

Zur Technik der calorimetrischen Untersuchungsmethoden.

Von
Arthur Schlossmann.

(Aus dem Laboratorium des Dresdener Säuglingsheimes.)

(Der Redaction zugegangen am 13. Januar 1903.)

Während eine Reihe von ursprünglich nur der theoretischen Medicin dienenden Untersuchungsmethoden rasch ihren Eingang in die allgemeinere Praxis gefunden haben — ich erinnere an die Stoffwechselversuche —, ist das calorimetrische Verfahren, das vorzugsweise zur Klärung des Kraftwechsels benutzt werden kann, nur in einem sehr beschränkten Maasse zur Verwendung gekommen und auf physiologische Laboratorien, landwirthschaftliche Versuchsanstalten und ähnliche Institute beschränkt geblieben. An anderer Stelle¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass ein derartiges Unterbleiben weiterer Heizwerthbestimmungen wohl weniger auf eine Unterschätzung der dadurch zu gewinnenden Einblicke in die Vorgänge im lebenden Organismus zurückzuführen ist, als vielmehr auf eine Ueberschätzung der dieser Untersuchungsart anhaftenden Schwierigkeiten. Es sollen im Folgenden daher einige Hinweise gegeben werden, die sich uns bei einer über mehr als 2 Jahre währenden Beschäftigung mit solchen Bestimmungen aufgedrängt haben und die Anderen bei ähnlichen Arbeiten dienlich sein könnten.

Bei unseren Versuchen wurde ausschliesslich der von Hempel²⁾ angegebene und von ihm ausführlich beschriebene Apparat benutzt. Derselbe beruht auf ganz dem gleichen

1) Verhandlungen der Gesellschaft f. Kinderheilkunde 1902 u. Berl. klin. Wochenschrift 1903.

2) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

Princip wie die Berthelot'sche Bombe: beide verbrennen unter einem Ueberdruck und einem Ueberschuss an Sauerstoff die zu untersuchende Materie direct. In Bezug auf die Beschreibung des Berthelot'schen Apparates sei auf die Untersuchungen von Stohmann¹⁾ und seinen Schülern, in Bezug auf die des Hempel'schen auf dessen schon erwähntes Buch hingewiesen. Eine Würdigung dieser beiden und verschiedener anderer, diesen im Weiteren nachgearbeiteten Methoden hat Langbein²⁾ neuerdings veröffentlicht. Nach unseren Erfahrungen können wir nun dem Hempel'schen Apparate von vornherein 2 grosse Vorzüge zubilligen, das ist einmal seine Einfachheit und zum anderen seine Billigkeit. Für grosse staatliche Institute, die mit reichen Mitteln arbeiten, wird ein Apparat aus Platin, besonders zum Zwecke physiologischer Untersuchungen, sicher vorzuziehen sein, für die grosse Zahl aller der Experimentatoren aber, die sich in ihrem wissenschaftlichen Etat einzuschränken haben, kann ich die Hempel'sche Bombe nach jeder Richtung hin empfehlen. Ihr Preis beläuft sich mit Allem, was dazu gehört, auf ungefähr 300 M.³⁾ Der Preis des Thermometers ist hierbei inbegriffen, ein kleiner Accumulator zum Zünden steht wohl Jedem so wie so zur Verfügung, das Rührwerk wird manuell betrieben. Die Billigkeit des Apparates ist bekanntlich dadurch bedingt, dass das Innere der Bombe nicht aus Platin, sondern aus Email hergestellt ist. Während die ersten Apparate, dem Vernehmen nach, in Bezug auf die Haltbarkeit des Email zu wünschen übrig liessen, ist dies jetzt offenbar nicht mehr der Fall. Wir haben mit unserer Bombe nunmehr mehrere Hunderte von Bestimmungen ausgeführt, doch erreichen wir heute dieselbe Genauigkeit wie je. Einige wenige ganz kleine Risse, die sich in der letzten Zeit gezeigt haben, vermögen unsere Resultate nicht zu beeinträchtigen.

1) Stohmann, Kleber u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 39, 1889, S. 503.

2) Langbein, Chemische u. calorimetrische Untersuchung von Brennstoffen. Zeitschr. für angewandte Chemie, 1900, Heft 49, S. 1227 u. f.

3) Siehe Hempel, Zur Heizwerthbestimmung der Brennmaterialien. Zeitschr. für angewandte Chemie, 1901, S. 1162.

Die Bemerkungen Lunge's¹⁾ diesbezüglich erscheinen daher substantiell nicht berechtigt.

Als Thermometer empfiehlt Hempel ganz einfache, in $1/10$ -Grade getheilte Instrumente. Für die Brennwerthbestimmungen der Kohle kommt man hiermit sicherlich aus, da die Genauigkeit, die man damit erhalten kann, jedenfalls eine genügende ist. Für feinere physiologische Untersuchungen bedarf es dagegen eines feiner calibrirten Instrumentes, und zwar bedienen wir uns eines in $1/50$ -Grade getheilten Thermometers. Wir haben denselben nach unseren Angaben bei der Firma Franz Hugershoff in Leipzig anfertigen lassen, und zwar aus Normalglas mit Milchglasscala. Diese reicht von 12° — 32° . Der Punkt 12° muss mindestens um 15 cm von der Mitte des Quecksilbergefäßes abstehen. Letzteres soll möglichst klein und von dünnwandigem Glase sein. Ein Nullpunkt ist nicht nöthig, die Calibrirung erfolgt Seitens der physikalischen Reichsanstalt. Die Theilung der Scala ist eine gleichmässige, ohne Berücksichtigung der Caliberfehler der Capillare.²⁾ Die Ablesung der Temperaturen geschieht mit Hülfe einer Lupe. Zur besseren Beleuchtung des Gesichtsfeldes haben wir, etwa 60 cm vom Thermometer entfernt, eine beweglich montirte und auf einem Reflector befestigte starke elektrische Glühlampe angebracht, die jeweils im Augenblicke der Ablesung zum Leuchten gebracht wird. Auf diese Weise kann man bei einiger Uebung auf $1/250$ Grad genau ablesen. Damit erreichen wir aber eine Exactheit, die sich der Grenze des überhaupt Möglichen schon sehr nähert und bei der chemischen Analyse sicher nicht erreicht wird, ja, die sogar die Leistungsfähigkeit unserer chemischen Waagen übertrifft. Nehmen wir beispielsweise an, wir untersuchten ein Milchfett, für das wir 9,363 Calorien als Brennwerth ermittelt haben. Da die Aichung unseres Calorimeters als Calorienfactor 1,3583 ergeben hat, so würden wir also bei Verbrennung von 0,5 g unserer Substanz einen

1) Lunge, Zur calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen. Zeitschr. für angewandte Chemie, 1901, S. 1270.

2) Vergleiche die Prüfungsbestimmungen für Thermometer des physikal. Reichsinstitutes vom 1. April 1898.

Temperaturausschlag von ca. $3,4^{\circ}$ erhalten. Da wir nun noch $\frac{1}{250}$ Grad mit Genauigkeit ablesen, erhalten wir eine thermometrische Fehlergrenze, die kaum $\frac{1}{10^{\circ}}$ betragen kann, also unter allen Umständen unsere Arbeit genügend genau werden lässt. Die Benutzung noch feiner eingetheilter Thermometer erscheint daher auch für sehr subtile Untersuchungen überflüssig.

Nicht so ohne Weiteres zu vernachlässigen ist jedoch ein Fehler, der uns zuerst unsere Arbeit wesentlich erschwerte. Wir bedienten uns nämlich zunächst zur Zündung bei den Verbrennungen des elektrischen Stromes aus dem städtischen, der Beleuchtung dienenden Netze. Hier hatten wir es mit sehr kräftigen Strömen zu thun, bei denen es offenbar in der Bombe auch nach Einschaltung eines Rheostaten zu Wärmeabgaben durch Strahlung kam. Erst als uns Herr Dr. Thiele liebenswürdiger Weise hierauf aufmerksam machte und wir uns nunmehr eines kleinen 2-zelligen Accumulators bedienten, erhielten wir völlig befriedigende Ergebnisse.

Die Substanzen, die wir zu physiologischen Zwecken im Calorimeter zu verbrennen haben, sind entweder von vornherein flüssig oder aber sie haben einen so hohen Feuchtigkeitsgehalt, dass sie nicht ohne Weiteres in der Bombe oxydirt werden können. So haben wir z. B. vergeblich versucht, ein Stück Muskel aus dem Oberschenkel eines Kindes frisch zu verbrennen; auch bei 25 Atmosphären Sauerstoffdruck erfolgte keine Zündung. Wir hängen die zu verbrennenden Substanzen mit Hülfe eines Zwirnfadens, der durch dieselben hindurch gezogen wird, an einen 0,1 mm starken Platindraht an, den wir von der einen Platinöse in der Bombe zur anderen ziehen. Da stets die gleiche Menge Platindraht und Zwirn verwandt wird und der Brennwerth hierfür uns bekannt, so haben wir stets ein und denselben Factor in Abzug zu bringen. Zur Sicherheit setzten wir noch in das Thonschälchen des Apparates ein solches aus Platin ein, über dem also die zu verbrennende Materie hängt. Das Platinschälchen hat einen Durchmesser von 1,7 cm, eine Höhe von 1,3 cm. In dem erwähnten Falle brannte nun der Platindraht und der Zwirnfaden durch, das Muskelstück blieb jedoch völlig unverkohlt

und unverbrannt und wurde so in dem Platinschälchen wiedergefunden. Wir mussten daher den Muskel erst trocknen und fanden sodann, dass 1 g Trockenrückstand von der Muskulatur eines kräftigen Säuglings 6,013 Calorien gibt. Da nun 15,25 g frische Muskulatur 3,83 g Trockenrückstand ergeben hatten, so finden wir, dass 1 g frische Muskulatur 1,497 Calorien entspricht.

Wir müssen also die zu untersuchenden Substanzen in einen genügenden Zustand der Trockenheit bringen, ehe wir sie der Verbrennung im Calorimeter unterwerfen. Sind sie einmal wasserfrei, so haben wir den weiteren grossen Vortheil, dass wir sie auch entsprechend formen können. Hempel hat nämlich auch einen kleinen Apparat angegeben, mit Hilfe dessen die pulverisirte Materie zu einer kleinen Pastille von etwa 9 mm Höhe und 11 mm Querdurchmesser gepresst wird. Der vorhin erwähnte Zwirnfaden wird hierbei gleich mit in die Substanz hineingedrückt. Dieses Pressapparates haben wir uns stets bei der Verbrennung des Kothes sowie von Trockenrückständen anderer Art bedient.

Was den Koth anbelangt, so kann man denselben einfach auf dem Wasserbade trocknen und die pulverisirte Masse sodann zu Blöckchen pressen. Eine andere Methode erscheint jedoch noch vortheilhafter. Wir haben die einzelnen Kothportionen in reichlichen Mengen destillirten Wassers, dem 5% reine Carbonsäure zugesetzt wird, aufgeschwemmt. Versuche, bei denen der Brennwerth des Kothes mit bestimmt wird, erstrecken sich ja meist über einige Tage. An jedem Tage wird nur der Koth in der gleichen Weise mit Carbolwasser verrieben und in das Sammelgefäss quantitativ hinübergespült. Hierdurch erzielen wir einerseits eine sehr gute Durchmischung des ganzen gesammelten Kothes, die einzelnen grösseren Ballen lösen sich recht gut auf und wir erhalten dabei eine annähernd homogene Masse. Eine Zersetzung durch Bakterien ist dabei ebenso wie ein NH_3 -Verlust ausgeschlossen. Ist die ganze Kothmenge auf diese Weise gesammelt, so wird das Wasser abgedampft und der Rückstand zum Schluss im Trockenschrank bei 99° bis zur Gewichtconstanz getrocknet und nunmehr zu Blöckchen gepresst und verbrannt. Da immer abgemessene

Mengen Carbollösung zersetzt werden, ist die Brennwärme der in jeder Portion des gepressten Kothes erhaltenen Menge Carbonsäure leicht abzuziehen. Wir konnten uns überzeugen, dass die auf diese Weise erhaltenen Werthe sehr gleichmässige und untereinander vorzüglich übereinstimmende waren.

Während man für getrocknete Substanzen auf die Pressung in Blöckchen angewiesen ist, kann man mit Flüssigkeiten noch anders verfahren und zwar so, dass man vorräthige Absorptionsblöckchen aus einer porösen Materie mit der zu untersuchenden Flüssigkeit tränkt. Das Verfahren ist von Kellner¹⁾ empfohlen worden und zwar hat er es zur Verbrennung von Urin benutzt. Gerade hierauf können wir später noch zu sprechen. Besser noch als bei der Urinuntersuchung bewährt sich dies Verfahren ohne Weiteres bei der Verbrennung anderer Flüssigkeiten oder solcher Substanzen, die man bequem zu lösen oder durch Erwärmen in den flüssigen Aggregatzustand zu bringen vermag. Die Absorptionsblöckchen sind etwa 15 mm hoch und haben 14 mm Querdurchmesser, sie bestehen aus bester Cellulose und sind von Schleicher und Schüll zu beziehen. Aus zahlreichen Untersuchungen ergab sich uns als Mittelwerth für 1 g dieser getrockneten Cellulose 3,162° Temperaturerhöhung.²⁾ Man verfährt nun in der Weise, dass auf das getrocknete und gewogene Absorptionsblöckchen eine möglichst grosse Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Darauftropfen gebracht wird. Natürlich ist die Aufnahmefähigkeit keine unbegrenzte. Das Gewicht eines solchen Absorptionsblöckchens beträgt ca. 0,7 g: man kann nun z. B. successive 4 g einer 12° igen Milchzuckerlösung oder 5 g Milch-darauf bringen, also jedenfalls völlig genug,

1) Berichte der Landwirthschaftlichen Versuchsstationen. Bd. 17. 1896, S. 297.

2) Das würde 4,2949 Calorien pro Gramm entsprechen. Ein eventueller Aschegehalt ist vernachlässigt, da ja immer der gleiche Factor (eben 3,162° pro Gramm) abgezogen wird. Stohmann u. Langbein fanden pro Gramm reiner Cellulose verschiedener Provenienz 4,1854 Calorien. (Stohmann u. Langbein, Ueber den Brennwert von Kohlehydraten u. s. w. Journ. f. pract. Chemie, Bd. 45. 1892, S. 323.)

um genügenden Temperaturschlag zu erhalten. Ausser bei der Untersuchung des Urines und der Milch haben wir uns dieses Behelfes auch bei der Verbrennung der verschiedenen Milchfette bedient. Dieselben wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch flüssig gemacht, auf die Blöckchen aufgetropft und so im Calorimeter verbrannt. Für Fette, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssig sind und bleiben, wird man sich dauernd dieses Weges zu bedienen haben. Für leicht erstarrende Fette kommt man auf eine andere Weise besser zum Ziel. Man giesst das flüssig gemachte Fett in ein abgeschchnittenes und etwa 1 cm hohes Stück einer Glasröhre von ca. 8 mm Durchmesser, nachdem man vorher einen Zwirnfaden durchgezogen hat. Die kleine Glasform steht auf einer gut gekühlten glatten Unterlage; das hineingegossene Fett gerinnt nun rasch und kann mittelst eines Glasstabes aus der Glasröhre herausgestossen werden, fix und fertig zur Verbrennung in Form eines kleinen Blöckchens und leicht an dem in der Mitte eingeschlossenen Zwirnfaden aufzuhängen.

Ganz besondere Schwierigkeiten macht die calorimetrische Untersuchung des Urins, und wir haben sehr lange Zeit und viel Mühe darauf verwenden müssen, um hierbei zu brauchbaren Resultaten zu gelangen.

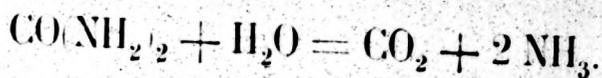
Wie schon erwähnt, hatte Kellner den Urin, und zwar 10—15 g allmählich auf Schleicher und Schüll'sche Absorptionsblöckchen gebracht und diese bei 60° getrocknet. Dies Verfahren ist nun für menschlichen Harn und besonders für den von Kindern, wie dies bereits Rubner und Heubner¹⁾ mitgetheilt haben, nicht ohne Weiteres anwendbar, da bei dem Erwärmen im Vacuum Ammoniakverluste eintraten. Die Autoren halfen sich in Folge dessen auf die Weise, dass sie den Harn bei 65° im Vacuum trockneten, im Parallelversuche die bei dieser Trocknung entstehenden Gase durch titrirte H_2SO_4 gehen liessen und so die NH_3 -Menge bestimmten. Die Verbrennungswärme der letzteren wurde der direct gefundenen

1) Rubner u. Heubner, Die natürliche Ernährung eines Säuglings. Zeitschr. f. Biologie, Bd. 36, 1898, S. 36 u. 48.

hinzugezählt.¹⁾ Wenn auch der Fehler, der diesem Vorgehen anhaftet, ein recht geringer ist, so darf er doch nicht völlig übersehen werden. Man erhält nämlich, wie wir bei unsern weiteren Untersuchungen sahen, hierbei nicht nur NH_3 , das als solches im Urin vorhanden war, sondern auch solches NH_3 , das bei dieser Procedur aus $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sich spaltet. 1 g NH_3 hat eine Verbrennungswärme von 5350. 1 g NH_3 , das aus Harnstoff gebildet ist, entspricht 1,76 g Harnstoff, die zer- setzt worden sein müssten, und somit 4400 Calorien. Es wäre aber nöthig, zunächst im Urin in einem Controllversuch zu bestimmen, wieviel NH_3 als solches enthalten ist; auf Grund der so erhaltenen Zahl wäre dann eine rechnerische Möglich- keit gegeben, zu finden, wieviel von dem bei der Trocknung entstehenden NH_3 aus $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ abgespalten worden ist. Auch ist zu bedenken, dass aus dem Urin durch Trocknen auf die angegebene Art sicher aromatische Körper ausgetrieben werden. Immerhin erachte ich den Fehler, der bei einem Vorgehen, wie wir es eben geschildert haben, mit unterläuft, für nicht gar zu bedeutend.

Ueber die Grösse der Ungenauigkeit, die bei einem Be- folgen der Kellner'schen Vorschläge zu befürchten ist, gab eine Untersuchung folgenden Aufschluss:

Von einem Urin, dessen Gesamt-N-Gehalt 0,46% betrug, gingen verloren: bei Erwärmen bis auf 60° : 0,71% des Ge- sammt-N, bei weiterem Erwärmen bis 75° weitere 0,68% des Gesamt-N und bei Erreichung der Siedetemperatur nochmals 2,18% des Gesamt-N. Beim Kochen des Urins gingen also in diesem Falle 3,57% des Gesamt-N verloren. Wie schon erwähnt, handelt es sich aber hier nicht nur um Verlust von NH_3 , das als solches im Urin vorhanden ist, sondern es kommt zu einer wirklichen Spaltung



Das konnte auf 2 Wegen gezeigt werden. Einmal nämlich haben wir den Urin zunächst von seinem darin enthaltenen

¹⁾ Siche auch: Rubner, Beiträge zur Ernährung im Knabenalter. Berlin, A. Hirschwald, S. 14 u. 15.

NH_3 befreit, indem wir unter den nöthigen Cautelen mehrere Stunden Luft durchleiteten (Bakterienfilter, Resorption des NH_3 der Luft, Kühlung) und zwar so lange, bis sicher kein NH_3 mehr in den Vorlagen nachweisbar war. Bei Erwärmung dieses NH_3 -freien Urins fanden wir bei 60° einen Verlust von $0,13\%$ des Gesamt-N, bei 75° weitere $0,14\%$, bei 100° ferner $1,40\%$, also zusammen gingen beim Kochen $1,67\%$ des Gesamt-N verloren. Ganz ähnliche Zahlen ergaben sich, wenn man im Vacuum diesen Harn auf 60° erwärmte. Auf der anderen Seite gibt aber auch reiner Harnstoff beim Kochen mit H_2O in der bekannten Weise NH_3 ab. Der naheliegende Gedanke, den Harn durch Erwärmen zunächst einzuengen und dann Absorptionsblöckchen damit zu tränken, ist also undurchführbar.

Erwärmt man den Harn weiter, so tritt eine noch stärkere NH_3 -Abscheidung auf, wenn man an der syrupösen Consistenz angelangt ist. Hier handelt es sich um eine Einwirkung der sauren Phosphate auf den Harnstoff. Um diese unmöglich zu machen, versuchten wir durch Zusatz von Na_2CO_3 gerade alle Phosphate in Trippelphosphat überzuführen.

Wenn man in ein Gemisch von Harnstoff und NaH_2PO_4 gerade genug Na_2CO_3 einträgt, dass die freien H-Affinitäten des Phosphates durch Na ersetzt werden, so kann man bis 70° erhitzen, ohne eine NH_3 -Abspaltung befürchten zu müssen. Auch ein kleiner Ueberschuss von Na_2CO_3 erwies sich nicht als gefährlich. Ein Gleiches lässt sich nun auch im Urin ausführen. 100 g Urin wurden zunächst auf die angegebene Art von ihrem NH_3 befreit, sodann mit Soda deutlich alkalisch gemacht und nunmehr bei 70° eingedampft. Hierbei fand ein wahrnehmbarer NH_3 -Verlust nicht mehr statt. Die Eindampfung vollzieht sich aber sehr langsam; zu practischen Zielen liess sich auf diese Weise also auch nicht kommen.

Wir versuchten ferner den Urin mit Flüssigkeiten, welche leicht verbrennbar sind, zu mischen. Aber selbst wenn man 1 ccm Harn mit 1 ccm Aethylalkohol bei 20 Atmosphären Druck entzündet, erhält man nur eine ganz unvollständige Verbrennung. Harn mit Methylalkohol verbrannte überhaupt

nicht, ein Gemisch von 1 cem Harn mit 1 g Traubenzucker ebensowenig. Wir pressten ferner Blöckchen aus Rohrzucker, die mit Harn getränkt wurden, weiter Blöckchen aus Lindenhholzkohle, wobei der Faden zur Zündung noch mit Terpentinöl angefeuchtet wurde, auch bei sehr hohem Druck kamen wir hierdurch nicht zum Ziele. Endlich versuchten wir es auf Anrathen von Herrn Geheimrath Prof. Dr. Hempel auch noch auf die Weise, dass wir durch Ausgefrieren den Urin einengten, doch enthielten die ausgefrorenen Eistheile immer noch beträchtliche Mengen organischer Substanz.

Nach all diesen vergeblichen Versuchen erwies es sich immer noch am practischsten, zu den Schleicher und Schüll'schen Absorptionsblöckchen zurückzukehren, nur musste die Erwärmung gänzlich unterbleiben und beschleunigen wir den Trocknungsprocess nur durch Evacuiren. Wir hängen an einen Faden 2 Absorptionsblöckchen auf, geben auf jedes derselben 2 cem Urin und lassen 24 Stunden im Vacuum trocknen. Dabei findet eine NH_3 -Abspaltung nicht statt. Es werden nach Ablauf dieser Zeit abermals 2 cem des Urins auf jedes der Blöckchen gebracht und in der gleichen Weise und gleich lange getrocknet. Sodann kann die Verbrennung erfolgen. Der Nachtheil des Verfahrens liegt auf der Hand, um 8 cem Urin zu verbrennen, müssen wir ca. 1,5 Cellulose mitverbrennen und vergrössern dadurch unsere Fehlerquellen. Immerhin vermag man auch so recht gute Resultate zu erlangen. Um ein Beispiel anzuführen, ergaben von ein und demselben Urin 8,383 g bzw. 8,435 g auf je 2 Blöckchen gebracht, das eine Mal 162,19 Calorien auf den Liter Harn, das andere Mal 164,25 Calorien auf den Liter Harn. Die Differenz beläuft sich somit auf 2,06 Calorien per Liter. Die somit erzielte Genauigkeit ist also eine, auch für sehr subtile Versuche, völlig genügende. Es haben übrigens¹⁾ Cronheim und Müller

1) Cronheim und Müller, Versuche über den Stoff- und Kraftwechsel des Säuglings. Zeitschr. f. diätet. u. physik. Therapie, Bd. VI, Heft 1 u. 2, S. 10 des Sonderdruckes.

ganz unabhängig von uns den gleichen Weg mit gutem Erfolge eingeschlagen.

Wenn man organische Substanzen in dem Hempel'schen Apparat verbrennt, vermag man dabei zu gleicher Zeit Einblick in die chemische Zusammensetzung derselben zu gewinnen. Wie von Berthelot,¹⁾ Hempel²⁾ u. A. wiederholt mitgetheilt, kann man die calorimetrische Bestimmung mit der Elementaranalyse vereinen. Muss doch bei dem hohen Druck und dem Ueberschuss an O aller C zu CO_2 , aller H zu H_2O , aller N zu HNO_3 , aller P, aller S u. s. w. zu den betreffenden Säuren bezw. deren Anhydriden verbrennen. Besonders einfach gestaltet sich dabei die S- und P-Bestimmung. Die letztere besonders führen wir in sehr vielen Fällen auf diese Weise aus. Es wird einfach nach Beendigung der Verbrennung die Bombe gut mit destillirtem Wasser ausgezogen, und zwar ebensowohl der aufgeschraubte Verschluss als das Innere der Bombe selbst. In der so erhaltenen Flüssigkeit ist aller P als H_3PO_3 enthalten und wird nun in der üblichen Weise gewichtsanalytisch bestimmt. So ergab z. B. der Koth eines Kindes Kolsche, der von 10 Tagen gesammelt war, 5,939 Calorien und in der Spülflüssigkeit der Bombe fand sich eine Menge P, die einem Gesamt- P_2O_5 -Gehalt des Kothes von 2,90% entsprach. Die zur Controlle vorgenommene P-Bestimmung nach Neumann ergab 2,96% P_2O_5 . Auch in den übrigen Fällen, in denen Controllanalysen gemacht wurden, ergab sich ein gleich zufriedenstellendes Resultat.

Was nun die Genauigkeit anbelangt, die man mit Hülfe des Hempel'schen Apparates erzielen kann, so seien 2 Bestimmungen als Beleg angeführt.

1. Am 9. Juni 1902 wurde bei einem Probemelken in der Reinholdheiner Molkerei die Milch der Kuh Taube untersucht. Es fand sich dabei ein Brennwerth von 827 Calorien pro Liter. Die Verbrennung erfolgte auf Celluloseabsorptionsblöckchen. Die chemische Analyse ergab:

1) Comptes rend., 1892, S. 317; 1899, S. 1002.

2) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 1897, S. 202.

4,55 % Fett,
0,568 % N,
4,78 % Milchzucker.

Setzen wir hierfür die Brennwerthe ein, die sich für die einzelnen Bestandtheile der Kuhmilch ergeben¹⁾ haben, so finden wir Folgendes:

45,5 g Fett zu 9,3 Calorien gibt	423,1 Cal.
47,8 » Zucker zu 3,86 Calorien gibt	184,1 »
5,68 » N mit Factor 38,79 multiplicirt gibt	220,3 »
Summe 827,5 Cal.	

2. Ein complicirteres Beispiel bietet die Untersuchung einer Buttermilch, wie ich dieselbe nach den Angaben von Teixeira de Mattos²⁾ zur Säuglingsernährung verwende. 1 Liter dieser Buttermilch enthielt:

33,29 g Eiweiss,
110,41 » Kohlehydrate,
0,73 » Fett.

Setzt man in diese Analyse als Brennwerthfactor für Eiweiss 5,6 Calorien pro Gramm, für Kohlehydrate 4,1 und für Fett 9,3, so ergibt sich für den Liter Buttermilch ein Brennwerth von 646 Calorien. Eine Verbrennung dieser Buttermilch auf Absorptionsblöckchen ist nach Lage der Sache nicht möglich, die verschieden grossen Coagula verhindern natürlich ein Vorgehen der Art. Es musste also die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bei 60° eingedampft und dann getrocknet werden. Das erhaltene Pulver wird zu Blöckchen gepresst und verbrannt, gleichzeitig auch analysirt.

1 g Buttermilchtrockenrückstand ergibt 4,321 als Mittel aus 4,327 und 4,315 Calorien. Die Analyse ergibt:

3,55 % N,
7,67 % Stärke,
32,99 % Milchzucker,
32,92 % Rohrzucker,
0,49 % Fett,
3,82 % Asche.

1) Siehe Schlossmann, Calorimetrische Milchuntersuchungen. Diese Zeitschrift, gleicher Band S. 345.

2) Teixeira de Mattos, Die Buttermilch als Säuglingsnahrung. Jahrbuch für Kinderheilkunde, B. 55. S. 1.

Setzt man in diese Analyse die Brennwerthe ein, so erhält man Folgendes:

3.55 g N	=	138.06 Cal.	(1 g = 38.79 Cal.),
7.67 • Stärke	=	31.62 •	(1 • = 4.123 •) Stohmann 1885.
32.39 • Milchzucker	=	127.41 •	(1 • = 3.862 •),
32.92 • Rohrzucker	=	127.26 •	(1 • = 3.866 •) Stohmann 1892.
0.49 • Fett	=	4.56 •	(1 • = 9.318 •),
Summe 428.92 Cal.			

pro Gramm Trockensubstanz, also berechnet 4,289 Calorien. Es differirt somit die aus der Analyse der Trockensubstanz berechnete Zahl mit der gefundenen 4,321 um 0,03 Calorien pro Gramm. Da festgestellt worden war, dass die verwandte Buttermilch 15% Trockensubstanz enthielt, so ergibt sich rechnerisch pro Liter 648,1 Calorien, aus der Analyse hatten wir unter Einsetzung der üblichen Factoren 646 Calorien ermittelt. Also auch hier eine äusserst genaue Uebereinstimmung.

Aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass wir auch in der Praxis mit der Hempel'schen Bombe so genau arbeiten können, als dies auch bei subtilen Untersuchungen nöthig ist. Ich glaube daher in der That nicht, dass man durch Verwendung kostspieliger platinirter Apparate zu noch grösserer Exactheit gelangen wird. Ungleich wichtiger als die Frage, ob Platin oder Email, ist für die Richtigkeit der Resultate die Uebung. Und wenn Hempel¹⁾ meint: «Seit vielen Jahren habe ich alle meine Studierenden die calorimetrische Bestimmung in der Bombe ausführen lassen und dabei gefunden, dass gewöhnlich viel genauere Werthe erhalten werden, als bei den quantitativen Analysen, von denen man verlangt, dass sie jeder Chemiker ausführen kann, so dass die Handhabung des Bombenapparates keine grössere Geschicklichkeit verlangt, als sie die Mehrzahl der Menschen besitzt,» so kann ich die Richtigkeit dieser Anschauung nur bestätigen. Uebung freilich und Exactheit ist zur Erzielung guter Resultate nöthig, diese Anforderung theilt aber die Hempel'sche Bombe mit fast allen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden.

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1901.