

Ueber die Bestimmung der Chloride im Harn.

Von E. Salkowski.

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin).
(Der Redaktion zugegangen am 7. Juni 1881).

I. Die Bestimmung im Menschenharn.

Die quantitative Bestimmung der Chloride im menschlichen Harn wird jetzt wohl bei Weitem am häufigsten in der Art ausgeführt, dass man die organischen Substanzen nach dem Vorschlage von Neubauer durch Eindampfen und Schmelzen mit Salpeter zerstört und dann nach der Mohr'schen Methode titrit. Statt dieser benutzt F. Falk¹⁾ die Volhard'sche²⁾, bei welcher eine zur Ausfällung der Salzsäure mehr als ausreichende Menge Silberlösung hinzugesetzt und der Ueberschuss durch Rhodanammonium zurücktitirt wird. Bei Ausführung der Neubauer-Mohr'schen Methode benutze ich zum Neutralisiren der überschüssigen Salpetersäure statt des kohlen-sauren Kalks, der leicht etwas saure Reaction bestehen lässt, wenn er nicht frisch gefällt ist, kohlen-saures Natron, das tropfenweise bis zur neutralen Reaction zugesetzt wird. Ist dieser Punkt zufällig überschritten, so kann man die Alkaleszenz durch Zusatz von Essigsäure aufheben: ein kleiner Ueberschuss dieser schadet nicht, da chromsaures Silber in schwacher Essigsäure unlöslich ist. Beim Eindampfen und Schmelzen des Harns mit Salpeter kann, worauf ich vor einiger Zeit hingewiesen,³⁾ ein kleiner Verlust entsteht durch Verflüchtigung von Chlorammonium. Dies gilt für jeden Harn, ausser dem des Pflanzen-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. VIII, S. 12.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. 190, S. 1.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, S. 16.

fressers, speciell Kaninchen, welcher, wie ich gefunden habe,¹⁾ frei von Ammonsalzen ist. Der Fehler ist am grössten bei dem an Ammonsalzen reichen sauren Hundeharn, geringer beim Menschenharn, entsprechend seinem geringeren Gehalt an Ammonsalzen. Man kann diesem Verlust vorbeugen, wenn man dem Harn vor dem Eindampfen 1 gr. (trockenes) kohlen-saures Natron zusetzt.²⁾ Dasselbe setzt sich während des Eindampfens mit dem Chlorammonium des Harns in kohlen-saures Ammon und Chlornatrium um. Habel und Fernholz³⁾ haben sich überzeugt, dass bei dieser von mir angegebenen Modification sich nur minimale Spuren von Chloriden beim Schmelzen verflüchtigen, der gesammte Gehalt an Chloriden der Schmelze erhalten bleibt. Auch Feder und E. Voit⁴⁾ bestätigen meine Angaben über den Verlust, den man ohne Anwendung von kohlen-saurem Natron erleidet für Hundeharn, wenn derselbe auch in den von ihnen untersuchten Harnen nicht so gross war, wie in meinen Versuchen. (Es ist mir übrigens nicht ersichtlich, aus welchem Grunde Arnold dieses Verfahren das Feder-Voit'sche nennt, da ich die kleine Modification angegeben habe).

Wir besitzen somit eine Methode, welche die Bestimmung des Chlors im Harn mit aller Genauigkeit gestattet. Gegen dieselbe ist nur einzuwenden, dass sie recht zeitraubend ist. Ein Verfahren mit Umgehung der Veraschung blieb also immerhin wünschenswerth. In der That ist nun auch die directe Titrirung des Harnes nach Mohr empfohlen, indessen gleichzeitig wohl allgemein anerkannt, dass diese Methode auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen könne.⁵⁾ Neubauer⁶⁾ hat sich überzeugt, dass der beim Titriren erhaltene Niederschlag ausser Chlorsilber noch andere, in

¹⁾ Virchow's Archiv, Bd. 58, S. 486.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. II, S. 297.

³⁾ Pflüger's Archiv, Bd. XXIII, S. 123.

⁴⁾ Zeitschrift f. Biologie, Bd. XVI, S. 197.

⁵⁾ Auf die zur directen Bestimmung von Habel und Fernholz empfohlene Methode komme ich weiter unten zurück.

⁶⁾ Harnanalyse, 7. Aufl., S. 194.

Salpetersäure lösliche Silberverbindungen in erheblicher Menge enthält.

Hoppe-Seyler¹⁾ empfiehlt zur Correctur dieses Fehlers von der Anzahl der verbrauchten Cc. Silberlösung 1 Cc. abzuziehen. Bei geringem Chlorgehalt, wie in manchen Fieberharnen wird man sich indessen doch ungern zu dieser Correctur entschliessen, welche unter Umständen die Hälfte der überhaupt verbrauchten Silberlösung beträgt oder noch mehr.

Genauer untersucht ist der Fehler der Mohr'schen Methode von Habel und Fernholz, allerdings, wie es scheint, nur für normalen Harn. Sie fanden durchschnittlich ein fehlerhaftes Plus von 8%, d. h. setzt man den wirklichen Gehalt an Chloriden, den diese Autoren nach einem weiter unten zu besprechenden Verfahren bestimmten, = 100, so betrug der durch das Mohr'sche Verfahren ermittelte NaCl-Gehalt 108.

Die Ursache des fehlerhaften Plus ist nun nicht allein die Ausfällung von Harnsäure und Farbstoff, wie folgender Versuch zeigt:

400 Cc. normaler Harn von rothgelber Farbe, 1020 spec. Gew., saurer Reaction wurden so lange mit einer Lösung von geschmolzenen salpetersaurem Silber versetzt, bis das Filtrat sich bei erneutem Zusatz nicht mehr trübte, dagegen auf Zusatz von HCl eine leichte Trübung entstand. Das Filtrat blieb zu dieser Zeit mit chromsaurem Kali versetzt, klar, es entstand durchaus kein Niederschlag von chromsaurem Silber. Das Filtrat konnte sogar noch mit etwas Silberlösung versetzt werden, ohne dass chromsaures Kali einen Niederschlag bewirkte. In einem analogen mit 1%iger Kochsalzlösung ausgeführten Versuch fiel dagegen die Reaction auf Silber mit Salzsäure und mit chromsaurem Kali ziemlich zusammen. Der Harn enthält also ohne Zweifel Substanzen, welche die Endreaction hinausschieben, wahrscheinlich lösend auf chromsaures Silber wirken.

Im Filtrat war Harnsäure nicht nachweisbar; der auf Zusatz von Ammoniak und noch etwas Silberlösung ent-

¹⁾ Handbuch der chemischen Analyse, 4. Aufl., S. 307.

standene Niederschlag bestand vielmehr ausschliesslich aus Phosphaten. Die Harnsäure wird also, der allgemeinen Annahme entsprechend, durch die Silberlösung bei neutraler Reaction gefällt.

Die Phosphorsäure des Harns ist bei dieser Erscheinung nicht betheiligt, wie aus Folgendem hervorgeht: Harnbaryt-filtrat wurde mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Lösung von geschmolzenen Silbernitrat versetzt, bis das Filtrat sich auf Zusatz von Salzsäure ziemlich stark trübte. Eine Probe desselben Filtrates gab mit Kaliumchromat keinen rothen, sondern einen gelblichen Niederschlag von Baryumchromat. Da die Gegenwart von Baryum vielleicht störend auf die Silberreaction wirken konnte, so wurde dasselbe aus der Hauptmenge des Filtrates durch schwefelsaures Natron entfernt. Das nunmehr erhaltene Filtrat gab mit Salzsäure starke Trübung, blieb dagegen auf Zusatz von Kaliumchromat vollständig klar.

0,7875 gr. des bei Titiren des Harns nach Mohr unter Aufhebung der Endreaction durch etwas Chlornatrium erhaltenen Niederschlages wurde mit reiner Salpetersäure erwärmt, mit Wasser verdünnt, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat zur Entfernung von salpetriger Säure anhaltend gekocht, der Silbergehalt durch Titiren mit einer Rhodanammonlösung bestimmt, die auf die zur Chlorbestimmung gebräuchliche Silberlösung gestellt war. 25 Cc. der Rhodanlösung entsprachen 10 Cc. Silberlösung.¹⁾ 10 Cc. dieser 0,1 gr. NaCl. Die salpetersaure Lösung erforderte zur Endreaction

¹⁾ Zur Herstellung der Rhodanlösung löst man etwa 6 gr. reines käufliches Rhodanammonium in 1100 Cc. Wasser. Man füllt eine reine Bürette mit dieser Lösung, nachdem man sie wiederholt damit ausgespült hat (die zum Ausspülen benutzte Rhodanlösung kann zurückgegossen werden), misst dann 10 Cc. Silberlösung mit der Pipette genau ab, lässt in einem Kolben fließen, verdünnt auf etwa 100 Cc., setzt 4 Cc. Salpetersäure und 5 Cc. Eisenammoniakalaunlösung hinzu und lässt die Rhodanlösung einfließen, bis trotz starken Umschwenkens eine leichte röthliche Färbung bleibt. Aus zwei bis drei derartigen Bestimmungen, die stets sehr genau mit einander übereinstimmen, nimmt man das Mittel. Man misst dann 1 Liter der Lösung genau ab, giesst in

8,1 Cc. Rhodanlösung. Daraus berechnet sich der Gehalt an Silber als Chlorsilber zu 0,0795. Obige 0,7875 gr. enthielten also nur 0,708 gr. wirkliches Chlorsilber. Dieses = 100 gesetzt, betrug die obige Menge 111.

Wie gross der Fehler in Wirklichkeit beim Titriren ist, darüber geben nachstehende Versuche Auskunft.

Versuch I. Normaler menschlicher Harn; rothgelb, klar, sauer, 1019 spec. Gewicht. In zwei Proben von je 25 Cc. der Chlorgehalt nach Mohr bestimmt und verbraucht:

a) 35,9 Cc. b) 36,05 Cc.

(Ich muss nebenbei bemerken, dass ich die Erkennung der Endreaktion in stark gefärbten Harnen immer etwas unsicher finde, auch wenn man den Harn stark verdünnt. Man kann sich in zweifelhaften Fällen damit helfen, dass man mit einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert: mir scheint der Farbenwechsel in der umgekehrten Richtung leichter erkennbar, doch ist dieses in den vorliegenden Versuchen nicht geschehen).

Daraus berechnet sich der Gehalt an NaCl:

a) 1,436%, b) 1,442%, Mittel 1,439%.

Nunmehr wurden 10 Cc. Salpetersäure hinzugesetzt und gelinde erwärmt, bis der Niederschlag sich zusammenballte und weisse Farbe annahm, auf 100 Cc. aufgefüllt, durch Einsetzen in kaltes Wasser abgekühlt, das Volum von 100 Cc. genau hergestellt und durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt. In 90 Cc. des Filtrates wurde der Silbergehalt durch Titriren mit obiger Rhodanlösung bestimmt. Es wurde verbraucht bis zum Eintreten der Endreaction:

a) 10,35 Cc. b) 11,25 Cc.

also auf das Ganze berechnet:

a) 11,83 Cc. b) 12,50 Cc.

Mithin ist bei a) abzuziehen 4,732 Cc. Silberlösung; bei b) 5,00 Cc. und die corrigirten Werthe lauten:

eine trockene Flasche und setzt die erforderliche Wassermenge hinzu. Angenommen, man habe statt 25 Cc. nur 23,8 gebraucht, so findet man das Volumen, auf welches 1 Liter zu verdünnen ist, nach der Gleichung $23,8 : 25 = 1000 : x$.

Verbrauchte Silberlösung

a) 31,168 Cc. b) 31,05 Cc.

Die Berechtigung dieses Verfahrens liegt natürlich darin, dass Salpetersäure aus reinem Chlorsilber kein Silber aufnimmt. Aus den corrigirten Zahlen für verbrauchte Silberlösung berechnet sich der NaCl-Gehalt:

a) 1,246%, b) 1,244%, Mittel 1,240%.

Es lag nun sehr nahe, diese beiden Procedures in eine zu vereinigen und von vorneherein einen sicher zur Ausfällung der Salzsäure ausreichenden Ueberschuss von Silberlösung zuzusetzen. So ergab sich das Verfahren, das ich im Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1880, Nr. 10 kurz mitgetheilt habe. Der Vollständigkeit wegen sei es hier nochmals angeführt mit der einzigen Abänderung, die ich inzwischen zweckmässig gefunden habe, dass zum Ansäuern des Harnes nicht 2 Cc., sondern 4 Cc. Salpetersäure genommen werden.

10 Cc. Harn lässt man in ein Messkölbchen von 100 Cc. ablaufen, setzt dann 50—60 Cc. Wasser, 4 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 15 Cc. der zum Titriren benutzten Silberlösung (1 Cc. = 0,01 NaCl) hinzu, schüttelt kräftig durch, bis sich die Flüssigkeit klärt und der Niederschlag gut absetzt. Dieses pflegt durch einige Schüttelstösse erreicht zu sein. Nunmehr filtrirt man durch ein nicht angefeuchtetes Faltenfilter in einen trockenen Messcylinder oder besser noch in ein Kölbchen, das eine Marke am Halse für 80 Cc. trägt. Die Filtration erfordert bei gutem Papier nur wenige Minuten. Das Filtrat ist absolut klar und wenig gefärbt. Man überträgt nun das Filtrat in einen etwa 250 Cc. fassenden Kolben, spült das Messkölbchen nach, setzt 5 Cc. kaltgesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak hinzu und titirt mit Rhodanlösung bis zur bleibenden röthlichen Färbung.

Zur Berechnung des Gehaltes an Chlornatrium multiplicirt man die verbrauchten Cc. Rhodanlösung mit $\frac{5}{4}$, zieht diese Zahl von 37,5 ab, und multiplicirt den Rest mit 4. Man erhält so die Anzahl der Cc. Silberlösung, welche 100 Cc. Harn erfordern.

Bei geringerem Chlorgehalt reichen 10 Cc. Silberlösung aus. Die Verdünnung des Harns mit Wasser vor dem Zusatz von Salpetersäure hat den Zweck die sonst leicht eintretende Rothfärbung der Flüssigkeit zu verhüten.

Versuch II. In zwei Proben von je 10 Cc. desselben Harns, der zu I. gedient, wurde der NaCl-Gehalt nach dieser Methode bestimmt. 80 Cc. brauchten:

a) 5,60 Cc., b) 5,5 Cc.

Daraus berechnet sich der NaCl-Gehalt:

a) 1,220%, b) 1,225%, Mittel 1,223%.

Setzt man diesen Werth gleich 100, so ist der durch die Mohr'sche Methode erhaltene 117,6, also um 17,6% zu hoch.

Ich führe noch einige weitere Bestimmungen an, welche zum Theil einen niedrigeren, zum Theil aber auch einen noch weit grösseren Fehler ergeben.

Versuch III. Dünner normaler Harn von specifischem Gewicht 1010.

1) Je 20 Cc. mit Wasser verdünnt, nach Mohr titirt:

a) 9,5 Cc. Ag-Lösung, b) 9,3 Cc., also Gehalt an NaCl:

a) 0,475%, b) 0,465%, Mittel 0,470%.

Probe a) wird mit 4 Cc. Salpetersäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt: b) mit 2 Cc. und sehr gelinde erwärmt. 90 Cc. Filtrat brauchen Rhodanlösung:

a) 3,1 Cc., b) 2,9 Cc.

Daraus berechnen sich die corrigirten Werthe für NaCl:

a) 0,406%, b) 0,401%, Mittel 0,404%.

2) Die Bestimmung nach dem Volhard'schen Verfahren ergab bei Verwendung von 90 Cc. Filtrat verbrauchte Rhodanlösung in zwei Proben genau übereinstimmend 24,3 Cc. Daraus berechnet sich 0,42% NaCl. Dieser Werth = 100 gesetzt, ist der durch die Mohr'sche Bestimmung erhaltene 112.

Versuch IV. Fieberharn, klar, reich an Urobilin und harnsauren Salzen, eiweissfrei. spec. Gewicht 1024.

1) 20 Cc. mit Wasser verdünnt, nach Mohr titirt, verbraucht 14,5 Cc. = 0,725% Na Cl.

Dann wie bei dem vorigen Versuch mit 4 Cc. Salpetersäure versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt, abgekühlt, auf 100 Cc. gebracht. 90 Cc. Filtrat brauchte 11,70 Cc. Rhodanlösung also 100 Cc. 13,0 = 5,2 Cc. Ag-Lösung. Corrigirter Werth für Ag-Lösung 9,3 Cc., also 0,465% Na Cl.

2. Bestimmung nach der Volhard'schen Methode in 10 Cc. mit 10 Cc. Ag-Lösung. 90 Cc. Filtrat brauchen 12,1 Cc. Rhodanlösung. Dies ergibt 0,466% Na Cl.

Der Fehler bei der direkten Bestimmung nach Mohr ist, wie man sieht ein enormer. Setzt man den nach der Volhard'schen Methode ermittelten Werth = 100, so ist der nach der corrigirten Methode erhaltene 99,8, der directe Mohr'sche dagegen 155, also um mehr als die Hälfte zu hoch.

Es lässt sich voraussehen, dass der Fehler unter Umständen noch höher sein wird, so bei sehr chlorarmen Harnen von Hochfiebernden, namentlich Pneumonikern, die mir gerade nicht zur Verfügung standen.

Es erübrigt nun noch, den Nachweis zu führen, dass der bei dem gewählten Salpetersäurezusatz durch Silberlösung im Ueberschuss hervorgebrachte Niederschlag in der That nichts anderes, als Chlorsilber ist. J. Munk¹⁾ hat zwar vor einiger Zeit nachgewiesen, dass der Harn Spuren von Rhodansalzen enthält, die Mengen des Rhodans sind im Menschenharn aber so minimal, dass sie für die quantitative Bestimmung nicht in Betracht kommen. Dagegen fragt es sich, ob der unter den angegebenen Verhältnissen entstehende Niederschlag an Salpetersäure Silber abgibt. Ist dieses nicht der Fall, so liegt offenbar kein Grund vor, daran zu zweifeln, dass er ausschliesslich aus Chlorsilber besteht.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden zunächst Parallelversuche mit dem gewöhnlichen Salpetersäurezusatz in der Kälte und mit grossem Salpetersäurezusatz unter Erhitzen gemacht.

¹⁾ Viichow's Archiv, Bd. 69, S. 354.

Versuch V.

- 1) 10 Cc. Fieberharn. 10 Cc. Silberlösung. Sonstiges Verfahren, wie gewöhnlich. 80 Cc. Filtrat brauchen 10,3 Cc. Rhodanlösung.
- 2) 10 Cc. desselben Harnes, 25 Cc. Wasser, 25 Cc. Salpetersäure, 10 Cc. Ag-Lösung zum Sieden erhitzt und einige Zeit in gelindem Sieden erhalten etc.

80 Cc. Filtrat brauchen 10,4 Cc. Rhodanlösung. Die Uebereinstimmung zeigt, dass sich in Salpetersäure von etwa 1,1 spec Gewicht nicht mehr von dem Silberniederschlag löst, wie in schwach angesäuertem Wasser.

Wiederholt wurden ferner die in den angegebenen Bestimmungen erhaltenen Niederschläge auf ihre Löslichkeit in Salpetersäure untersucht. Die Niederschläge wurden mit Wasser gewaschen bis im Filtrat kein Silber mehr nachweisbar, dann entweder Niederschlag sammt Filter einige Zeit mit Salpetersäure gekocht, oder der Niederschlag abgespritzt und das überschüssige Wasser durch Abgiessen und Verdunsten entfernt. In der erkalteten, verdünnten salpetersauren Lösung waren nie mehr als Spuren von Silber nachweisbar. Schliesslich wurde noch eine grössere Menge Silberniederschlag auf diesem Wege untersucht.

100 Cc. normaler Harn von spec. Gewicht 1018 werden mit 500 Cc. Wasser, 40 Cc. Salpetersäure, 120 Cc. Ag-Lösung versetzt, dann auf 1000 aufgefüllt. Der Niederschlag, der sich gut absetzt, abfiltrirt, gewaschen, in einem Kolben mit soviel stärkster Salpetersäure versetzt, dass die Mischung etwa einem specifischen Gewicht von 1,3 entsprach, dann zum Sieden erhitzt, wobei ziemlich starke NO_2 -Entwicklung, einige Zeit im Sieden erhalten, dann mit Wasser stark verdünnt, filtrirt, nachgewaschen. In einer Probe des Filtrates entstand durch Salzsäure nur eine ganz leichte Trübung; der grössere Theil wurde nach starkem Auskochen und Erkalten mit Eisenammoniakalaun versetzt: schon die ersten $\frac{1}{10}$ Cc. der alsdann zugesetzten Rhodanlösung bewirkten dauernde Rothfärbung.

Aus diesen Versuchen folgt, dass der auf obigem Wege erhaltene Niederschlag in der That nur Chlorsilber, die Volhard'sche Methode für Menschenharn in der angegebenen Form also anwendbar ist.

II. Die Bestimmung der Chloride im Hundeharn.

Der Harn des Hundes enthält bekanntlich, namentlich bei Fleischfütterung, weit mehr Schwefel in neutraler Form im Verhältniss zur Schwefelsäure, wie der Harn des Menschen und der Pflanzenfresser. Diese schwefelhaltigen Körper sind nur zum kleineren Theile bekannt, zum grösseren unbekannt. Nach Schmiedeberg¹⁾ enthält Hundeharn constant unterschweflige Säure, nach J. Munk auch mehr Sulfoeyansäure, als Menschenharn. Wohl jeder bei Fleischfütterung entleerte Harn schwärzt sich bei Zusatz von Silberlösung sehr bald, namentlich bei Ueberschuss von Silberlösung und in dem Niederschlag ist Schwefelsilber nachweisbar. Die Schwefelsilberbildung wird allgemein auf die Gegenwart von unterschwefliger Säure bezogen: ich will hier nicht näher auf die Frage eingehen, ob diese Erklärung in der That für alle Fälle ausreichend ist; ich bemerke nur, dass ich nicht in allen solchen, mit Silberlösung sich schwärzenden, Harnen unterschweflige Säure habe nachweisen können. Wie dem auch sei, soviel ist klar, dass die direkte Mohr'sche Bestimmung unter diesen Umständen kein ganz richtiges Resultat geben kann. Es fragt sich indessen, wie gross der Fehler der Bestimmung sei. Um hierüber eine Vorstellung zu gewinnen, wurden die nachfolgenden Versuche an bei Fleischfütterung entleertem Hundeharn angestellt. Derselbe, vom spec. Gewicht 1046, gab mit Säure destillirt, eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, das Destillat war durch Schwefel(?) schwach getrübt, enthielt keine schweflige Säure.

Mit Säure versetzt, gab der Harn direct keine Schwefelausscheidung. Der Gehalt an Chlornatrium betrug 0,340%²⁾, nach Volhard bestimmt mit stärkerem Salpetersäurezusatz.

¹⁾ Archiv der Heilkunde, Bd. VIII, S. 429.

²⁾ Siehe weiter unten.

Je 10 Cc. dieses Harns wurden ohne Ansäuern mit 50 Cc. Wasser und wechselnden Mengen Silberlösung versetzt, dann auf 100 Cc. gebracht, filtrirt und in 80 Cc. der Silbergehalt durch Titiren mit Rhodanlösung nach Zusatz von 3,2 Cc. Salpetersäure festgestellt, hieraus der scheinbare Na Cl-Gehalt berechnet. Die erhaltenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuch VII.

Versuchs- Numer.	Zugesetzte Ag-Lösung in Cc.	80 Cc. Filtrat erfordern Rhodanlösung in Cc.	Scheinbarer Gehalt an Na Cl.	Zusatz von K_2CrO_6 bewirkt:
1.	10,0	14,5	0,420	Sofort, reichl. Niederschlag
2.	9,0	9,6	0,420	Gleichfalls.
3.	8,0	8,0	0,3924	Niederschlag.
4.	5,5	3,35	0,3824	Nichts.
5.	5,0	2,55	0,3725	do.
6.	4,2	1,20 ¹⁾	0,360	do.

Allerdings enthalten die im nicht angesäuerten Harn durch einen Ueberschuss von Silberlösung entstehenden Niederschläge ja auch etwas phosphorsaures Silber, für die Berechnung des Chlornatriumgehaltes sind die erhaltenen Zahlen also nur unter dieser Einschränkung zu verwerthen. Was ich durch die Versuchsreihe zeigen wollte, ist hauptsächlich, dass das Filtrat ansehnliche Mengen Silber in Lösung enthalten kann, ohne, dass dieser Ueberschuss durch Kaliumchromat angezeigt wird. Die Mohr'sche Methode ist also aus verschiedenen Gründen für Hundeharn nicht anwendbar.

Bei dem Gehalt des Silberniederschlages an Schwefel-silber und der Schwerlöslichkeit des Schwefelsilbers in Salpeter-säure bedurfte die Frage nun noch einer besonderen Untersuchung, ob der gewöhnliche Salpetersäurezusatz beim Hundeharn ausreichend sei.

Zu den Versuchen diente ein Hundeharn vom specif. Gewicht 1061. Derselbe gab mit Säure destillirt, ziemlich starke Schwefelwasserstoffentwicklung; das Destillat enthielt

¹⁾ Etwas unsicher, weil das Filtrat nicht klar zu erhalten.

viel Schwefel, dagegen war in demselben weder schweflige Säure, noch gelöster Schwefelwasserstoff sicher nachweisbar.

Versuch VIII.

- 1) In zwei Bestimmungen wurde wie gewöhnlich verfahren. 80 Cc. des Filtrates erforderten a) 14,95 Cc., b) 14,85 Cc. Rhodan. Daraus berechnet sich NaCl-Gehalt: a) 0,2524, b) 0,2576, Mittel 0,255.
- 2) In zwei anderen Bestimmungen wurde mehr Salpetersäure hinzugesetzt, und zwar bei a) 25 Cc. Salpetersäure (1,2) und 25 Cc. Wasser, bei b) 50 Cc. Salpetersäure.

In beiden Fällen wurde nach dem Silberzusatz zum Sieden erhitzt und einige Zeit darin erhalten. 80 Cc. Filtrat erforderten Rhodanlösung:

a) 15,5 Cc., b) 15,4 Cc.

Daraus NaCl-Gehalt:

a) 0,2252%, b) 0,2300%, Mittel 0,2276%.

Es ist also gleichgültig, ob man reine Salpetersäure hinzusetzt oder gleiche Theile Wasser und Salpetersäure, dagegen giebt die Bestimmung ohne Erhitzen zu hohe Resultate. Das Mittel aus den beiden unter Erhitzen ausgeführten Bestimmungen gleich 100 gesetzt, beträgt der in der Kälte erhaltene Werth 112, ist also um 12% zu hoch.

Bei der Schwerlöslichkeit des Schwefelsilbers in Salpetersäure blieb es indessen immer noch möglich, dass dasselbe auch unter diesen Verhältnissen dem Chlorsilber noch beigemischt war und es war ausserdem der Gehalt an Schwefelcyansilber zu berücksichtigen, der beim Hundeharn von so hoher Concentration erheblicher ist wie beim Menschenharn. Zur Beantwortung dieser Fragen schien es mir am zweckmässigsten, eine grössere Menge des Niederschlages auf sein Verhalten gegen starke Salpetersäure und gegen schmelzenden Salpeter zu untersuchen.

Versuch IX.

100 Cc. desselben Harnes, der zum Versuch VIII. gedient hatte, wurden mit 250 Cc. Wasser, 250 Cc. Salpetersäure von

1,2 spec. Gewicht, dann mit 60 Cc. Silberlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Der ganze Kolbeninhalt schwärzt sich dabei und wird erst bei beginnendem Sieden heller; das Sieden wird einige Minuten unterhalten, dann auf 1 Liter aufgefüllt, filtrirt und der Ag-Ueberschuss durch Waschen vollständig entfernt. Der Niederschlag in einem Kolben gespritzt, das überstehende Wasser abgegossen und nun mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht versetzt, so dass der Niederschlag sich in einer Säure von etwa 1,25—1,3 specif. Gewicht befand, gelinde erwärmt, stark verdünnt, filtrirt. Das Filtrat einige Zeit gekocht, dann erkalten gelassen und mit Rhodanlösung titirt. Zur bleibenden Rothfärbung verbraucht 2,3 Cc. Dieselbe Procedur mit dem rückständigen Silberniederschlag wiederholt: verbraucht 0,2 Cc. Nunmehr wurde der rückständige Silberniederschlag nach gutem Auswaschen getrocknet, soviel als möglich vom Filter abgelöst, mit Soda + Salpeter verrieben und im Tiegel geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, von dem metallischen Silber abgegossen, dieses durch Decantiren völlig gewaschen, Lösung und Waschwasser in einem Kolben vereinigt. Dieses gelang, ohne dass mehr, als unbedeutende Spuren von Silber in den Kolben gelangten. Der Kolbeninhalt wurde mit Salpetersäure angesäuert und zum Sieden erhitzt: die Spuren von mitübergegossenem Silber wandelten sich dabei schnell in Chlorsilber um. Das rückständige Silber löste sich völlig klar in Salpetersäure; die Lösung wurde in den die Lösung der Schmelze enthaltenden Kolben gegossen und wiederholt nachgespült.

Nach starkem Durchschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbad setzte sich das Chlorsilber gut ab, das Filtrat war absolut klar. Bestand nun der untersuchte Niederschlag ausschliesslich aus Chlorsilber, so durfte dieses Filtrat kein Silber enthalten, vorausgesetzt allerdings, dass sich beim Schmelzen keine merkliche Menge Chloride verflüchtigt. Eine Spur Silber enthielt es nun allerdings. Zur dauernden Rothfärbung (natürlich war auch aus dieser Flüssigkeit alle Untersalpetersäure durch Auskochen entfernt) brauchte das-

selbe 0,65 Cc. Im Ganzen würde der Niederschlag aus 100 Cc. Harn, also überschüssiges, d. h. nicht an Chlor gebundenes Silber enthalten haben, 3,15 Cc. Rhodanlösung entsprechend einem fehlerhaften Plus von 0,0126 NaCl.

Versuch X. 100 Cc. desselben Harns ebenso behandelt.

Der Niederschlag ausgewaschen, bei 110° getrocknet. Das Gewicht desselben betrug nach dem Ablösen vom Filter 0,560 gr. (berechnet 0,564). Der Niederschlag mit Soda und Salpeter geschmolzen und dann, wie im vorigen Versuch verfahren. Das Schmelzen war indessen nicht so lange fortgesetzt und das rückständige Silber hinterliess deshalb beim Auflösen Chlorsilber: für den Endeffect ist dieses natürlich gleichgültig. Das schliesslich erhaltene klare Filtrat erfordert nur 0,75 Cc. Rhodanlösung, entsprechend einem fehlerhaften Plus von 0,003 NaCl für 100 Cc. Harn.

Zieht man in Betracht, dass Chlorsilber starker, kochender Salpetersäure gegenüber nicht ganz unzersetzlich ist, vielmehr unter Entweichen von Chlor salpetersaures Silber in Lösung geht, so wird man zugeben müssen, dass die angegebene Ausführungsform der Volhard'schen Methode auch für den Hundeharn richtige Resultate giebt. Betrachten wir selbst den im Versuch IX gefundenen Fehler von 0,0126%, NaCl als zuverlässig, so würde dieses bei einem täglichen Harnvolum von etwa 300 Cc. (1061 spec. Gewicht) nicht mehr wie 0,0378 NaCl pro die betragen, ein Fehler, der bei Stoffwechseluntersuchung völlig vernachlässigt werden kann. Es ist aber höchstwahrscheinlich, dass der Fehler nicht so gross; wenigstens spricht Versuch X dafür. Bei weniger concentrirten Harnen wird der Fehler naturgemäss geringer ausfallen. Andererseits kommen allerdings Urine mit weit höherem Gehalte an unterschwefliger Säure vor, als die zu den vorliegenden Versuchen benutzten. Derartige Urine konnte ich mir zur Zeit nicht verschaffen, die Prüfung der Methode für solche Urine steht daher noch aus.

Abgesehen davon kann man also die Volhard'sche Methode auch für Hundeharn benutzen mit der Modification,

dass man statt 50 Cc. Wasser und 4 Cc. Salpetersäure 25 Cc. Wasser und ebensoviel Salpetersäure anwendet und ausserdem zum Sieden erhitzt. 10 Cc. Ag-Lösung reichen in allen Fällen aus.

III. Die Bestimmung der Chloride im Kaninchenharn.

Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Kaninchenharn verhält sich bezüglich der Bestimmung der Chloride genau so, wie menschlicher Harn; auch der Kaninchenharn enthält Substanzen, welche die Reaction von chromsaurem Kali auf kleine Mengen Silber hinausschieben und die Mohr'sche Bestimmung, auch abgesehen davon, dass der Silberniederschlag nicht allein aus Chlorsilber besteht, sehr ungenau machen. Ein Zusatz von 4 Cc. Salpetersäure auf 10 Cc. Harn in der Kälte ist ausreichend; der unter diesen Verhältnissen entstehende Niederschlag enthält neben Chlorsilber nur unmerkliche Mengen anderer Silberverbindungen. Dem entsprechend ergibt die quantitative Bestimmung auch dieselben Werthe, mag man kleinere oder grössere Mengen Salpetersäure anwenden, zum Sieden erhitzen oder nicht. Als Beispiel führe ich an:

Versuch XI.

1) 10 Cc. Harn, 50 Cc. Wasser, 4 Cc. Salpetersäure, 10 Cc. Ag-Lösung kalt gefällt.

80 Cc. Filtrat erfordern 12,50 Cc. Rhodanlösung = 0,3752% Na Cl.

2) 10 Cc. desselben Harnes, 25 Cc. Wasser, 25 Cc. Salpetersäure, 10 Cc. Ag-Lösung zum Sieden erhitzt etc.

80 Cc. Filtrat erfordern 12,40 Cc. Rhodanlösung = 0,380% Na Cl.

Nachdem ich mit diesen Beobachtungen im Wesentlichen abgeschlossen, erschienen zwei Mittheilungen, auf welche ich jetzt noch mit einigen Worten einzugehen habe; eine Mittheilung von L. Habel: «Weitere Beiträge zur quantitativen

Analyse der Chloride in salpetersaurer Harnbarytmischung» Pflüger's Arch., Bd. XXIV, S. 406, und die von C. Arnold: «Kurze Methode zur massanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn», diese Zeitschrift, Bd. V, S. 81.

Die erstere Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren in Gemeinschaft mit J. Fernholz ausgeführten Untersuchung desselben Verfassers. Die Autoren ermitteln den Gehalt an Chloriden direct und zwar unter Benutzung des sog. neutralen Punktes Mulder's. Arnold hat sich über dieses Verfahren bereits geäußert und ich kann ihm nur beistimmen: mag dasselbe auch genau sein, so ist es doch in hohem Grade ermüdend, ich selbst habe es keiner genaueren Prüfung unterzogen. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Hundeharn ist auch Habel auf die Schwierigkeit gestossen, dass der Niederschlag sich schnell schwärzte. Habel giebt an, dass sich diese Schwierigkeit durch schnelles Filtriren und nicht zu grossen Silberüberschuss beseitigen lasse, mir ist dieses bei grösserem Silberüberschuss nicht gelungen.

Der Absättigung der Salpetersäure bei dem Neubauer-Mohr'schen Verfahren mit kohlensaurem Natron hat sich, wie ich sehe, Habel schon bedient.

Arnold hat gleichfalls die Volhard'sche Methode in Anwendung gezogen, ursprünglich in dem Barytfiltrat des Harns — aus welchem Grunde ist mir nicht ersichtlich — später im Harn direct. Arnold stiess auf die Schwierigkeit, dass das mit Salpetersäure angesäuerte Harnfiltrat roth gefärbt war und sich noch mehr färbte nach Zusatz von Eisenoxydsalz, so dass die Endreaction sich nicht scharf erkennen liess. Arnold behandelt daher den Harn mit einigen Tropfen Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 30).

Was das Auftreten der rothen Färbung betrifft, so habe ich diese Erscheinung sehr selten beobachtet. Ich habe eine grosse Zahl von Urinen der verschiedensten Provenienz untersucht, die störende Rothfärbung aber, so viel ich mich erinnern kann, nur 1- oder 2-mal gesehen. Für diese Fälle ist nun in der That die von Arnold vorgeschlagene Ent-

färbung mit Kaliumpermanganat sehr empfehlenswerth: es gelingt leicht, farblose und wasserklare Filtrate zu bekommen, namentlich wenn man etwas mehr Permanganat zusetzt, als Arnold vorschreibt. Verzögerte sich in einem solchen Fall die Zersetzung des Permanganats, so beseitigte ich den Ueberschuss durch ein Tröpfchen Rohrzuckerlösung.
