

Genauer quantitativer Nachweis des Chlors in den thierischen Flüssigkeiten ohne Verbrennung.

Von Prof. Dr. J. Latschenberger und Dr. O. Schumann.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Freiburg i. B.).
(Der Redaction zugegangen am 28. Februar.)

Qualitative Analyse.

Wenn man überhaupt nur die Gegenwart der Chloride in thierischen Flüssigkeiten nachweisen wollte, so war man in den meisten Fällen genöthigt die Verbrennung zu machen, da diese Flüssigkeiten an und für sich schon mit Silbernitratlösung Niederschläge geben und man deshalb den Chlorsilberniederschlag nicht erkennen konnte. Der eine von uns gebrauchte schon seit langer Zeit in solchen Fällen eine Methode, die die Verbrennung erspart. Es wird zu der zu untersuchenden Flüssigkeitsprobe ungefähr das gleiche Volum einer kalt gesättigten Lösung von chlorefreiem Kupfersulphat zugesetzt; beim Harn oder bei Flüssigkeiten, die die stickstoffhaltigen Endprodukte des thierischen Stoffwechsels oder denselben nahestehende Substanzen in grösserer Menge enthalten, ist es gut etwas mehr — bis ungefähr zwei Volumina — zu nehmen. Hierauf wird mittelst chlorefreier Natronlauge, deren Bereitung wir später angeben wollen, genau neutralisirt; man muss sich hüten zu viel Alkali zu nehmen, da sonst Körper in Lösung gehen, die man aus der Flüssigkeit entfernt haben will. Da die Masse zu einem dicken Brei wird, so muss man so viel Wasser zusetzen, dass das Ganze dünnflüssig wird; es wird vom reichlichen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf Chlor mittelst Silbernitratlösung in der gewöhnlichen Weise geprüft. Das Filtrat muss vollständig klar und farblos sein.

Diese Methode kann bei allen thierischen Flüssigkeiten

angewandt werden, so beim Harn, Blut, Milch etc. Bei Eiweisslösungen kann man Sodalösung — die sehr leicht chlorfrei erhalten werden kann durch Umkrystallisiren der zu verwendenden Soda — statt Natronlauge anwenden. Wenn man z. B. bei der Dialyse des Eiweisses wissen will, ob alle Chloride schon entfernt sind, so kann man bei der Anwendung der beschriebenen Methode sehr gut solche Sodalösung gebrauchen; ausserdem braucht man, da die Lösung verdünnt ist, nicht so viel Kupfersulphat zu nehmen als sonst.

Quantitative Analyse.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese sehr bequeme Methode auch bei der quantitativen Analyse zu verwerthen. Schon im October 1877 haben wir die Arbeit angefangen, wir wurden aber durch verschiedene Hindernisse aufgehalten und können deshalb jetzt erst zur Publikation schreiten. Wir suchten die bequemste und dennoch sichere Methode der Chlorbestimmung — die Titirmethode mittelst Silbernitrat anzuwenden. Erst nach langen und vergeblichen Versuchen, die wir hier nicht anführen wollen, gelangten wir zum Ziele. Das Haupthinderniss, das wir überwinden mussten, war der voluminöse Niederschlag; es ist immer eine verhältnissmässig grosse Menge Kupferlösung nöthig und, da alles Kupfer entfernt werden muss, erhält man so immer sehr viel Niederschlag. Allerdings ist nur beim Harn die grosse Menge nöthig, für die anderen Flüssigkeiten braucht man eine geringere Menge; es ist aber nicht angenehm bei der einen Flüssigkeit nach einer anderen Methode die Bestimmung vorzunehmen als bei einer anderen, deshalb strebten wir nach einer unter allen Umständen anwendbaren Methode. Der Niederschlag bedingt zwei Fehler. In Folge der Ausscheidung des Niederschlags tritt eine Verminderung des Flüssigkeitsvolums ein; die löslichen Substanzen sind in einem geringeren Volum vertheilt, die Lösung ist concentrirter geworden. Man bestimmt nun den Chlorgehalt der Volumseinheit, berechnet daraus und aus dem ursprünglichen Volum der verwandten Flüssigkeiten den Gesamtgehalt an Chlor und erhält daher eine zu grosse Zahl, man macht einen positiven Fehler. Anderer-

seits fanden wir durch Versuche, dass der Niederschlag die Concentration der Flüssigkeiten ändert — die Lösung ist verdünnter als sie nach der vorhandenen Menge der Chloride sein soll. Wir müssen annehmen, dass die Concentration der Lösung dicht um die Niederschlagstheilchen grösser ist und dass der übrige Theil der Lösung verdünnter ist als er der vorhandenen Menge der Chloride entsprechend sein soll; dies bewirkt einen negativen Fehler. Nach unseren Versuchen überwiegt dieser negative Fehler den früher angeführten positiven so, dass man zu wenig Chloride findet. Dass an keine chemische Verbindung hierbei zu denken ist, geht daraus hervor, dass man, wenn man mehrere Versuche mit derselben Lösung unter genau denselben Bedingungen gleichzeitig macht, sehr wechselnden Gehalt der Flüssigkeiten an Chloriden findet, natürlich stets zu wenig. Wir waren bestrebt diese Wirkung des Niederschlags, nachdem wir sie erkannt haben, zu beseitigen und es glückte uns dies durch Wasserzusatz zu erreichen. Je mehr Wasser bei derselben Niederschlagsmenge vorhanden ist, um so geringer ist die Concentration um die einzelnen Niederschlagstheilchen, um so weniger wird also vom Niederschlag zurückgehalten, um so kleiner wird der durch die Einwirkung des Niederschlags auf die Concentration bedingte Fehler sein. Andererseits ist auch die durch Ausscheidung des Niederschlags bedingte Verminderung des ursprünglich angewandten Flüssigkeitsvolums relativ um so kleiner, je grösser die Flüssigkeitsmenge bei gegebenem Niederschlag ist. Durch diese Erfahrungen und Ueberlegungen ist der Wasserzusatz veranlasst worden, den der Leser später bei den Analysen finden wird.

Zur Durchführung der Analyse ist folgendes nöthig:

Chlorfreie Natronlauge. Die gewöhnliche Natronlauge ist stets chlorhaltig. Am einfachsten erhält man chlorfreie Natronlauge, wenn man sie aus dem käuflichen Natriummetall darstellt. Wenn man sie nicht selbst darstellen will, so übernimmt die Darstellung derselben jede bessere Apotheke¹⁾.

¹⁾ Der Apotheker Frank hier in Freiburg bereitet sie uns nach folgendem Recepte:

So bereitete Natronlauge hatten wir über $\frac{3}{4}$ Jahre im Institut aufbewahrt und noch ebenso brauchbar nach dieser Zeit gefunden wie frischbereitete. Es ist gut die Lauge mit $1\frac{1}{2}$ –2 Theilen Wasser vor dem Gebrauche zu verdünnen so dass ungefähr 10–12 Ccm. genügen, um aus 20 Ccm. einer bei Zimmertemperatur gesättigten Kupfersulphatlösung alles Kupfer auszufällen. Zu starke Concentration ist nicht angenehm bei genauer Neutralisation, zu starke Verdünnung bedingt wieder grösseren Zeitverlust beim Neutralisiren. Man macht sich am besten die verdünnte Lösung erst, wenn man eine Reihe von Analysen vornehmen will; ferner ist es gut sie gleich in grösserer Menge anzufertigen, da man dann die zur Neutralisation nöthige Menge genau kennt und deshalb bis nahe an die Grenze rasch zufließen lassen kann und erst dann vorsichtiger zu sein braucht. Zur qualitativen Analyse reicht man bei Eiweisslösungen mit chlorfreier Sodalösung aus, wie früher schon angeführt worden ist.

Chlorfreie Kupfersulphatlösung. Diese ist leicht zu erhalten. Wir haben gefunden, dass das reine Kupfersulphat der Apotheken chlorfrei ist. Sollte es nicht bei allen Sorten der Fall sein, so kann man ja leicht durch Umkrystallisiren das Sulphat reinigen. Wir lösten in der Wärme das Kupfersulphat im Wasser auf und liessen nach dem Filtriren ruhig abkühlen und den überschüssigen Theil des Salzes auskrystallisiren; die über den Krystallen stehende Flüssigkeit wurde in Flaschen verschlossen und für die Analyse aufbewahrt. Es ist also eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung.

Ausführung der Methode.

Man bringt 10 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein

40 gr. Natriummetall werden von der braunen Kruste befreit, in dünne Scheiben geschnitten und in 250 Ccm. Alkohol (96%) aufgelöst: geht dies langsam, so fügt man etwas Wasser von 300 Ccm. Wasser hinzu. Ist alles aufgelöst, so wird der Rest der 300 Ccm. Wasser hinzugegeben, im Dampfbad auf 150 Ccm. eingeengt, bei Luftabschluss durch Glaswolle filtrirt.

Die Auflösung im Alkohol geschieht, um Explosionen zu vermeiden.

Bechergläschen und fügt mittelst einer Pipette 20 Ccm. der Kupferlösung und 20 Ccm. Wasser hinzu. Sodann lässt man aus einer Bürette mit Erdmann'schem Schwimmer so viel von der Natronlauge zu bis neutrales Lakmuspapier ¹⁾ vollständige Neutralität der Flüssigkeiten anzeigt. Es ist ein schwaches Neigen zur sauren Reaktion weniger schädlich als ein solches zur alkalischen. Man fügt noch 60 Ccm. Wasser unter Umrühren hinzu und filtrirt nach einigem Stehen durch ein Faltenfilter. Das Filtrat muss vollständig klar und farblos sein; wenn es eine Spur grüner Färbung zeigt, so kann es noch benützt werden, keinesfalls aber, wenn es deutlich grün gefärbt ist, es ist dann die Reaktion nicht mehr neutral. Von dem Filtrat werden 60 Ccm. genommen und in demselben durch Titiren mittelst Silbernitratlösung der Chlorgehalt ermittelt und daraus durch einfache Rechnung der Chlorgehalt des gesammten Volumens der angewandten Flüssigkeiten bestimmt, der genau gleich ist dem Chlorgehalt der 10 Ccm. der untersuchten Flüssigkeit. Dieses Gesamtvolumen be-

¹⁾ Unter neutralem Lakmuspapier verstehen wir solches, dessen Farbe zwischen der des blauen und rothen Papiers liegt und die man mit violet bezeichnen kann. Die Bereitung ist nicht ganz einfach und sie wird in den Lehrbüchern nicht angegeben. Man bereitet sich wie gewöhnlich die wässrige Lösung des Lakmus (1 Theil käuflichen Lakmus, 5 Theile Wasser), filtrirt und fügt mittelst eines Glasstabes so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu bis ein auf Filtrirpapier von derselben Sorte, welche mit der Lösung getränkt werden soll, gebrachter Tropfen nach dem Trocknen nicht mehr einen blau- sondern violettgefärbten Fleck hinterlässt; um rascher zum Ziel zu kommen, kann man über einer Flamme den Tropfen trocknen, es kommt aber auch da noch vor, dass nach selbstständigem Trocknen der Fleck doch noch blau wird; es ist deshalb gut, sich möglichst der rothen Farbe zu nähern, ohne sie natürlich zu erreichen. Hat man sich überzeugt, dass die Flüssigkeit auf dem Papier nach freiwilligem Trocknen violette Flecken erzeugt, so trinkt man das in Streifen zerschnittene Papier, man nimmt hierzu am besten feines, schwedisches Filtrirpapier, mit der Lösung u. s. w. Wir empfehlen so bereitetes Lakmuspapier als ausserordentlich bequem und empfindlich; die geringste Menge Alkali verändert die Farbe in blau und die geringste Menge Säure in roth, so dass dieses Lakmuspapier für beide Reaktionen sehr empfindlich ist.

steht also aus: 10 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit, 20 Ccm. Kupferlösung, 20 Ccm. Wasser, dem Volumen der zugesetzten Natronlauge und 60 Ccm. Wasser; also aus 110 Ccm. + dem Volum der Natronlauge.

In Bezug auf die Mohr'sche Titirmethode müssen wir einiges hinzufügen. Bekanntlich muss die Flüssigkeit neutral reagiren, deshalb giebt Hoppe-Seyler (Handbuch der physiol. u. pathol. chem. Analyse, Berlin 1875, S. 286) an, man soll die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuern und dann durch eine Messerspitze reiner (durch Auswaschen chlorfrei gemachter) Kreide neutralisiren. Wir haben dieses immer gethan, obwohl unsere Flüssigkeit schon neutral reagirte; es hat der Kreidezusatz nämlich den Vortheil, dass die überflüssig zugesetzte Kreide bei ihrer feinen Vertheilung durch die ganze Flüssigkeit das Eindringen des Lichtes in das Innere der Flüssigkeit hindert. Man merkt deshalb während der kurzen Zeit des Titirens gar nichts von der Zersetzung des Chlorsilbers, welche sich sonst unangenehm bemerkbar macht und die Erkennung des Farbenwechsels erschwert. Es ist nothwendig, dass man eine bestimmte Menge des einfach chromsauern Kali zusetzt; ist die Menge zu gering, so ist die Färbung zu schwach um die ersten Spuren des Farbenwechsels zu sehen, ist sie zu gross, so herrscht die gelbe Farbe der Lösung so vor, dass ebenfalls die ersten Spuren des chromsauerer Silber nicht bemerkt werden; wir haben auf je 5 Ccm. der Probe einen Tropfen einer kalt gesättigten Lösung des einfach chromsauerer Kali genommen, so dass wir zu unsern 60 Ccm. mittelst eines Tropfröhrchens 12 Tropfen zu setzen. Die Methode ist dann so genau, dass 1—2 Tropfen der Silberlösung die Grenze, die erste bleibende Spur der Rothfärbung herbeiführt. Wenn man die 60 Ccm. des Filtrates abgemessen hat, die zur Chlorbestimmung dienen, so nimmt man etwas von dem übrig bleibenden Filtrat und stellt damit die Trommer'sche Zuckerprobe an. Findet man Zucker in irgend erheblicher Menge, so kann unsere Methode nicht angewandt werden, ausser man weiss sicher, dass die Reduction nicht von Traubenzucker

sondern z. B. von Milchzucker herrührt. Bei allen Flüssigkeiten, die Traubenzucker in erheblicher Menge enthalten, kann unsere Methode nicht angewandt werden. Das ist der einzige Fall, in dem sie uns in Stiche liess. Da alle normalen thierischen Flüssigkeiten keine so erheblichen Zuckermengen enthalten, so kann da ausnahmslos die Methode angewandt werden; bei den pathologischen, traubenzuckerhaltigen Flüssigkeiten also vor allem bei dem gewöhnlichen diabetischen Harn, — der diabetische Harn von Wöchnerinnen, der ja nach mehreren Untersuchungen Milchzucker enthält, ist vielleicht ausgenommen — ist die Verbrennung bei genauer Bestimmung nicht zu umgehen. Unsere Methode giebt nämlich, wenn das Filtrat zuckerhaltig ist, zu hohe Zahlen. So liegt die nach unserer Methode gefundene Zahl beim diabetischen Harn zwischen der Zahl, die die Verbrennung giebt, und der, welche man erhält, wenn man den frischen Harn sofort titrirt. Genau so ist es, wenn man zu normalem Harn oder zu einer Eiweisslösung etc. Traubenzucker hinzusetzt. Wir haben es versucht den Zucker aus dem Filtrat zu entfernen und es gelang uns auch und wir konnten dann unsere Methode anwenden; aber das Verfahren ist dabei so umständlich, dass wir die Verbrennung vorziehen. Dass der Zucker trotz neutraler Reaktion in das Filtrat übergeht, stimmt mit den Angaben von Worm-Müller und J. Hagen (Pflüger's Archiv, 17. Bd. S. 601) überein. Der Milchzucker hindert dagegen nicht bei der Anwendung unserer Methode, wie wir später bei der Chloridbestimmung der Milch sehen werden.

Von jeder Flüssigkeit wurden mehrere Proben verbrannt und der Chloridgehalt der Asche bestimmt; ebenso wurden in mehreren Proben die Chloride nach unserer Methode bestimmt. Bevor wir zur Mittheilung der Resultate gehen, müssen wir einige Worte über die Verbrennung der thierischen Flüssigkeiten hinzufügen. Es ist das um so nöthiger, als in den Lehrbüchern nicht auf alle oft sehr wichtigen Nebenumstände, die das Gelingen möglich machen, aufmerksam gemacht wird; ferner ist die Bestimmung des Chlorid-

gehalten der beste Prüfstein für die gelungene Verbrennung; denn die Chloride sind es, die sich verflüchtigen, wenn unachtsam bei der Verbrennung vorgegangen wird. Es ist die ganze Verbrennung natürlich schlecht, wenn man konstatiert hat, dass Chloride fortgegangen sind, da nicht bloß das Chlor fehlt, sondern auch die damit verbundenen Basen; da man nicht wissen kann, welche Basen fehlen etc., so kann eine solche Verbrennung nicht gebraucht werden. Will man sichere Resultate haben, so muss man mindestens zwei Verbrennungen derselben Substanz machen und bei beiden den Chloridgehalt bestimmen; stimmt er in beiden Fällen überein, so ist die Verbrennung gelungen, wenn nicht — so muss eine neue gemacht werden und dies so lange bis mindestens bei den zwei letzten die Analysen übereinstimmen. Die Verbrennung nahmen wir ausnahmslos in flachen Platinschalen vor.

Bei normalem Harn haben wir nach Neubauer's Vorschrift Salpeter zugesetzt und damit verbrannt; auf 10 Ccm. Harn haben wir eine starke Messerspitze chlorfreien Salpeter genommen. Vermuthet man Chlorammonium in dem Harn, so muss nach Salkowski (Zeitschrift f. physiol. Chemie I. S. 16) ausserdem noch kohlsaures Natron zugesetzt und damit eingedampft werden, damit alles Chlorammonium in Chlornatrium übergeführt wird. Bei normalem Harn, wenn kein Salmiak verfüttert worden ist, ist dieses nicht nothwendig. Wenn der Harn Eiweiss oder Zucker enthält, dann kann Neubauer's Methode nicht angewandt werden, weil der trockene Rückstand bei stärkerem Erhitzen, wie es für die Veraschung nothwendig ist, explodirt; es muss dann der Harn so verascht werden wie alle anderen Flüssigkeiten — ohne Salpeterzusatz. Um möglichst vor Verlusten der Chloride einerseits gesichert zu sein und um andererseits die Veraschung, die durch die die Kohle umhüllenden Chloride verzögert wird, zu beschleunigen, hat man nach dem Vorgang von Fresenius (Anleitung zur quantitativen chem. Analyse; Hoppe-Seyler, Handbuch der physiol. u. pathol. chem. Analyse) zuerst nur verkohlt, die Kohle mit Wasser

in der Wärme ausgelaugt, durch ein aschfreies Filter abfiltrirt und nun Filter und Kohle getrocknet und verascht. Es wäre dieses ganz gut, wenn man in der That in der Platinschale die ganze Masse immer in Kohle verwandeln könnte, ohne die Hitze so zu steigern, dass Verluste eintreten; dieses ist aber nicht möglich, da sich die Massen aufblähen, dadurch von dem Boden der Schale abheben und deshalb die oberen Schichten nicht verkohlt werden können. Es enthält dann das Extrakt ölige, empyreumatische Substanzen, die es dunkel färben; es muss daher das Extrakt abermals eingedunstet und verascht werden, wodurch die Operation komplizirt wird. Wir haben uns deshalb eines Verfahrens bedient, das in der That es möglich macht die ganze Masse zu verkohlen, so dass das wässerige Extrakt vollständig farblos ist und daher sofort zum Titriren verwandt werden kann.

Methode der Veraschung. 10 Ccm. der Flüssigkeit werden in einer geräumigen, flachen Platinschale über einem Bunsen'schen Brenner mit gut regulirbarer Flamme allmählig zur Trockne abgedunstet; die Flüssigkeit darf nie kochen, da sonst durch verspritzen Verluste eintreten. Wenn keine Dampfwölken entweichen, erhitzt man vorsichtig stärker, so dass starke Nebel entweichen; erst dann, wenn die Nebelentwicklung schwach geworden ist, erhitzt man weiter. Es ist gut, wenn man nach und nach alle Stellen der Schale, die von der Masse bedeckt sind, über die Mitte der Flamme bringt und so lange erhitzt, bis keine Nebel mehr entweichen. Ist man so weit, so geht man mit der Erhitzung weiter und zwar neigt man die Schale, so dass der Rand der zu verkohlenden Masse über die Flammenmitte kommt und nun erhitzt man bis zur schwachen Rothgluth, die man im Schatten eben wahrnimmt, nicht aber bei vollem Tageslicht. Es verkohlt da der Rand und zieht sich von der Schale etwas zurück; man geht so rings um den Rand fort und macht es schliesslich in der Mitte ebenso. Die oberen Theile der aufgeblähten Masse sind hierbei natürlich nicht verkohlt worden. Man dreht die Flamme nieder, nimmt vom Feuer, lässt etwas abkühlen und befeuchtet dann mittelst

eines Tropfröhrchens die ganze Masse; darauf wird sie mit einem Glasstabe auf den Boden der Schale niedergedrückt, so dass sie überall dicht an den Boden anliegt; das Befeuchten hindert, dass hiebei von der spröden Masse Theilchen wegspringen. Wenn am Glasstab etwas geblieben ist, spült man denselben mit einigen Tropfen Wasser in die Platinschale ab, legt den Glasstab so bei Seite, dass der Theil desselben, welcher mit der Masse in Berührung war, nirgends berührt wird, da er später nochmals verwandt wird. Die Masse wird zur Trockne gebracht und dann werden in derselben Weise wie früher alle Stellen erhitzt bis keine Nebel mehr entweichen. Sollte sich die Masse abermals stark aufblähen, so müsste das Verfahren wiederholt werden, — es ist uns aber nie vorgekommen. Es wird jetzt wieder an allen Stellen die Masse bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, man nimmt aber dieses Mal den Glasstab und drückt sie gegen die glühende Stelle bis sie in sprödes Kohlenpulver verwandelt ist, dem schon mehr oder weniger Asche beigemischt ist; so verfährt man mit allen Theilen der Masse. Es ist nicht gut so lange zu erhitzen bis alles in Asche verwandelt ist, da man bei langem Erhitzen einer Stelle doch Verluste erleidet. Man macht die Flamme klein, lässt abkühlen, füllt die Schale mit Wasser und erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein aschefreies oder doch in diesem Falle chlorfreies Filter; das Filtrat muss vollständig farblos sein. Das Filter wird mit dem Glasstab auf den Deckel der Platinschale fest angedrückt und langsam getrocknet; der Trichter wird mit etwas Wasser, das in das Filtrat fließt, ausgespült. Wenn das Filter trocken ist, so wird es allmähig erhitzt an allen Stellen bis keine starken Nebel mehr entweichen; sollten sich Funken an der Oberfläche des Papiers zeigen, so werden sie mit dem Glasstab zerdrückt. Das Papier wird allmähig spröde und lässt sich zertheilen; die Stücke werden zu einem Häufchen zusammengeschürt, im Innern glüht die Masse, ohne dass aussen die Glut erscheint. Man schürt fleissig zusammen, bis die ganze Masse auf diese Weise bei der geringsten Hitze in Asche verwandelt ist. Die Asche wird in das Filtrat mit

Wasser hinein gespült: es ist nicht nöthig, dass alle Kohle verschwunden ist, einzelne Kohlentheilchen schaden nicht. Um eine bestimmte Wassermenge zu haben, misst man vor der Operation 60 Ccm. Wasser ab und diese genügen um alle Operationen damit durchzuführen. Man hat also schliesslich die ganze Asche in 60 Ccm. Wasser und in dieser Lösung werden die Chloride in der früher beschriebenen Weise bestimmt. Es ist gut diese Wassermenge zu nehmen, weil bei unserer Methode auch in 60 Ccm. die Chloride bestimmt werden und man so unter möglichst gleichen Umständen arbeitet.

Wir geben bei der Mittheilung unserer Resultate den Chlorgehalt, wie es allgemein üblich ist stets in Form von Chlornatrium in Gewichtsprozenten an. Wir wollen bei allen Flüssigkeiten nur das Resultat einer Analyse anführen.

Analytische Belege.

Harn. Wir analysirten ausnahmslos Menschenharn. Es ist durch viele Arbeiten, die wir nicht einzeln aufzählen wollen, bekannt, dass die unmittelbare Titrirung der Chloride im frischen Harn zu hohe Zahlen giebt und dass der Harn verbrannt werden muss, um richtige Resultate zu erhalten. Wir haben den normalen Harn nach Neubauer's Vorschrift mit Salpeter verbrannt. Die Analyse ergab als Mittel aus 3 Verbrennungen: 1.56% ClNa. (Maximum 1.594%, Minimum 1.556%) Mittel aus 3 Bestimmungen nach unserer Methode: 1.55% ClNa. (Maximum 1.587%, Minimum 1.530%). Mittel aus 3 Titrirungen im frischen Harn: 1.68% ClNa. (Maximum 1.706%, Minimum 1.660%).

Bei diabetischem Harn erwies sich unsere Methode als ungeeignet, um durch sie ebenso genau den Chloridgehalt zu erfahren wie durch die Verbrennung. Die Zahlen, die wir nach unserer Methode erhielten, liegen zwischen den Zahlen der Verbrennung und der unmittelbaren Titrirung. Alle Mittel, um unsere Methode auch da anzuwenden, machen die Operation viel umständlicher als die Verbrennung, wir ziehen daher bei stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten diese vor. Die Verbrennung des diabetischen Harns kann nicht mit Salpeter vorgenommen werden, da damit Explosion eintritt.

Sie verläuft wie bei allen Flüssigkeiten mit starkem Zucker-
gehalt in etwas anderer Weise wie bei den übrigen Flüssig-
keiten. Es wölbt sich bei der Verkohlung die ganze Masse
über die Schale heräus; das schadet nicht, da die Schalen-
ränder frei bleiben, über diese tritt die Masse nicht hinaus.
Man kann sehr gut die Theile der Masse, welche an der Pla-
tinschale anliegen, verkohlen und nach dem Befeuchten wie
gewöhnlich mit dem Glasstab an den Boden andrücken. Wir
wollen ein Beispiel folgen lassen:

Mittel aus zwei Verbrennungen: 0·330% ClNa. (Max-
imum 0·331%, Minimum 0·329%). Mittel aus drei Bestim-
mungen nach unserer Methode: 0·391% ClNa. (Maximum
0·402%, Minimum 0·383%). Gewöhnliche Titrirung: 0·410%
ClNa.

Eiweisshaltiger Harn kann ebenfalls nicht mit Salpeter
verascht werden, da die Masse bei starkem Erhitzen nach
dem Trocknen explodirt.

Eiweisslösung. Es lag nicht in unserem Plan den
Chloridgehalt des Hühnereiweisses überhaupt zu bestimmen,
sondern es sollten die Chloride bei Gegenwart von Eiweiss
bestimmt werden: es sollte dieses ein Vorversuch sein für
die Bestimmung der Chloride in den eiweisshaltigen, thierischen
Flüssigkeiten. Wir bereiteten uns deshalb eine Lösung des
Hühnereiweisses durch Verdünnen mit Wasser und bestimmten
nach dem Filtriren die Chloride nach beiden Methoden. Wir
haben mehrere Analysen durchgeführt und wollen hier eine
mittheilen. Das spez. Gewicht der Lösung war: 1·006.

Mittel aus zwei Verbrennungen: 0·0695% ClNa. (Max-
imum 0·070%, Minimum 0·069%). Mittel aus zwei Bestim-
mungen nach unserer Methode: 0·068% ClNa. (Maximum
0·069%, Minimum 0·067%).

Milch. Wir nahmen Kuhmilch zu unseren Analysen.
Die Masse wird beim Verkohlen nicht wie bei den übrigen
Flüssigkeiten porös, sondern sie bildet eine feste Schwarte;
bei dem Zerdrücken derselben mit dem Glasstab muss man
deshalb vorsichtig sein, damit man nicht trotz der Befeuchtung
durch das Wegspringen der harten Theilchen Verluste erleidet.

Das Filtrat, das man bei der nach unserer Methode durchgeführten Analyse erhält, ist vollständig klar und farblos; es reduziert Kupferlösung, es ist also Milchzucker darin enthalten. Trotzdem stimmen die Zahlen der Analysen, es schadet also die Gegenwart des Milchzuckers nicht wie die des Traubenzuckers. Das Resultat einer Analyse ist:

Mittel aus zwei Verbrennungen: 0·146% ClNa. (Maximum 0·148% , Minimum 0·144%). Mittel aus zwei Bestimmungen nach unserer Methode: 0·143% ClNa. (Maximum 0·144% , Minimum 0·142%).

Blut. Wir analysirten Rinderblut. Wenn man defibrirtes Blut ohne allen Zusatz nimmt und damit die Analyse macht, so erhält man weder bei der Verbrennung noch nach unserer Methode übereinstimmende Resultate. Es gelingt nämlich nicht das Blut so zu mischen, dass bei jeder Probe gleichviel Blutkörperchen sind. Es müssen daher die Blutkörperchen durch Wasserzusatz gelöst werden. Wir setzen deshalb zu dem zu untersuchenden defibrirten Blut das gleiche Volum Wasser und wenn das Blut nach einiger Zeit vollständig lackfarben geworden ist, nehmen wir die Proben zu den Verbrennungen und zu unseren Analysen. Man darf natürlich dann bei der Berechnung der Analysen nicht auf die Verdünnung vergessen. Das Resultat einer Analyse ist:

Mittel aus zwei Verbrennungen: 0·557% ClNa. (Beide Verbrennungen gaben dasselbe Resultat). Mittel aus zwei Bestimmungen nach unserer Methode: 0·549% ClNa. (Maximum 0·5497% , Minimum 0·5479%).

Galle. Wir analysirten Rindergalle. Da diese auch keine vollständig homogene Flüssigkeit ist, indem sie Mucin-klumpen enthält, so machten wir es so wie mit dem Blut, wir verdünnten mit dem gleichen Volum Wasser und dann erst nahmen wir die Analysen mit dieser Lösung vor. Wir wollen dieses Mal nicht nur das Resultat allein mittheilen, sondern als Beispiel die vollständige Analyse anführen:

Rindergalle; mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, spez. Gewicht 1·012, somit war das spez. Gewicht der Galle vor dem Wasserzusatz 1·024.

Verbrennungen: α 10 Ccm. verbrannt; verbrauchte Silberlösung: 2.41 Ccm. β 10 Ccm. verbrannt; verbrauchte Silberlösung: 2.49 Ccm.

Es enthalten also nach der Verbrennung α) 10 Ccm. der Lösung, d. i. 5 Ccm. Galle: 0.0241 gr. ClNa. und da das spec. Gewicht 1.024 ist, enthält die Galle 0.470% ClNa.; ebenso nach Verbrennung β) 0.486% ClNa.

Analysen nach unserer Methode:

α) 10 Ccm. Gallenlösung.	β) 10 Ccm. Gallenlösung
20 Ccm. Kupfersulphatlösung.	20 Ccm. Kupfersulphatlös.
80 Ccm. Wasser.	80 Ccm. Wasser.
11.67 Ccm. Natronlauge.	11.83 Ccm. Natronlauge.

S. 121.67 Ccm.

Summa 121.83 Ccm.

In 60 Ccm. des Filtrates die Chloride bestimmt; hierzu verbrauchte Silberlösung: 1.20 Ccm. daher für 121.67 Ccm. 2.434 Ccm. Es enthalten also 10 Ccm. der Lösung = 5 Ccm. Galle: 0.0243 gr. ClNa.

Demnach enthält die Galle: 0.4754% ClNa.

In 60 Ccm. des Filtrates die Chloride bestimmt; hierzu verbrauchte Silberlösung: 1.20 Ccm. daher für 121.83 Ccm. 2.437 Ccm. Es enthalten also 10 Ccm. der Lösung = 5 Ccm. Galle: 0.02437 gr. ClNa.

Demnach enthielt die Galle 0.4760% ClNa.

Resultat:

Mittel aus zwei Verbrennungen: 0.478% ClNa. (Maximum 0.486%, Minimum 0.470%). Mittel aus zwei Bestimmungen nach unserer Methode: 0.476% ClNa. (Maximum 0.4760%, Minimum 0.4754%).

Wir haben ausser den Kupfersalzen auch andere Metallsalze versucht, aber mit keinem günstigen Erfolg; da das Kupfersalz so vollständig unseren Anforderungen entsprach, so haben wir in dieser Richtung keine weiteren Versuche gemacht.

Um die Resultate besser übersehen zu können, wollen wir sie in einer kleinen Tabelle zusammenstellen:

Flüssigkeiten	Verbrennung.	Unsere Methode.
Menschenharn	1·56 ^o / _o	1·55 ^o / _o
Hühnereiweisslösung	0·0695 ^o / _o	0·068 ^o / _o
Kuhmilch.	0·146 ^o / _o	0·143 ^o / _o
Rinderblut.	0·557 ^o / _o	0·549 ^o / _o
Rindergalle.	0·478 ^o / _o	0·476 ^o / _o

Aus dieser Tabelle sieht man, dass die Zahlen so gut übereinstimmen, als es überhaupt möglich ist. Die relativ grösste Differenz zeigen die Zahlen der Blutanalysen. Dieses ist aber nur zufällig durch die Beobachtungsfehler veranlasst, wie die Zahlen der Gallenanalysen zeigen, die nach derselben Methode gewonnen sind. Es lässt sich dieser Fehler vermeiden, wenn man beim Blut und bei der Galle, bei den Flüssigkeiten also, die vor der Analyse verdünnt werden, statt 10 Ccm., 20 Ccm. der Lösung nimmt und dafür statt 80 Ccm. Wasser nur 70 Ccm. verwendet, so dass also doch 10 Ccm. der ursprünglichen Flüssigkeit analysirt werden. Ebenso verbrennt man 20 Ccm. der Lösung statt 10 Ccm. Uebrigens ist trotzdem die Abweichung so gering, dass sie nahe der Grenze des Beobachtungsfehlers liegt. Eine Eigen- thümlichkeit ist allen Zahlen, die nach unserer Methode ge- wonnen sind, gemeinsam: sie sind ausnahmslos kleiner als die Zahlen, die durch die Verbrennungsmethode gewonnen sind, wiewol die Abweichung gering ist. Wir führen die Erscheinung zurück auf die Wirkung des Niederschlags, so dass der Wasserzusatz seine Wirkung nicht vollständig aufhebt, sondern nur auf ein Minimum herabdrückt, was natürlich erwartet werden musste.

Wenn wir beide Methoden der Chloridbestimmung mit einander vergleichen, so müssen wir unserer Methode den Vorzug geben. Zunächst, weil sie viel rascher durchzuführen ist und leicht mehrere Analysen zu gleicher Zeit ausgeführt werden können. Ferner ist sie viel leichter und bequemer

in der Ausführung; sie erfordert nicht mehr Aufmerksamkeit und Uebung als die gewöhnlichste und einfachste quantitative Analyse; während die Verbrennung sehr schwierig ist und eine gewisse Uebung voraussetzt und dabei die volle, angestrenzte Aufmerksamkeit des Analytikers beansprucht. Endlich kann die Methode als Probe für die Verbrennung dienen, wenn man z. B. zur Bestimmung der übrigen Mineralbestandtheile dieselbe durchführen muss. Endlich hat die Methode noch eine ganz andere Bedeutung. Wir betrachten sie als den ersten, glücklichen Schritt zur Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Flüssigkeiten und Gewebe ohne Verbrennung, demnach überhaupt zur Erürung der Mineralbestandtheile, welche in den organischen Flüssigkeiten und Geweben als solche enthalten sind. Zunächst sind wir damit beschäftigt, die Methode so weit als möglich zur Bestimmung der übrigen Mineralbestandtheile der thierischen Flüssigkeiten auszunützen und es soll in einer folgenden Abhandlung über den qualitativen und quantitativen Nachweis des Ammoniaks berichtet werden.