

Über die Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumperoxyd.

Von

Dr. G. Modrakowski.

(Aus dem hygienischen Institut der Universität Lemberg. Vorstand:
Professor Dr. St. Bondzyński.)

(Der Redaktion zugegangen am 18. Mai 1903.)

Glaser¹⁾ veröffentlichte dem Vorschlage Hoehnels folgend im Jahre 1894 eine neue «Methode des Aufschließens von Pyriten vermittelst Natriumsuperoxyds». Später wurde dieselbe von v. Asbóth²⁾ geprüft und bald darauf von demselben Autor³⁾ auch zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen empfohlen. Auf Grund dessen wurde die Methode in die «Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns» von Neubauer und Vogel, III. Aufl. 1897, S. 729, aufgenommen mit dem Bemerkens, daß sie zwar noch nicht auf den Harn angewendet worden wäre, aber wahrscheinlich leicht ausführbar sei. Im Hinblick auf die Umständlichkeit der bisherigen Bestimmungsweisen des sogen. neutralen Schwefels erschien es daher von Wert, das Verfahren in seiner Anwendbarkeit auf den Harn zu prüfen und eventuell zweckentsprechend zu modifizieren.

Hervorheben möchte ich noch, daß bereits Düring⁴⁾ «die Hoehnel-Glasersche Methode» zur Bestimmung des Schwefels in Tierhaaren und Hufen benutzte. Auch auf den Harn wurde dieselbe von Lang⁵⁾ angewandt. Dieser Autor gibt jedoch weder eine Beschreibung des Verfahrens noch Kontrollanalysen

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 1894, Nr. 75, S. 1448.

²⁾ Chemiker-Zeitung, 1895, Nr. 27, S. 599.

³⁾ Chemiker-Zeitung, 1895, Nr. 91, S. 2041.

⁴⁾ Diese Zeitschr., Bd. XXII, S. 281,

⁵⁾ Diese Zeitschr., Bd. XXIX, S. 305.

an und bemerkt nur «in den Harnen wurde der Gesamtschwefel nach v. Asbóth bestimmt». Letzterer gibt folgende Beschreibung der Methode: «In einem Nickeltiegel wird 1 g gepulverte Substanz mit 10 g calcinierter Soda und 5 g Natriumperoxyd gemischt und die Mischung mittels einer kleinen Flamme erwärmt, sodaß der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, verstärkt man die Flamme und erhitzt so lange, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Es ist notwendig, die Menge des Natriumcarbonats und des Natriumsuperoxyds in den vorgeschriebenen Verhältnissen anzuwenden, da unter anderen Bedingungen leicht Verpuffung eintritt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die Schwefelsäure direkt mittels Chorbaryum bestimmen. Zur Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels in Flüssigkeiten rät v. Asbóth, zunächst nach Zusatz von 5 g Natriumcarbonat auf Sirupkonsistenz einzudampfen, dann 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumsuperoxyd hinzuzufügen und bis zum Verbrennen der organischen Substanz zu erhitzen. Die Weiterbehandlung ist dieselbe, wie oben angegeben.

Dieses eben beschriebene Verfahren wandte ich zunächst in unveränderter Form auf den Urin an. Zur Kontrolle diente die Schmelzmethode mit Salpeter und Soda. Dabei ergab sich als Nebenbefund, daß das für diese Bestimmungsweise gewöhnlich angegebene Verhältnis von 4 Teilen Salpeter auf 1 Teil Soda mit Vorteil dahin umgeändert werden kann, daß man 1 Teil Salpeter auf etwa 2 Teile Soda anwendet. Ich arbeitete stets mit 50 ccm Urin und erhielt bei Zugabe von 6,0—7,0 g Soda und 3,0—4,0 g Salpeter ausnahmslos eine schöne gleichmäßige Schmelze. Behufs sicherer Durchmischung erfolgte der Salpeter-Soda-Zusatz immer zu dem uneingedampften Harn. Es ist dabei nur notwendig, den Abdampfrückstand durch mehrstündiges Trocknen bei 110° wasserfrei zu machen, um eine glatt und ruhig verlaufende Oxydation ohne jedes Verspritzen und ohne Feuererscheinung zu erhalten. Die Erhitzung der

Schale erfolgte stets mit einer kräftigen Benzinlampe, um den Übertritt von Schwefel aus der Gasflamme zu vermeiden. Die auf diesem Wege erzielten Resultate stimmten gut mit den durch das unveränderte Hoehnel-Asbóthsche Verfahren erhaltenen Zahlen überein. Jedoch schien mir das damit verbundene starke und länger dauernde Erhitzen bis zum Glühen der Nickelschale nicht notwendig. Es zeigte sich, daß dasselbe lediglich durch den Zusatz des Carbonates bedingt wird, dessen Schmelzpunkt verhältnismässig hoch liegt. Ersetzt man es durch Ätznatron, das bei niederer Temperatur schmilzt, so läßt sich die starke Erhitzung umgehen. Nach weiteren Proben stellte sich jedoch heraus, daß man ebenso gut und sicher mit alleiniger Anwendung von Natriumsuperoxyd zum Ziele kommt. Bei allmählichem Zusetzen dieser Substanz tritt niemals Verpuffung ein, und das nachfolgende Ansäuern mit Salzsäure geht rascher und mit geringerem Säureverbrauch von statten, was immerhin beachtenswert ist, da diese wohl stets Spuren von Schwefelsäure enthält. Das Ansäuern des wässerigen Schmelzauszuges nahm ich anfangs mit Zusatz von Brom vor. Es ergab sich aber, daß dieser für die Schwefelbestimmung im Urin überflüssig ist, was wiederum einen Gewinn an Zeit bedeutet. — Demgemäß stellt sich die Methode der Harnschwefelbestimmung mit Natriumsuperoxyd folgendermaßen dar: In eine entsprechend große Nickelschale gibt man zunächst 1—2 g Natriumsuperoxyd und läßt 50 ccm Harn aus der Pipette langsam darauf tropfen. Dabei findet nur mäßiges Schäumen, kein Verspritzen statt, dem man ausgesetzt ist, wenn man das Natriumperoxyd in den Urin schüttet. Nun dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein und setzt dann vorsichtig weitere 2—3 g Natriumperoxyd in kleinen Mengen unter Umrühren zu. Wenn die anfangs recht energische Reaktion ruhiger wird, entfernt man die Schale vom Wasserbade und erwärmt mit einem kleinen Spiritusbrenner, bis die sichtbare Entwicklung von Wasserdämpfen aufhört. Dann erhitzt man über einer stärkeren Spiritusflamme, nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von 1—3 g Natriumperoxyd. Die Masse bildet jetzt braune Tropfen

und wird schließlich dickflüssig. Damit ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heißem Wasser, filtriert und säuert schwach mit Salzsäure an. Dann kann man die Fällung mit Chlorbaryum, wie gewöhnlich, vornehmen. Zu beachten ist, daß das Filtrat absolut wasserklar sein muß. Ist das nicht der Fall, so erhält man stets einen stark verunreinigten Niederschlag von Baryumsulfat. Beobachtet man jedoch diese Vorsicht, so ist ein weiteres Reinigen der Niederschläge unnötig (vergl. Analyse Nr. 5). Die Methode in dieser Ausführung empfiehlt sich als genau, bequem und sehr rasch ausführbar. Die Oxydation nach dem Abdampfen nimmt nicht mehr als 5 Minuten in Anspruch. Der einzige Nachteil, den ich anderen Autoren entgegen empfand, ist, daß die Nickelschalen durch das Natriumperoxyd etwas angegriffen werden, gleichgiltig ob man es mit Soda oder Ätznatron vermischt oder es allein zur Anwendung bringt. Doch ist dieser Übelstand nicht groß, da man von dem ausgeschiedenen Nickel abfiltriert. In Porzellanschalen ist die Methode nicht ausführbar, da die Glasur derselben dabei sofort zerstört wird.

Analysen.

Mit «A» sind die durch die Schmelzmothode mit Salpeter und Soda erhaltenen Zahlen bezeichnet. Mit «B» die mit Natrium-superoxyd erzielten. Zu sämtlichen Bestimmungen wurden je 50 ccm aus der 24stündigen Harnmenge verschiedener Personen verwendet.

Ana-lysen-nummer	BaSO ₄		SO ₃		Bemerkungen auf B bezüglich	B angesäuert mit
	A	B	A	B		
I	0,2300	0,2305	0,0788	0,0790	Zusatz von 8 g NaKCO ₃ + 4 g Na ₂ O ₂	HCl + Brom
II	0,2264	0,2260	0,0776	0,0775	Zusatz von 8 g NaKCO ₃ + 4 g Na ₂ O ₂	HCl + Brom
III	0,2635	0,2649	0,0903	0,0908	Zusatz von 5 g Na ₂ O ₂ allein	HCl + Brom
IV	0,1834	0,1864	0,0629	0,0639	Zusatz von 4 g Na ₂ O ₂ allein	HCl ohne Brom
V	0,3468	0,3467	0,1189	0,1188	Zusatz von 2 g NaOH + 7 g Na ₂ O ₂	HCl + Brom
	0,3413	0,3420	0,1169	0,1172	A und B durch Umschmelzen mit NaKCO ₃ gereinigt	
VI(=V)	0,3460	0,3470	0,1186	0,1189	Zusatz von 4 g NaOH + 5 g Na ₂ O ₂	HCl ohne Brom
VII	0,3546	0,3540	0,1215	0,1213	Zusatz von 4 g NaOH + 6 g Na ₂ O ₂	HCl + Brom
VIII	0,3725	0,3752	0,1277	0,1286	Zusatz von 4 g Na ₂ O ₂ allein	HCl ohne Brom
IX	0,2050	0,2034	0,0703	0,0697	Zusatz von 5 g Na ₂ O ₂ allein	HCl ohne Brom
X	0,2500	0,2531	0,0857	0,0867	Zusatz von 5 g Na ₂ O ₂ allein	HCl + Brom