

Bemerkungen zu der Arbeit von C. E. Carlson «Eine neue Methode zum leichten Nachweis und zur raschen Ausscheidung von Arsen und gewissen Metallsalzen aus Flüssigkeiten.»

Von

E. Salkowski.

(Aus der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität zu Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 10. November 1910.)

Die von Carlson¹⁾ beschriebene neue Methode besteht im Prinzip darin, daß man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der arsenigen Säure resp. Arsensäure mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und dann das gebildete kolloidale Schwefelarsen durch Schütteln mit Äther an der Berührungsgrenze der beiden Flüssigkeiten zur Abscheidung bringt; durch ziemlich subtile Operationen wird dann das Schwefelarsen isoliert und identifiziert, u. U. das Arsen auch quantitativ bestimmt.

Dazu möchte ich folgendes bemerken. Daß man manche, in wässerigen Lösungen fein suspendierte Niederschläge dadurch zur Ausflockung bringen kann, daß man eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit hinzusetzt und durchschüttelt, ist lange bekannt. Zum Belege hierfür führe ich folgende auf das Indol bezügliche Stelle aus meinem Practicum der physiolog. Chemie 1. Auflage, S. 298 (1893) an.

«Säuert man eine kaltgesättigte Lösung (nämlich von Indol) mit Salpetersäure an und setzt dann einige Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so bildet sich ein flockiger, lebhaft ziegelroter Niederschlag von salpetersaurem Nitrosoindol, nach Nencki $C_{16}H_{13}(NO)N_2$, HNO_3 .

Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur rötlich, schüttelt man sie dann mit Chloroform, so scheidet sich an der Berührungsgrenze mit der wässerigen Flüssigkeit ein rotgefärbtes Häutchen aus.»

Auch K. A. H. Mörner²⁾ hat zur Abscheidung der «Mucin-substanzen» des Harns das Schütteln mit Chloroform angewendet.

Von diesem Prinzip ist u. a. auch in neuerer Zeit zum

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXVIII, S. 243.

²⁾ Malys Jahresber. f. 1895, Bd. XXV, S. 263.

Nachweis von Tuberkelbazillen im Sputum Gebrauch gemacht, indem man das mit sogenanntem Antiformin zur Auflösung gebrachte Sputum mit Ligroin oder ähnlichen Flüssigkeiten schüttelt, wobei sich dann an der Berührungsgrenze der beiden Flüssigkeiten die Tuberkelbazillen absetzen.

Ebenso beruht hierauf ein von v. Kossa¹⁾ beschriebenes Verfahren zum Nachweis von Blut im Harn, das ich²⁾ bei einer Nachprüfung recht brauchbar fand. Das Chloroform läßt sich gut durch Petroleumäther ersetzen.

Bei der Beschreibung meiner hierauf bezüglichen Versuche habe ich anhangsweise auch meine Erfahrungen betreffs des Schwefelarsens erwähnt. Es heißt daselbst:

«Das Chloroform verdient übrigens auch in manchen anderen Fällen als «sammelnde» Substanz angewendet zu werden. Es kommt z. B. nicht selten vor, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in sehr verdünnte Lösungen von arseniger Säure, selbst wenn man sie ausreichend mit Salzsäure angesäuert hat, das Arsensulfür kolloidale Form annimmt; die Flüssigkeit wird gelb, aber es scheidet sich kein Arsensulfür aus. Schüttelt man dann mit Chloroform, so bilden sich Häute von Arsensulfür an der Berührungsgrenze von Chloroform und wässriger Flüssigkeit. Auch Petroleumäther läßt sich hierzu verwenden, wirkt jedoch weniger gut.»

Die Anwendung von Äther habe ich nicht erwähnt, es ist aber ziemlich gleichgültig, welche, mit Wasser nicht mischbare, Flüssigkeit man anwendet. Vom Chloroform sagt Carlson l. c. S. 248: «Chloroform scheint das Schwefelarsen vollständiger aufzulösen, als Äther». Was Carlson damit meint, ist nicht recht klar: von einer «Auflösung» kann doch weder beim Chloroform noch beim Äther die Rede sein. Vielleicht hat Carlson folgende Erscheinung im Auge. Wenn man mit Chloroform ausschüttelt, sieht man oft, daß sich das Schwefel-

¹⁾ Deutsche med. Wochenschr., 1909, S. 1469.

²⁾ E. Salkowski, Über die v. Kossasche Blutprobe und die Ausflockung durch Chloroform. Charité-Annalen, Bd. XXXIV (1910); etwa gleichzeitig mit der Mitteilung von Carlson erschienen, das Manuskript war schon im Februar abgeliefert.

arsen nicht nur an der Berührungsgrenze ausscheidet, sondern in dünner Schicht auch an den Wänden des Reagenzglases, sodaß das Chloroform, wenn man nicht genau zusieht, gelb erscheint. Ganz fehlt diese Erscheinung auch beim Äther nicht, sie ist jedoch weniger ausgedehnt und die Ausscheidung, d. h. das «Hochziehen» des Schwefelarsens an der Wand erfolgt im Äther über der wässerigen Flüssigkeit. Dieser Umstand bewirkt es, daß für den Zweck der möglichst vollständigen Isolierung des Schwefelarsens der Äther dem Chloroform vorzuziehen ist. Führt man nämlich die Trennung im Scheidetrichter aus, so bleibt bei Anwendung von Äther das in dünner Schicht ausgeschiedene Schwefelarsen im Scheidetrichter und es geht nichts verloren. Wendet man dagegen Chloroform an und läßt dieses ab, so bleiben die Häutchen von Schwefelarsen zum Teil im Hahn und an den Wänden des Abflußrohrs hängen. Außerdem bildet sich bei Anwendung von Chloroform an der Berührungsgrenze öfters eine Emulsion, wenn auch nur in geringem Umfange. Diese läßt sich zwar durch Zusatz von Alkohol — am besten, nachdem man einen Teil der wässerigen Flüssigkeit abgossen hat — beseitigen, aber der oben erwähnte Nachteil bleibt bestehen.

Ich mache die vorliegende Mitteilung nicht, um irgendwelche Prioritätsansprüche geltend zu machen, sondern nur, um die Unabhängigkeit meiner Beobachtungen von denjenigen Carlsons festzustellen.

Die Frage, ob die Auslockung des Schwefelarsens eine wesentliche Erleichterung oder Vereinfachung bedeutet, soll hier unerörtert bleiben. Meiner Meinung nach wird man von ihr doch immer nur in reinen Lösungen Gebrauch machen können — das ist aber ein ziemlich seltener Fall und die Herstellung einer solchen jedenfalls umständlich. Das von Carlson beschriebene Verfahren zum Nachweis von Arsen im Harn z. B., bei welchem der Harn erst eingedampft, dann das Arsen nach dem Schneiderschen Verfahren als Arsentrichlorid überdestilliert werden muß, ist kaum weniger umständlich, als das von mir in dieser Zeitschrift Bd. LVI, S. 104 beschriebene, das auf der Behandlung des Harns nach dem modifizierten A. Neumannschen Verfahren und der Anwendung des Marshschen Apparates beruht.