

Eine Methode zur quantitativen mikrochemischen Bestimmung des Silbers in Blut und Organen*.

Von **L. Pincussen** und **W. Roman**.

(Aus dem biolog.-chem. Institut d. städtischen Krankenhauses Am Urban, Berlin.)

(Eingelangt am 19. April 1929.)

Zur Bestimmung des Silbers bedient man sich im allgemeinen entweder der gravimetrischen Methode oder der Titration nach VOLHARD mit Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung mit Eisenammonalaun als Indikator. Von F. PREGL¹⁾ ist die gravimetrische Bestimmung des Chlors in organischen Substanzen als Silberchlorid auf die mikrochemische Bestimmung ausgedehnt und hier bis zum genauen Nachweis einer Differenz von zirka 10 γ ²⁾ Cl ausgearbeitet worden. Diese Methode bietet jedoch Schwierigkeiten, sobald es sich nicht um den Nachweis von Chlor oder anderen Halogeniden, sondern um Silber in der organischen Substanz handelt. Da in diesem Fall das Silberchlorid bereits während der Verbrennung der organischen Substanz vorhanden ist, kann es sich in dem Perlröhr festsetzen, besonders, wenn es sich um kleinere Mengen handelt, woraus es sich dann schwer herausspülen lassen würde. Außerdem lassen sich auch kleinere Mengen als 10 γ bei der Wägung auf der Mikrowaage auch bei der Differenzwägung nicht erkennen.

Aus diesem Grunde versuchten wir, das Silber auf titrimetrischem Wege zu bestimmen. Titrimetrisch läßt sich Silber noch in außerordentlich geringen Mengen mit großer Genauigkeit bestimmen, da der Umschlag von weiß oder gelblich zu rot oder rosa außerordentlich scharf ist und noch in sehr verdünnten Lösungen erkannt werden kann. So konnten wir z. B. 1 ccm einer Silbernitratlösung, die in 1 ccm 1 γ Ag enthielt, mit einer mittleren Genauigkeit von $\pm 3\%$ mit einer n/1000-Rhodanammonlösung aus einer Mikrobürette nach PINCUSSEN³⁾ titrieren. Es ist nur darauf

*) Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt.

1) PREGL zit. nach H. LIEB in Fermentmethodik (Leipzig 1929).

2) 1 γ = 0,001 mg.

3) L. PINCUSSEN, Biochem. Zeitschr. 186, 32, 1927.

zu achten, daß die Säurekonzentration nicht zu groß und soviel Indikator vorhanden ist, daß die Lösung schwach gelb — aber nicht bräunlich — gefärbt erscheint, damit die Indikatorkonzentration hinreichend groß ist, um mit dem geringsten Überschuß der schwachen Rhodanlösung eine Rotfärbung zu erzeugen.

Will man Silber bestimmen, das durch Einspritzung oder auf andere Weise in den Organismus gelangt ist, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß das Silber durch den großen Überschuß an Chlor-Ionen, der in jeder Organsubstanz und im Blute vorhanden ist, als Silberchlorid gefällt wird. Es gelang uns nun, festzustellen, daß sich das Silberchlorid nach Veraschung der organischen Substanz durch heiße, ammoniakalische Traubenzuckerlösung auch in so kleinen Mengen, wie sie im mikrochemischen Nachweis vorkommen, quantitativ zu Silber reduzieren läßt. Das Silber kann nach Entfernung des Chlors in Salpetersäure gelöst und nach VOLHARD, wie oben beschrieben, titriert werden.

Ausführung der Bestimmung.

1 bis 5 ccm⁴⁾ des silberhaltigen Blutes oder 1 bis 5 g der Silber enthaltenden frischen Organsubstanz werden in einem Zentrifugenrohr aus Porzellan⁵⁾ mit zirka 2 ccm konzentrierter Salpetersäure, 4 bis 5 Tropfen Perhydrol⁶⁾ und sicherheitshalber noch einigen Tropfen verdünnter HCl übergossen und über ganz kleiner Flamme auf dem Sandbad zirka eine Stunde erhitzt. Die Veraschung muß sehr vorsichtig geschehen, da das Gemisch leicht überschäumt. Die Lösung muß nach Beendigung der Veraschung hellgelb sein, ist jedoch nicht immer ganz klar, sondern kann außer dem Chlorsilber leichte, weißliche Flocken enthalten, die aber den Fortgang der Analyse nicht stören, da sie sich jetzt bei der Zugabe von Wasser in diesem ohne weiteres auflösen. Es wird nach Verdünnung mit Wasser zehn Minuten scharf abzentrifugiert und die überstehende klare Lösung vorsichtig abgegossen. Man gießt einige ccm Wasser darauf, rührt den Niederschlag auf, zentrifugiert wieder scharf ab und gießt das Waschwasser weg. Diese Waschung

⁴⁾ Mehr als 5 ccm Blut oder 5 g Substanz lassen sich in einem Zentrifugenrohr schlecht veraschen.

⁵⁾ L. PINCUSSEN und ARINSTEIN, Chemiker-Zeitung 1925. S. 980.

⁶⁾ Statt des Perhydrols kann auch Kaliumpermanganat in kalt gesättigter Lösung angewandt werden, das während der Veraschung tropfenweise zugesetzt wird.

ist so oft zu wiederholen, bis das Waschwasser mit zugefügter Salpetersäure und Silbernitratlösung keine Trübung mehr gibt, der Niederschlag also chlorfrei gewaschen ist. Jetzt fügt man zu dem Niederschlag im Zentrifugenrohr zirka 1 ccm konzentriertes Ammoniak und zirka 10 ccm kochende 25% ige Traubenzuckerlösung hinzu. Die Traubenzuckerlösung, welche nicht älter als zwei Tage sein darf, da sonst ihre Reduktionskraft geschwächt ist, muß unbedingt s i e d e n d zugegossen werden. Nun wird wieder abzentrifugiert. Die Silberkörnchen haben sich am Boden abgesetzt und die Lösung muß jetzt klar sein. Bei Bestimmung größerer Silbermengen über 1 mg Ag in der Analysenlösung kann die Lösung durch kolloidal gelöst gebliebenes Silber braun gefärbt erscheinen. In diesem Fall ist nach Zufügung von zirka 0,1 bis 0,5 g festem Magnesiumsulfat nochmals längere Zeit scharf zu zentrifugieren, wodurch das Silber quantitativ ausgeflockt wird. Die klare überstehende Lösung wird abgegossen und nach Zufügen von Wasser und Aufrühren des Niederschlages wieder zentrifugiert. Jetzt wird das Silber in 1 ccm verdünnter Salpetersäure, nötigenfalls unter Erwärmen, gelöst, die Lösung in ein kleines ERLÉNMEYER-Kölbchen gespült und unter Zusatz einiger Körnchen Eisenammonalaun, wie oben beschrieben, mit Rhodan-ammon titriert.

Man kann die Veraschung auch bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Sandbad in einem unten spitzen Zentrifugenglas aus Jenaer Glas ausführen, in dem dann auch die weiteren Arbeiten vorgenommen werden und auch gleichzeitig titriert werden kann.

Es lassen sich auf diese Weise noch 10 γ Silber in Blut oder Organsubstanz mit einem Fehler von 2% bestimmen.

Testanalysen.

I. Zweimal je 5 ccm Blut wurden mit je 0,1 ccm einer n/1000-Silbernitratlösung vermischt, analysiert und ergaben bei der Titration einen Verbrauch

| | |
|--|------------------|
| von 0,10 ccm n/1000-Rhodanammonlösung entspr. . | 10,7 γ Ag |
| bzw. v. 0,102 ccm n/1000-Rhodanammonlösung entspr. . | 10,9 γ Ag |
| statt theoretisch | 10,7 γ Ag |

II. Zweimal je 3 g Leber wurden mit je 0,1 ccm derselben Silbernitratlösung vermischt, analysiert und ergaben bei der Titration einen Verbrauch

von 0,10 ccm n/1000-Rhodanammonlösung entspr. . 10,7 γ Ag
bzw. v. 0,099 ccm n/1000-Rhodanammonlösung entspr. 10,6 γ Ag
statt theoretisch 10,7 γ Ag

III. 5 ccm Blut wurden ohne Silberzusatz analysiert und ergaben bei der Titration mit dem ersten Tropfen Rhodanammon Rotfärbung.
