

beraubt werden. In entgegengesetztem Sinn jedoch vermag die p-Amino-benzoësäure andererseits auch die Sulfonamide aus ihrer Stellung im Fermentkörper zu werfen und damit die Sulfonamid-Wirkung aufzuheben. Die Verdrängung des jeweiligen Carbon- bzw. Sulfon-Körpers unterliegt dem chemischen Massenwirkungsgesetz, wie durch Vitro- und Vivoversuche belegt werden konnte.

Für die praktische Seite ergab sich daraus die Frage, ob im menschlichen Körper normalerweise eine Anhäufung

der p-Amino-benzoësäure in dem Ausmaße stattfinden kann, daß eine Verdrängung derselben durch die Sulfonamide nicht mehr gewährleistet ist und damit ein Versagen der Sulfonamid-Therapie einhergehen könnte.

Die große Ungiftigkeit der Sulfonamide erlaubt uns jedoch, die Konzentration derselben im Blut so hoch zu wählen, daß nach den bereits durchgeführten Versuchen die p-Amino-benzoësäure wohl keine Gefahr für die Therapie der Sulfonamide bedeutet.

Eingeg. 2. November 1942. [A. 46.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

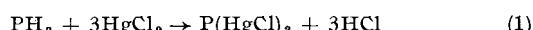
### Über die Analyse von Phosphorwasserstoff\*)

Von Dr. KARL BEYER. Aus dem Pharmakolog. Institut d. Universität Würzburg

Phosphorwasserstoff wird zunehmend zur Schädlingsbekämpfung verwandt, so z. B. zur Vergasung von Getreideschädlingen. Bei Untersuchungen über die Giftigkeit auf Tiere mußten wir seine Konzentration in Luft feststellen. Die bisher beschriebenen Methoden sind aber meist nur für große Mengen  $\text{PH}_3$  brauchbar, z. T. auch sehr zeitraubend oder ungenau und können z. T. auch durch tierische Ausdünstungen gestört werden. Deshalb haben wir ein neues Verfahren entwickelt, mit dem man  $\text{PH}_3$  in hohen und niederen Konzentrationen einfach, schnell und auch in Gegenwart tierischer Ausdünstungen bestimmen kann.

Das Prinzip der Methode ist das gleiche, das Beck u. Merres<sup>1)</sup> zur  $\text{AsH}_3$ -Bestimmung anwenden, und beruht

1. auf der quantitativen Absorption des  $\text{PH}_3$  in  $\text{HgCl}_2$ -Lösung<sup>2)</sup>:



und

2. der quantitativen Oxydation des dabei entstandenen  $\text{P}(\text{HgCl})_3$  in der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mittels Jod zu Phosphorsäure:



Die Jod-Lösung kann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert und der  $\text{PH}_3$ -Gehalt ermittelt werden.

Um  $\text{PH}_3$  in Luft zu bestimmen, leitet man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Gas-Gemisches durch zwei hintereinandergeschaltete Absorptionsflaschen, die mit je 100 cm<sup>3</sup> 5%iger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung beschickt sind. Die Einleitungsrohre der Absorptionsflaschen tragen unten eine kleine, mehrfach durchlöcherte Kugel, so daß der Gasstrom fein verteilt wird. Die Absorption ist bei dieser Anordnung so gut, daß bei 1 mg  $\text{PH}_3$ /l Luft und einer

\*) Eine ausführliche Arbeit darüber von K. Beyer erscheint (demnächst) in Z. anorg. allg. Chem.

\*) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **50**, 38 [1915].

2) Vgl. P. Lemoult, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **145**, 1175 [1907]; M. Wilmet, ebenda **185**, 206 [1927].

Durchleitgeschwindigkeit von 600 l/h der Phosphorwasserstoff fast stets schon in der ersten Flasche quantitativ absorbiert wurde. Dabei bildet sich ein weißer bis gelblicher Niederschlag. Man fügt dann zur Absorptionslösung festes KJ hinzu, bis sich das zuerst ausfallende  $\text{HgJ}_2$  als  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  löst (die Phosphor-Quecksilber-Verbindung färbt sich dabei rötlich braun<sup>3)</sup>) und versetzt mit  $\text{n}/_{10}$  Jod-Lösung im starken Überschuß (etwa das Doppelte der erforderlichen Menge). Dabei wird der P-haltige Niederschlag unter Bildung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oxydiert und geht in Lösung. Die Jod-Lösung wird mittels  $\text{n}/_{10}$  bzw.  $\text{n}/_{10}$  Natriumthiosulfat zurücktitriert, wobei 1 cm<sup>3</sup>  $\text{n}/_{10}$  Jod-Lösung 0,4255 mg  $\text{PH}_3$  und 1 cm<sup>3</sup>  $\text{n}/_{10}$  Jod-Lösung 0,1418 mg  $\text{PH}_3$  entspricht.

Die Ergebnisse mit bekannten  $\text{PH}_3$ -Mengen stimmten zufriedenstellend mit der Theorie überein. Mittlerer Fehler: < 1%.

Um festzustellen, ob tierische Ausscheidungen die Analyse stören können, wurden Blindversuche ohne  $\text{PH}_3$  gemacht mit Luftproben aus einem Raum, in dem sich 4 Katzen befanden. In keinem Falle wurde Jod verbraucht.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde reiner Phosphorwasserstoff nach zwei verschiedenen Methoden mit Brom zu Phosphorsäure oxydiert, u. zw. einmal mittels eines Bromid-Bromat-Gemisches im Überschuß, der jodometrisch zurückgemessen wurde, zum anderen mittels gesättigten Bromwassers im Überschuß; im letzteren Falle wurde nach dem Verkochen des überschüssigen Broms die Phosphorsäure stufenphotometrisch nach Urbach<sup>4)</sup> bestimmt, wobei die Phosphorsäure in reduzierte, blaue Molybdänphosphorsäure überführt und die Farbtiefe colorimetrisch ausgewertet wird. Der Analysenfehler betrug bei der ersten dieser beiden Methoden < 1%, bei der zweiten bis zu 5%.

Eingeg. 8. August 1942. [A. 44.]

3) P. Lemoult, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **139**, 478 [1904].

4) Biochem. Z. **239**, 28 [1931]; **266**, 457 [1934].

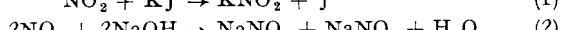
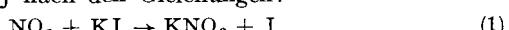
### Die Bestimmung von „nitrosen Gasen“\*)

Von Dr. KARL BEYER. Aus dem Pharmakolog. Institut d. Universität Würzburg

Zur Bestimmung von „nitrosen Gasen“ in Luft, d. h. im wesentlichen von  $\text{NO}_2$ , wurden eine maßanalytische und eine colorimetrische Methode entwickelt, die sich in zahlreichen Untersuchungen über die Giftigkeit dieser Gase im Tierversuch bewährt haben.

I. Bestimmung der Nitrose durch Absorption in KJ enthaltender Natronlauge.

Nitrose Gase werden beim Durchleiten durch Natronlauge nur sehr unvollkommen absorbiert, dagegen quantitativ<sup>1)</sup> bei Zusatz von KJ nach den Gleichungen:



Das Nitrit bzw. Nitrat ist dann quantitativ als  $\text{NH}_3$  nach Devarda bestimmbar.

Zur Nitrose-Bestimmung wird das Nitrose-Luft-Gemisch durch zwei hintereinandergeschaltete Koelliker-Absorptionsflaschen gesaugt, die je 200 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung mit 5% NaOH und 10% KJ enthalten, dann über einen Trockenturm mit Blau-Gel-Füllung, über ein Rotameter und eine Gasmeßuhr zu einer Saug-

\*) Ein ausführlicher Aufsatz von K. Beyer über dieses Thema erscheint (demnächst) in Z. anorg. allg. Chem.

1) Das zeigen die Ergebnisse von Analysen bekannter Mengen nitroser Gase, rein oder mit Luft gemischt. Einzelheiten und Apparatur zur Herstellung solcher Mischungen s. Beyer, I. c.

pumpe. Vor der Saugpumpe befindet sich ein Dreiwege-Hahn, durch den die Entnahmefgeschwindigkeit reguliert wird (i. allg. 300–600 l/h). Nachdem die gewünschte Gasmenge (50–150 l) die Apparatur passiert hat, wird etwas Frischluft nachgesaugt und die Absorptionsflüssigkeit quantitativ in einen 2-l-Stehkolben überführt, in dem Nitrat und Nitrit nach Devarda als  $\text{NH}_3$  bestimmt werden.

II. Stufenphotometrische Bestimmung der Nitrose mittels Ilosvay-Reagens<sup>2)</sup>.

Bei dieser Methode werden die nitrosen Gase durch Alkali als Nitrit-Nitrat-Gemisch gebunden (Gl. 2). Stark verdünnte Nitrit-Lösungen ergeben mit Ilosvay-Reagens eine Rotfärbung, die im Zeisschen Stufenphotometer quantitativ ausgewertet wird. Das Verfahren beruht auf dem von W. Rimarski u. M. Konschak<sup>3)</sup> angegebenen, bei welchem aber die Farblösungen im Colorimeter mit den Färbungen durch bekannte Nitrit-Lösungen verglichen werden.

Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Gase werden in evakuierte Glaskugeln bekannten Inhalts (~ 2 l) gesaugt und an n-Natronlauge gebunden. Zu diesem Zweck bleibt das Nitrose-

2) Ilosvay-Reagens besteht aus einer Mischung von zwei Lösungen: 1. 0,5 g Sulfanil-säure + 100 cm<sup>3</sup> Wasser + 25 cm<sup>3</sup> Eisessig; 2. 0,2 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 20 cm<sup>3</sup> Wasser, mit 2 n-Essigsäure auf 150 cm<sup>3</sup> verdünnt.

3) Autogene Metallbearbeit. **33**, 29 u. 43 [1940].