

- Soc. **54**, 4625 [1932]. — (132) J. Fischer, Z. analyt. Chem. **104**, 344 [1936]. — (133) J. Fischer u. H. Peisker, ebenda **95**, 225 [1933]. — (134) F. L. Hahn, ebenda **69**, 385 [1926]. — (135) G. G. Kandilarow, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1667 [1928]. — (136) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 315 [1933]. — (137) A. Kurtenacker u. W. Jurenka, Z. analyt. Chem. **82**, 210 [1930]. — (138) H. H. Willard u. O. B. Winter, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 7 [1933]. — (139) M. D. Foster, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4464 [1932]. — (140) D. S. Reynolds u. K. D. Jakob, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 366 [1931]. — (141) W. D. Armstrong, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**, 414 [1932]. — (142) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 315 [1933]. — (143) N. Allen u. N. H. Furman, J. Amer. chem. Soc. **55**, 90 [1933]. — (144) J. Harms u. G. Jander, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 315 [1936]. — (145) R. E. Stevens, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 366 [1931]. — (146) W. T. Miller u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1585 [1936]. — (147) P. Mougnaud, Cr. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **192**, 1733 [1931]; **194**, 1507 [1932]. — (148) J. M. Kolthoff u. M. E. Stansby, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 118 [1934]. — (149) W. D. Treadwell u. A. Köhl, Helv. chim. Acta **9**, 740 [1926]. — (150) O. B. Winter u. L. Butler, J. Ass. off. agric. Chemists **16**, 105 [1933]. — (151) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 384 [1936]. — (152) F. Feigl u. E. Rajmann, Mikrochemie **12** [N. F.] **6**, 133 [1932]. — (153) S. K. Hagen, ebenda **15** [N. F.] **9**, 313 [1934]. — (154) F. Pavelka, ebenda **6**, 149 [1928]. — (155) J. Papish, L. E. Hoag u. W. E. Snee, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **2**, 263 [1930].

Ich möchte diesen Aufsatz nicht abschließen, ohne Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff, Breslau, für seine liebenswürdige Beratung zu danken. [A. 11.]

## Absolutcolorimetrische Bestimmungen in der chemischen Toxikologie

### I. Kieselsäurebestimmungen in Organen\*

Von Dozent Dr.-Ing. habil. H. KAISER und Dipl.-Ing. E. WETZEL

Mitteilung aus dem Laboratorium der Städt. Katharinenspital-Apotheke, Stuttgart

Eingeg. 30. Juli 1937

Nach den bisherigen Methoden dauert die Kieselsäurebestimmung in einem Organ nicht nur sehr lange, sondern erfordert auch sehr viel Organmaterial. Infolge häufig auszuführender Bestimmungen dieser Art wurde eine rasch durchzuführende und möglichst genaue Halbmikro- bzw. Mikromethode ausgearbeitet. In Frage kam nur eine absolutcolorimetrische Bestimmung, denn die Verwendung eines gewöhnlichen Colorimeters ist bei der in Betracht kommenden Reaktion mit Molybdänsäure nicht angebracht, weil bei der Entfärbung der gleichzeitig bei der Reaktion gebildeten komplexen Phosphormolybdänsäure eine Gelbfärbung zurückbleibt, die mit der Blaufärbung des Silicomolybdänsäurekomplexes eine Mischfarbe bildet, so daß mit einfachen Colorimetern keine Farbgleichheit erzielt werden kann. Bei der Absolutcolorimetrie mittels Stufenphotometer kann dieser Gelbanteil durch Wahl eines geeigneten Filters zur Unwirksamkeit gebracht werden, so daß der Blauanteil der Reaktion für sich gemessen werden kann. Bei Kieselsäurebestimmungen in Wässern findet die Absolutcolorimetrie schon gelegentlich Verwendung, und in entsprechender Weise war die Methode auch für Organmaterial auszuarbeiten. Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Absolutcolorimetrie müssen hier als bekannt vorausgesetzt werden.

Für die praktische Durchführung einer Kieselsäurebestimmung in Lungen wird eine Durchschnittsprobe von etwa 20 g Organmaterial ohne jeden Zusatz in einer Platinenschale im elektrischen Muffelofen bei allmählich bis zu 500° gesteigerter Temperatur verascht. Diese Veraschung nimmt 1—2 Arbeitstage in Anspruch (bei gravimetrischer Kieselsäurebestimmung dauert sie bedeutend länger, da größere Organmengen verarbeitet werden müssen). Die Asche wird durch halbstündiges Erwärmen mit frisch bereiterter Sodalösung (etwa 2 g Soda in 10 cm<sup>3</sup> Wasser) aufgeschlossen und nach Verdünnen mit Wasser unter Filtration in einen Meßkolben von 100 cm<sup>3</sup> übergeführt. Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> ergänzt.

Von dieser Lösung werden je nach der zu erwartenden Menge Kieselsäure 5—30 cm<sup>3</sup> nach Urbach<sup>1)</sup> gefärbt. Hierzu werden der Lösung in einem 100-cm<sup>3</sup>-Meßkolben (falls weniger als 30 cm<sup>3</sup> Lösung angewandt werden, werden diese mit Wasser auf 30 cm<sup>3</sup> ergänzt) 5 cm<sup>3</sup> Molybdänsäurelösung und 5 cm<sup>3</sup>

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Lebensmittelchemie, Gewerbehygiene, Gerichtliche Chemie und Chemie der landwirtschaftlichen technischen Nebengewerbe auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

<sup>1)</sup> Carl Urbach, Mikrochemie **14**, 189 [1933/34].

Hydrochinonlösung zugegeben und das Ganze mindestens 5 min stehengelassen. Danach werden 32 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfitmischung beigefügt und mit Wasser zu 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Hierbei tritt infolge Reduktion des gelben Farbkomplexes eine Blaufärbung auf, die zum Teil auf die Kieselsäure und zum Teil auf die aus dem Organmaterial stammende Phosphorsäure zurückzuführen ist. Durch 3½ min langes Erwärmen in einem Wasserbad von 70° und darauffolgendes rasches Abkühlen wird der Phosphormolybdänsäurekomplex unter Bildung einer gelben Farbkomponente zerstört, während der blaue Kiesel-molybdänsäurekomplex erhalten bleibt. Der Hauptanteil von Phosphorsäure wird schon beim obigen alkalischen Aufschluß auf dem Filter zurückgehalten. Der störende Einfluß der Phosphorsäure könnte auch durch Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> Natriumoxalatlösung vor dem Zusatz der Hydrochinonlösung ausgeschaltet werden; die Kieselsäurelösung muß vorher mit der Molybdänsäurelösung einige Minuten stehen. Zur Colorimetrierung muß die blaue Lösung 10 min in der entsprechenden Küvette dem Licht der Stufenlampe ausgesetzt werden, wobei sich die blaue Farbe noch etwas vertieft. Hierauf wird bei einer Schichtdicke von 5—30 mm, unter Verwendung des Filters S<sub>61</sub>, colorimetriert. Arbeitet man bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Anwendung des Filters S<sub>61</sub>, so ist der Gehalt an SiO<sub>2</sub> in der eingesetzten Menge Lösung aus den Urbachschen Tabellen zu entnehmen und auf mg %-Gehalt im Organ umzurechnen. Man kann den Gehalt an Kieselsäure in den 100 cm<sup>3</sup> Gesamtmeßflüssigkeit auch aus der Formel c = E · 0,894 errechnen; hierbei entspricht E dem negativen Logarithmus der Durchlässigkeit bei einer Schichtdicke von 1 cm unter Vorschaltung des Filters S<sub>61</sub>. Wird bei anderer Schichtdicke gemessen, so ist natürlich der Wert von E durch die angewandte Schichtdicke (in Zentimeter ausgedrückt) zu dividieren.

Benötigte Reagenzien nach Urbach<sup>1)</sup>:

1. Molybdänsäurelösung: 5 g reines Ammoniummolybdat werden in 100 cm<sup>3</sup> phosphorfreier n-Schwefelsäure gelöst, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist. 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung versetzt man mit 5 cm<sup>3</sup> der Hydrochinonlösung (2.) und fügt nach 5 min 25 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfitmischung (3.) hinzu. Die Lösung muß farblos bleiben. Ist dies nicht der Fall, so war das verwendete Ammoniummolybdat oder die Schwefelsäure verunreinigt, und die Lösung ist unbrauchbar.
2. Hydrochinonlösung: 4 g Hydrochinon löst man unter Zusatz von 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure in 200 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Lösung muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Dunkel gefärbte Lösungen sind unbrauchbar.
3. 15 g Natriumsulfit (wasserfrei) löst man in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und fügt 400 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Lösung wasserfreier Soda hinzu. Die Lösung wird filtriert. Die Carbonatsulfitmischung muß gut verschlossen aufbewahrt werden und ist höchstens 2 Wochen haltbar.

4. Oxalsäurelösung: 4%ig.

Um festzustellen, ob die nach der oben geschilderten Methode erhaltenen Ergebnisse richtig sind, wurde zur Kontrolle eine verd. Wasserglaslösung hergestellt mit einem gravimetrisch ermittelten Gehalt von 0,110 g SiO<sub>2</sub> in 5 cm<sup>3</sup>:

Tabelle 1.

Versuch Nr.	mg angewandte SiO <sub>2</sub>		mg gefundene SiO <sub>2</sub>		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	bei direkt. Messung	nach Erwärmen	nach Oxalsäurezusatz	
1	1,1	—	1,2	1,07	1,04
2	1,1	—	1,2	1,07	1,07
3	1,1	0,15	—	1,68	—
4	1,1	1,0	—	1,06	0,73
5	0,22	—	0,243	0,246	0,241
6	0,22	—	—	0,277	—
7	0,22	1,0	—	0,273	0,277
8	0,55	1,0	0,478	—	—
9	0,55	1,0	—	0,617	—
10	0,11	—	0,082	—	—

Wie Tab. 1 zeigt, liegen die gefundenen Mengen SiO<sub>2</sub> gegenüber den angewandten Mengen bis auf vereinzelte Ausnahmen in befriedigenden Grenzen. Es ist nämlich zu bedenken, daß eine Fehlerquelle von 3—10% bei derartigen Bestimmungen ganz im Rahmen des Untersuchungszweckes liegt. Daß bei diesen Versuchen Zusätze von

relativ hohen Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (als Natriumphosphat zugegeben) die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflußten, darf erst recht als günstig ausgewertet werden. Lediglich die Versuche 8 und 10 (hier wurde eine besonders geringe Menge SiO<sub>2</sub> angewandt) befriedigen nicht ganz, und nur der Wert von Versuch 4 nach Oxalsäurezusatz fällt unerklärlicher Weise aus dem Rahmen.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß sich diese Mikromethode zur Bestimmung von Kieselsäure in Organen recht befriedigend eignet.

Eine ganz andere Frage ist, ob die auf diese Weise erhaltenen Kieselsäurewerte in Lungen gutachtlich richtig verwertbar sind, oder ob nicht die örtliche Lage der Kieselsäure in der Lunge, Korngröße und dergleichen eine besondere Bedeutung haben. Über diese Frage und über Kieselsäurewerte von gesunden Lungen und Silicatlungen werden wir in einer weiteren Arbeit berichten. [A. 110.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Internationaler Kautschuk-Kongreß.

28. bis 30. Juni in Paris.

Der von dem französischen Kautschuk-Syndikat, der Vereinigung französischer Kautschuk-Ingenieure und der Vereinigung der Kautschuk-Pflanzer in Indochina organisierte Kongreß tagte am 28. bis 30. Juni. Am 1. Tage wurden die Fragen, welche mit der Produktion und der industriellen Verwendung von Latex zusammenhängen, behandelt. Der 2. Tag war den Eigenschaften und Anwendungsbereichen des Kautschuks selbst gewidmet. Der 3. Tag wurde mit den Vorträgen über synthetischen Kautschuk und Kautschukderivate bestritten.

O. Ambros (Deutschland): „Beitrag zur Bildung des Kautschuks in der Pflanze.“

Der Zweck des Kautschukmilchsaftes im Haushalt der Pflanze ist noch umstritten. Ambros schließt sich der Ansicht von D. Spence an, daß Latex nicht ein Schutzstoff gegen Verletzungen, sondern ähnlich wie die Stärke ein Reservestoff ist. Durch ein System von Enzymen kann dieser Reservestoff mobilisiert werden, wobei angenommen wird, daß Isopren als Zwischenprodukt auftritt. Es erhebt sich daher die Frage, wie aus Isopren Kautschuk entsteht. In der Zelle vollzieht sich die Polymerisation des Isoprens in Emulsion. Diese Oberflächenkatalyse wird durch ein System von Enzymen beschleunigt und gesteuert. Zur Stützung dieser Hypothese wurden in einem Tropenlaboratorium Versuche mit frischem Latexserum gemacht. Es konnte gezeigt werden, daß das neutrale Serum einen beschleunigenden Einfluß auf die Polymerisation des Isoprens ausübt. Ändert man das Enzymsystem des Serums, so wird durch Zusatz der vergiftenen Blausäure die Polymerisation unterbunden.

A. Blondel (Frankreich): „Eine Schnellbestimmungsmethode zur Gehaltsbestimmung von Latex.“

Der Verfasser glaubt den Kautschukgehalt von Latex durch Bestimmung des spezifischen Gewichts schneller und genügend genau als durch Bestimmung des Trockengewichts bestimmen zu können. Versuche mit dem Stormer-Viscosimeter zeigen, daß der Kautschukgehalt nicht durch eine Viscositätsmessung des Latex bestimmt werden kann.

Dr. C. V. Flint u. W. J. S. Naunton (England): „Studie über die Verwendung einer Vulkanisationsbeschleuniger-Kombination zur Schnellvulkanisation von Latex.“

Eine Mischung von diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylamin und isopropylxanthogensaurem Natrium hat sich als Vulkanisationsbeschleuniger für die rasche Vulkanisation von Latex als besonders geeignet erwiesen. Ausführliches Versuchsmaterial.

O'Marchall (Frankreich): „Stabilisation von Latex.“

Die im Latex vorhandenen Fermente sind für seine Koagulation wichtig. Die Beständigkeit des Latex wird erhöht, wenn man die Enzyme unwirksam macht. Mit Hilfe von Zeolithen und Permutiten kann man die Fermente binden, ohne daß die Beständigkeit des Latex leidet. Es ist dann noch wichtig, durch Zugabe von antiseptischen Mitteln die Fäulnis des Latex zu verhindern.

P. Stamberger u. E. Schmidt (Österreich): „Einige Eigenschaften von Latex.“

Verff. beschreiben eine Methode, um Latex durch wiederholt kataphoretische Behandlung von den Serumbestandteilen zu befreien und zu reinigen. Die Eigenschaften dieses gereinigten Latex werden bestimmt.

P. Bary (Frankreich): „Die Umwandlungspunkte des Kautschuks; die Reckung.“

Nach Ansicht des Verf. besitzt Kautschuk den Aufbau einer Gallerte, die aus einer „festen Lösung“ besteht: der mehr oder weniger viscose  $\alpha$ -Kautschuk ist „gelöst“ in dem festen  $\beta$ -Kautschuk. Die Besonderheit dieser Gallerte besteht darin, daß sie ein „Isokolloid“ darstellt, bei dem „Lösungsmittel“ und „Gelöstes“ ihrer chemischen Natur nach dasselbe sind und sich nur durch den Polymerisationsgrad unterscheiden.

Diesem System werden zwei Umwandlungspunkte zugeschrieben. Der erste ist dadurch charakterisiert, daß der  $\alpha$ -Kautschuk „kristallisiert“. Unterhalb dieser Temperatur ist der ganze Kautschuk hart wie ein Stück Holz, läßt sich brechen und hat seine Elastizität verloren. Oberhalb dieser Temperatur wird der  $\alpha$ -Kautschuk wieder weich und schmilzt; das ganze Material wird dadurch elastisch und plastisch. Geht man mit der Temperatur noch höher, so „lässt oder verteilt“ sich der  $\beta$ -Kautschuk in dem flüssigen  $\alpha$ -Kautschuk und steigert dessen Viscosität. Dieser „Verflüssigungspunkt“ wird als zweiter Umwandlungspunkt herausgestellt.

Diese im wesentlichen aus Untersuchungen an Gläsern gewonnenen und auf den Kautschuk aus Analogiegründen übertragenen Folgerungen geben zwar eine Deutungsmöglichkeit für das elastische und plastische Verhalten des bei gewöhnlicher bzw. höherer Temperatur gereckten Kautschuks. Da jedoch eine genaue Bestimmung der Umwandlungspunkte, wie der Verf. zugibt, aus verschiedenen durch die Materie bedingten Gründen nicht möglich ist, kann den aufgestellten Behauptungen nur die Bedeutung einer Arbeitshypothese zukommen.

P. Bourgois (Frankreich): „Kautschuk bei der Fabrikation von Gasmasken.“

Vorr. beschreibt sehr eingehend die Prüfmethoden, die das Ziel haben, Gebrauchseigenschaften und die konstruktive Güte einer Gasmaske richtig einzuschätzen. Es werden berücksichtigt die chemische Analyse des Kautschuks selbst und der Hilfsstoffe. Spezielle Prüfmethoden werden angegeben zur Bestimmung des Einreißwiderstandes, der Dichtig-