

Quantitative Verhältnisse der organischen und unorganischen Bestandtheile des menschlichen gemischten Speichels.

Von Dr. Friedr. Hammerbacher.

(Der Redaktion zugegangen am 14. Juni 1881.)

Der zur Analyse verwandte gemischte Speichel stammte von einem gesunden, jungen Mann, war bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig klar, schwach fadenziehend, von alkalischer Reaction, und gab mit Fe_2Cl_6 deutlich die Rhodanreaction.

Von dem gesammelten gut umgerührten Speichel wurden zunächst einzelne Portionen abgewogen.

In Nr. I. wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbad, wobei sich der Speichel etwas trübte, und Trocknen des Rückstandes bei 110°C . das Wasser und die festen Stoffe bestimmt. Die vorsichtige Einäscherung der letzteren ergab den Gehalt an anorganischen Salzen.

Nr. II wurde beinahe zur Trockene verdampft, zur Unlöslichmachung des Mucins mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, die dabei ebenfalls ungelöst bleibenden Epithelien sammt dem Mucin auf einem bei 110°C . getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt, mit wenig Wasser unter Zuhülfenahme eines Aspirators ausgewaschen, bei 110°C . getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichtes blieb als Rest die Menge der Epithelien und des Mucins. Durch Subtraction dieser beiden + der anorganischen Salze vom Gesamtgehalt an festen Stoffen glaube ich wenigstens annähernd den Gehalt des ausserdem noch in normalem Speichel vorhandenen Ptyalin's + Albumin's ermitteln zu können.

a) Das Filtrat und Waschwasser vom Mucin und den Epithelien wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand wiederholt zur Lösung des Rhodanalkali's und um vorhandene Sulfate nicht aufzunehmen, mit stärkstem Alkohol ausgezogen, dieser Extract abgedampft und der Rückstand mit Wasser gelöst. Durch Zusatz einiger Kryställchen chloresäuren Kali's, Erhitzen und Versetzen mit HCl konnte sodann aller Schwefel des Rhodan's vollständig zu SO_2 oxydirt und wie gewöhnlich als BaSO_4 bestimmt werden.

b) Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde unter Zusatz von ein Paar Tropfen HCl mit Wasser ausgekocht und das Filtrat zur Bestimmung der im Speichel schon ursprünglich enthaltenen Schwefelsäure benützt, da die SO_2 der Asche zum weitaus grössten Theil vom Schwefelgehalt der verbrannten organischen Substanzen stammt.

Eine weitere grössere Menge Speichel, Nr. III, wurde bei gelinder Hitze eingedampft, verascht und die Bestandtheile der Asche einer quantitativen Analyse unterzogen. Die Chlorbestimmung betreffend s. u. B.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

A. Zusammensetzung des Speichels.

In 1000 Thl. Speichel

Wasser	994,203‰
Feste Stoffe insgesamt	5,797 »
Epithelien und Mucin	2,202 »
Ptyalin und Albumin	1,390 »
Unorganische Salze	2,205 »
Rhodankalium	0,041 »
als	
Rhodannatrium berechnet	0,033 »

Frerichs fand 0,10 ‰, Jacobowitsch 0,06 ‰, Lehmann 0,07 ‰ Rhodankalium. Oehl¹⁾ fand im menschlichen Parotidenspeichel 0,03 Procent, im Submaxillarspeichel 0,0036 Procent dieses Körpers.

¹⁾ Oehl: La saliva umana, etc. Pavia 1864.

Die festen Stoffe an und für sich hatten nach vorstehender Analyse folgende procentische Zusammensetzung:

In 100 Thln. fester Stoffe:

Epithelien und Mucin .	37,985%	}	= 61,963% org. Subst.
Ptyalin und Albumin .	23,978 »		
Anorganische Salze .	38,037 »		
100,000%			

Eigenthümlich ist es, dass, trotzdem wir es im Speichel mit einem Gemisch der Sekrete der 3-paarigen Parotis-, Submaxillar- und Sublingual-Speicheldrüsen, und obendrein noch des Mundschleim's zu thun haben, dennoch unter gleichen physiologischen Bedingungen der Gehalt an Wasser, festen Stoffen und Salzen nicht allzu sehr variabel zu sein scheint, wie folgende Zusammenstellung (von Gorup-Besanez, Lehrbuch d. physiol. Chem., 3. Aufl., S. 482) zeigt, der ich die von mir erhaltenen Zahlen beigefügt habe.

In 1000 Theilen Speichel =	F. Simon	Berze- lius.	Fre- richs.	Jacubo- witsch.	Leh- mann.	Hammer- bacher.
Wasser . . .	991,22	992,9	994,10	995,16	994,06	994,203
Feste Stoffe .	8,78	7,1	5,90	4,84	5,94	5,797
Salze	—	1,9	2,19	1,82	—	2,205

Auch haben Ludwig¹⁾ und seine Schüler Becher und Setschenow gefunden, dass die Zusammensetzung des Speichels durch starke Vermehrung des H₂O-Gehaltes des Blutes vermittelt Injection von H₂O in die Venen, sowie durch eine in Folge grösserer oder geringerer Nervenerregung verschiedene Ausflussgeschwindigkeit nicht alterirt wird, während mit der Dauer der Absonderung, ferner bei durch Reizung der Chorda tympani (nach Eckhard, Adrian, Cl. Bernard²⁾), sowie durch Geschmacksreflexe hervorgerufener Sekretion (Cl. Bernard) der Gehalt an festen Stoffen abnimmt, im Anfang einer Speichelungsperiode aber, bei Secretion

¹⁾ Ludwig, Lehrbuch d. Physiologie. 2. Aufl. Bd. II. S. 338, 623.

²⁾ Vide von Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl., S. 484.

durch Reizung des Sympathicus, und bei Thieren nach dem Fressen (Donders und Wright¹⁾) vermehrt ist.

B. Zusammensetzung der Speichelasche.

Was die Bestimmung der Aschenbestandtheile anbelangt, so hielt ich die bei ähnlichen Analysen, z. B. der Blutasche, übliche Trennung in H_2O lösliche und darin unlösliche Salze nicht für angezeigt, da sich beim Einäschern aus den Chloriden und Phosphaten der Alkalien und der alkalischen Erden unlösliche Doppelsalze bilden (Bunge und Behaghel), die die Menge der in H_2O unlöslichen Salze bedeutend höher hätten erscheinen lassen.

Die Analyse wurde nach gewöhnlicher Methode ausgeführt.

Die Phosphorsäure bestimmte ich, ausser der Fällung mit NH_3 und darauf mit Magnesiamixtur, der Genauigkeit halber auch mittelst molybdänsauren Ammoniaks u. s. w.

Zur Bestimmung des Chlors wurde, um einen möglichen Verlust beim Veraschen zu vermeiden, der Abdampfrückstand einer besonderen kleineren Partie Speichel mit chemisch reiner Na_2CO_3 -Lösung durchfeuchtet²⁾ und nach dem Eintrocknen vorsichtig eingeäschert, die Asche in verdünnter HNO_3 gelöst und das Chlor als $AgCl$ gefällt.

Es fanden sich in 100 Theilen Asche:

Kali	45,714 %
Natron	9,593 »
Kalk (und Spuren Eisenoxyd)	5,011 »
Magnesia	0,155 »
Schwefelsäure	6,380 »
Phosphorsäure	18,848 »
Chlor	18,352 »
	<hr/>
	104,053 %

Ab die dem Chlor äquivalente

Menge O =	4,135 »
	<hr/>
	99,918 %

¹⁾ Wright: On the physiology and pathol. of the saliva, 1842.

²⁾ Behaghel von Adlerskron in Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. XII, S. 390.

Bereits im Speichel selbst präformirte SO_3 wurde, nach der oben (Eingangs II^b) beschriebenen Methode, auf die Speichel-Asche berechnet, nur 1,803% gefunden, so dass also von obigen 6,380% SO_3 4,577% aus dem Schwefel der organischen Substanzen beim Veraschen entstanden sind.

C. Rationelle Gruppierung der Basen und Säuren.

Obwohl sich, wie oben erwähnt, bei der Einäscherung des Speichels wahrscheinlich Doppelsalze gebildet haben, deren quantitative Zusammensetzung sich vorläufig der Berechnung entzieht, so glaubte ich doch einen Versuch, die gefundenen Mengen der Basen und Säuren gegenseitig zu binden, machen zu sollen und lasse hier die Berechnung folgen.

Der kürzeren Rechnungen halber und weil in obiger Aschenanalyse die Basen als Oxyde, die Säuren als Anhydride aufgeführt sind, habe ich die alten Formeln gebraucht.

I. Zuerst wurde die an die alkalischen Erden gebundene P_2O_5 ermittelt.

$$\begin{array}{r} \text{a) . . . } 3 \text{Ca O} : \text{P}_2\text{O}_5 = \text{gefunden Ca O} : n \text{P}_2\text{O}_5 \\ 84 : 71 = 5,011 : x \\ x = + 4,235 \text{ P}_2\text{O}_5 \end{array}$$

$$\text{Sa. : } 9,246\% \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2.$$

$$\begin{array}{r} \text{b) . . . } 3 \text{Mg O} : \text{P}_2\text{O}_5 = \text{gefunden Mg O} : n \text{P}_2\text{O}_5 \\ 60 : 71 = 0,155 : x \\ x = + 0,183 \text{ P}_2\text{O}_5 \end{array}$$

$$\text{Sa. : } 0,338\% \text{ Mg}_3(\text{PO}_4)_2.$$

II. Die an alkalische Erden gebundene P_2O_5 beträgt hiermit $4,235 + 0,183 = 4,418\%$ P_2O_5 . Da der Speichel nach von Gorup u. A. phosphorsaures Natron enthält, so wurde das gefundene Natron an P_2O_5 gebunden:

$$\begin{array}{r} 3 \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = \text{gefunden Na}_2\text{O} : n \text{P}_2\text{O}_5 \\ 93 : 71 = 9,593 : x \\ x = + 7,324 \end{array}$$

$$\text{Sa. : } 16,917\% \text{ Na}_3\text{PO}_4.$$

III. Die Gesamtmenge der $P_2O_5 = . . . 18,848\%$
 ab die an alkalische Erden und Na_2O
 gebundene $P_2O_5 (4,418 + 7,324) = . 11,742 \gg$

bleiben . . . 7,106% P_2O_5

zur Bindung an das allein noch übrige weitaus den grössten
 Theil der Basen ausmachende Kali.

$$P_2O_5 : 3K_2O = \text{Rest } P_2O_5 : nK_2O$$

$$71 : 141,6 = 7,106 : x$$

$$x = + 14,172$$

Sa. : 21,278% K_3PO_4 .

IV. An Schwefelsäure wurden gefunden 6,380%, welche
 an Kali zu binden sind.

$$SO_3 : K_2O = \text{gefunden } SO_3 : nK_2O$$

$$40 : 47,2 = 6,380 : x$$

$$x = + 7,528$$

Sa. : 13,908% K_2SO_4 .

V. Es sind nun noch übrig der Rest des Kalis und das
 gefundene Chlor.

Gesamntes $K_2O 45,714\%$

An $P_2O_5 + SO_3$ gebundenes $K_2O (14,172 + 7,528) 21,700 \gg$

Rest $K_2O : 24,014\%$,

entsprechend 19,944 Kalium, welche nach dem Ansatz:

$$K : Cl = K \text{ Rest} : nCl$$

$$39,2 : 35,5 = 19,944 : x$$

mit 18,062% Cl zusammen 38,006% KCl bilden.

Durch die Analyse wurde an Chlor direct

gefunden 18,352%

Der Rest von 19,944 Kalium verlangt nur — 18,062 \gg

Es bleibt somit ein Ueberschuss an Cl von 0,290%,
 der unter obgenannten Verhältnissen, wie der Bildung von
 Doppelsalzen, Nichtbestimmung der Spur phosphorsauren
 Eisens etc. von keiner grossen Bedeutung sein dürfte.

Dieser Berechnung zu Folge bestand die Asche des
 gemischten Speichels aus folgenden Mengen Salze:

		In 100 Theilen:
Chlorkalium		38,006 %
Schwefelsaures Kali		13,908 »
3-basisch phosphorsaures Kali		21,278 »
»	Natron	16,917 »
»	Kalk	9,246 »
»	Magnesia	0,338 »
		99,693 %
Ueberschuss an Chlor		0,282 »
		99,975 %

Es enthielt demnach die von mir untersuchte Speichel-
asche, übersichtlich nach den Gruppen der Basen geordnet:

Kalisalze	73,192 %	}	= 90,109 %	Alkalisalze.
Natronsalze	16,917 »			
Alkal. Erdphosphate (Spur Eisenphosphat) {	9,584 »	}	= 9,584 »	alkal. Erd- phosphate.
99,693 %				

Ausser der von mir ausgeführten und in Vorstehendem mit-
getheilten Aschenanalyse des gemischten menschlichen Speichels
ist meines Wissens und nach Angabe von von Gorup-
Besanez¹⁾ nur noch eine von Enderlin²⁾ vorhanden, der
jedoch den gemischten Speichel mehrerer Personen gemengt
untersuchte, was wegen deren verschiedenem Ernährungs-
modus, Gesundheitszustand, Alter u. s. w. sicher nicht zu
empfehlen ist.

Nach Enderlin's Analyse bestand die vom ihm unter-
suchte Speichelasche aus:

		In 100 Theilen:
Alkali-Salze		92,367 %
Erdphosphate und Eisenphosphatspur		5,509 »
		97,876 % ! (?)

¹⁾ Von Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiolog. Chemie,
3. Aufl., S. 485.

²⁾ Die Originalarbeit war mir leider nicht zugänglich.