

Die Bestimmung der Chloride im Hundeharn.

Von

Dr. von Mering.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg)
(Der Redaktion zugegangen am 21. Januar 1884.)

Vor Jahresfrist fand ich, dass chlorsaure Salze sich neben Chloriden im menschlichen Harn leicht quantitativ bestimmen lassen, wenn man in einer abgemessenen Portion Harn die Chloride nach der von Salkowski¹⁾ modificirten Volhard'schen Methode direkt bestimmt, und in einer anderen Portion die Chloride erst dann bestimmt, nachdem der Harn mit Zinkstaub und Schwefel- oder Essigsäure eine Zeit lang erwärmt worden ist.

Durch Kochen mit Zinkstaub wird das chlorsaure Salz²⁾ in das entsprechende Chlorid übergeführt und es lässt sich aus der Differenz im Chlorgehalt des Harns vor und nach der Behandlung mit Zinkstaub und Säure die Menge des vorhanden gewesenen Chlorates leicht berechnen.

Während chlorsaure Salze in reiner wässriger Lösung bekanntlich schon durch Kochen mit Zinkstaub allein in die entsprechenden Chloride übergeführt werden, lassen sich chlorsaure Salze im Urin durch Zinkstaub allein nicht bestimmen, sondern zu diesem Behufe muss der Harn mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure erwärmt werden.

Im Hundeharn lassen sich die Chloride nach Versuchen von Salkowski in der gewöhnlichen Weise nach Volhard nicht titriren, weil in diesem Harn schwefelhaltige

1) Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. V.

2) Perchlorate werden durch Kochen mit Zinkstaub nicht verändert.

Körper, wie unterschweflige Säure und Sulfoeyansäure vorkommen, welche auf Zusatz von Silberlösung und kalter Salpetersäure als Schwefel- oder Schwefelcyansilber mit dem Chlorsilber niederfallen und so für letzteres zu hohe Werthe geben.

Um die Volhard'sche Methode für die Bestimmung der Chloride im Hundeharn brauchbar zu machen, empfahl Salkowski den Hundeharn nach dem Silberzusatz mit Salpetersäure (10 Harn + 10 Silberlösung + 25 cbem. Salpetersäure + 25 cbem. Wasser etc.) aufzukochen und nach dem Erkalten dann wie gewöhnlich zu verfahren. Salkowski erhitzt den Harn mit Salpetersäure, um hierdurch die Beimischung von Schwefel- und Schwefelcyansilber zum Chlorsilber zu vermeiden und glaubt, auf einige Versuche gestützt, dass die Volhard'sche Methode in dieser Weise ausgeführt für den Hundeharn richtige Resultate giebt.

Da ich im Hundeharn chloresaurer Salze neben Chloralkalien mit Zinkstaub bestimmen wollte, suchte ich zuerst festzustellen, welchen Einfluss das Bekandeln mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure auf normalen Hundeharn, in dem man die Chloride bestimmen will, ausübt.

Zu diesen Versuchen diente stets ein und derselbe Hund; er erhielt als Nahrung entweder Pferdefleisch oder Reis, Fibrin und Fett.

Versuch I.

Das Thier, welches seit mehreren Tagen pro die ein Kilo Pferdefleisch bekam, liess in 24 Stunden 590 cbem. Harn.

Der Harn enthielt:

Ohne Erhitzen mit Salpetersäure titirt . . .	0,280 ° Cl Na
Nach dem Erhitzen mit Salpetersäure wie	
Salkowski angegeben	0,244 „ „
Mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure	
gekocht	0,148 „
Mit Soda eingedampft und mit Salpeter ge-	
schmolzen	0,141 „ „

Versuch II.

Am folgenden Tage liess der Hund bei 1 Kilo Fleischmahrung 640 cbem. Harn.

Der Harn enthielt:

Ohne Erhitzen mit Salpetersäure titirt	0,344% ClNa
Nach Erhitzen mit Salpetersäure	0,346 „
Mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure gekocht	0,193 „
Mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure gekocht	0,196 „
Mit Soda und Salpeter geschmolzen	0,189 „

100 ccm. dieses Harns wurden mit 20 ccm. Salpetersäure und 40 ccm. Silberlösung versetzt; der Niederschlag, welcher ganz schwarz war, wurde nach dem Auswaschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet und dann mit Soda und Salpeter vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und von dem metallischen Silber getrennt. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde mit Salpetersäure nach Zusatz von Silberlösung aufgeköcht (um etwaige salpetrige Säure zu entfernen) und dann nach dem Erkalten wie gewöhnlich titirt. Die Schmelze enthielt 0,195% ClNa. Das aus der Schmelze rückständige Silber löste sich klar in Salpetersäure und entsprach 0,348% ClNa.

Diese Versuche zeigen, dass es Hundeharn gibt in dem die Chloride sich nicht nach der von Salkowski angegebenen Modifikation der Volhard'schen Methode bestimmen lassen, da der beim Titriren erhaltene Silberniederschlag auch nach dem Kochen mit Salpetersäure ausser Chlorsilber noch andere in Salpetersäure unlösliche Silberverbindungen in erheblicher Menge enthalten kann, wodurch der Chlorgehalt viel (mehr wie 50%) zu hoch ausfällt.

Es folgen nun einige Versuche, welche zeigen, dass es Hundeharn geben kann, in welchem sich vermittels der von Salkowski vorgeschlagenen Modifikation die Chloride hinreichend genau bestimmen lassen.

Versuch III.

Der Hund erhielt Fibrin, Reis, Fett und ein wenig Kochsalz.

Der Harn enthielt:

Ohne Erhitzen mit Salpetersäure	0,250% ClNa
Nach Erhitzen mit Salpetersäure	0,226 „
Mit Soda und Salpeter geschmolzen	0,231 „

Versuch IV.

Der Hund erhielt am anderen Tage Fibrin, Reis und Fett.

Der Harn enthielt:

Ohne Erhitzen mit Salpetersäure	0,104 ^o ClNa
Nach Erhitzen mit Salpetersäure	0,098 « «
Mit Zinkstaub und Schwefelsäure	0,100 « «
Mit Soda und Salpeter geschmolzen	0,096 « «

Versuch V.

Der Hund erhielt am folgenden Tage 750 gr. Pferdefleisch.

Der Harn enthielt:

Ohne Erhitzen mit Salpetersäure	0,111 ^o ClNa
Nach Erhitzen mit Salpetersäure	0,084 « «
Mit Zinkstaub und Essigsäure	0,084 « «
Mit Soda und Salpeter geschmolzen	0,081 « «

Da die vorliegenden Versuche (I. und II.) darthun, dass die zur Bestimmung der Chloride im Hundeharn von Salzkowski modificirte Volhard'sche Methode unter Umständen viel zu hohe Werthe gibt, schlage ich vor, in Zukunft die Chloride im Hundeharn in folgender einfacher Weise, welche genaue Werthe gibt und deshalb der umständlichen Bestimmung der Chloride durch Veraschen mit Soda und Salpeter bei Weitem vorzuziehen ist, zu bestimmen:

20 ccm. Harn werden mit 60 ccm. Wasser verdünnt und auf Zusatz von 5–8 gr. chlorfreiem Zinkstaub und 10–15 ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf dem Wasserbade circa eine Stunde lang erwärmt. Nun filtrirt man heiss, wäscht den Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und bestimmt in demselben die Chloride entweder nach Volhard oder gewichtsanalytisch als Chlorsilber.

Durch Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure werden die schwefelhaltigen Körper unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Will man im Hundeharn Chlorate neben Chloriden vermittels Zinkstaub bestimmen, so lässt sich nach Untersuchungen von mir folgende Methode verwenden:

Eine Portion Harn versetzt man mit Silberlösung in Ueberschuss und dann mit ein wenig Salpetersäure; der Niederschlag wird mit Soda und Salpeter geschmolzen und in der wässerigen Lösung der Schmelze wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt. Statt den Niederschlag mit Soda und Salpeter zu schmelzen, kann man denselben auch mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erwärmen, und im Filtrat die Chloride mit Silber bestimmen.

Eine andere Portion Harn kocht man, um das chlorsaure Salz zu zersetzen, mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und bestimmt im Filtrat die Chloride.

Aus der Differenz, zwischen der Menge des Chlors, welche in der Soda-Salpeter-Schmelze oder beim Behandeln des Silberniederschlags mit Zinkstaub und Essigsäure gefunden wurde, und aus der Menge des Chlors, welche beim Kochen des ganzen Harns mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhalten wurde, lässt sich die Menge des chlorsauren Kali leicht berechnen.

Mann kann übrigens, sowohl im Menschen wie im Hundeharn die Chlorate auch mit schwefliger Säure reduciren. In einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Abhandlung: «Ueber die Wirkungen des chlorsauren Kali» werde ich eingehender über die Bestimmung chlorsaurer Salze im Harn, Blut etc. berichten.

Die Veranlassung zu vorliegender Notiz ist eine soeben erschienene kleine Mittheilung von Gruber (Zeitschrift für Biologie, Bd. XIX, H. IV), in welcher er behauptet, dass die von Salkowski für den Hundeharn modificirte Volhard'sche Methode durchaus stimmende Resultate giebt. Da aber die Dämpfe der kochenden Salpetersäure unter Umständen sehr lästig sind und es vorkommen kann, dass der Harn durch Kochen mit Salpetersäure so dunkel-roth gefärbt wird, dass der Eintritt der Endreaktion nur undeutlich zu erkennen ist, erwärmt er den Harn mit Zink und Schwefelsäure bei 40-50° und erhält auf diese Weise Resultate — Zahlenangaben sind nicht gemacht — welche sehr gut, sowohl

unter sich als mit denen bei Oxydation durch Salpetersäure erhaltenen stimmen.

Meine Versuche (I und II) zeigen aber, dass die Resultate, welche im Hundeharn durch Behandeln mit Zinkstaub erhalten werden, sehr wesentlich differiren können, von denen, welche man nach der von Salkowski angegebenen Modifikation durch Kochen mit Salpetersäure erlangt. Man muss demnach im Hundeharn die Chloride entweder mit Zinkstaub oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ermitteln, da man auch beim Kochen mit Salpetersäure viel zu hohe Werthe (bis mehr wie 50% zu viel) bekommen kann.