal American Chemical Society.

J. of Biochem.

== Journal of Biochemistry.

J. of Biol. Chem.

== Journal of Biological Chemistry.

J. of Physiol.

== Journal of Physiology.

J. prakt. Chem.

== Journal für praktische Chemie.

Landw. Versuchsstat.

== Landwirtschaftliche Versuchsstation.

Liebigs Ann.

== Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Mh. Chem.

== Monatshefte für Chemie.

Naturw.

== Die Naturwissenschaften.

Pflügers Arch.

== Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere.

Skand. Arch. Physiol.

== Skandinavisches Archiv für Physiologie.

Z. Biol.

== Zeitschrift für Biologie.

Z. physik. Chem.

== Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.

---

In neuen Auflagen erscheinen soeben:

**HOLLEMAN=RICHTER**

# **Lehrbuch der organischen Chemie**

21., umgearbeitete und vermehrte Auflage

Von FRIEDRICH RICHTER

Mit 97 Figuren. XII, 549 Seiten. Geb. RM. 18.—

**KÜSTER=THIEL**

## **Logarithmische Rechentafeln**

**Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten,  
Mediziner und Physiker**

Von F. W. KÜSTER

Neubearbeitet von Prof. Dr. A. THIEL

46.—50., verbesserte und vermehrte Auflage.  
278 Seiten. Geb. RM. 7.80

(Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Thiel)

Die Neuauflage bringt folgende Neuerungen:

Durchgehende Einführung der vom AEF empfohlenen Zeichen- und Formelschreibung / Weitgehende Berücksichtigung organischer Metallreagentien / Ausdehnung der Stickstofftafel bis 35°C / Eingehende und klare Anweisungen für die Durchführung von Dichtebestimmungen / Umfangreiche Dichtetabellen für meistgebrauchte Reagens- und Titrierlösungen / Tabellen zur Berechnung der Molekularrefraktion / Verbesserung der Grundlagen für die Auswertung von Potentialmessungen / Tabellen für die Herstellung von Puffermischungen / Berücksichtigung der Redoxindikatoren / Erweiterung der thermometrischen Daten / Neues Material für die Herleitung von chemischen Gleichgewichten auf thermochemischer Grundlage / Verbesserung und Erweiterung der Anweisungen für die Fehlerrechnung und der Rechenhilfen.

*Ausführliche Sonderprospekte stehen kostenlos zur Verfügung*

**VERLAG WALTER DE GRUYTER & CO. / BERLIN W 35**