

# Eine Methode zur schnellen Chlorbestimmung im Harn.

Von  
**William M. Dehn.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Illinois, Vereinigte Staaten.)

(Der Redaktion zugegangen am 24. Januar 1905.)

Gegenwärtig sind drei allgemeine Methoden der Chlorbestimmung im Harn im Gebrauch: 1. die regelrechte gewichtsanalytische, 2. die volumetrische, 3. die Zentrifugiermethode, die von Purdy eingeführt und ausgearbeitet ist. Bezüglich der Genauigkeit und der für jede Methode notwendigen Zeit folgen sie sich in der eben angegebenen Reihenfolge aufeinander. Da die gewichtsanalytische Methode umständlich ist und andererseits das volumetrische Verfahren eine bedeutende Vollkommenheit erreicht hat, ist die erstere bei der Chlorbestimmung im Harn längst verlassen worden. Andererseits wies Purdy<sup>1)</sup> nach, daß sein Zentrifugierverfahren bei Anwendung verfeinerter Methoden und verbesserter Apparate ohne Schwierigkeit zu Resultaten führt, die sich wohl mit den alten gebräuchlichen Methoden, der gewichtsanalytischen und volumetrischen, messen können, und daß meistens aus der Sedimentmenge die Gewichtsprozentage ihrer Bestandteile mit Genauigkeit und Sicherheit erschlossen werden können, sodaß diese Methode von höchster praktischer Wichtigkeit beim klinischen Arbeiten ist. Trotzdem sind die Erfordernisse zur Erlangung eines genauen Resultates, mit der Purdyschen Zentrifugieranalyse, derartig, daß ihre Benutzung auf den Spezialisten beschränkt werden muß.

Augenblicklich sind verschiedene Anwendungen der Mohrschen und Volhardschen Methoden im Gebrauch, die zwar genaue Resultate geben, aber einen beträchtlichen Zeitverlust

---

<sup>1)</sup> Practical Uranalysis and Urinary Diagnosis, 6th. Edition, p. 64.

mit sich bringen, entweder die Oxydation des Urins durch Veraschung oder durch das Filtrieren, wenn man den Urin in Lösung oxydiert hatte. Die folgende Modifikation der Volhardschen volumetrischen Methode erlaubt eine Genauigkeit, die den oben erwähnten gleichkommt, die jedoch größer ist als bei der Chlorbestimmung im Harn durch Zentrifugieren. Sie hat außerdem den Vorteil größerer Schnelligkeit und Leichtigkeit sogar vor der Purdyschen Zentrifugiermethode voraus, kann also zur Ausführung von Reihenbestimmungen benutzt werden.

### Beschreibung der Methode.

Mit Hilfe einer Pipette gibt man in ein Becherglas oder besser in eine Kasserolle von 50—100 ccm Inhalt 10 ccm Urin, gibt einen entsprechenden großen Glasstab hinein und fügt einen kleinen Löffel voll Natriumperoxyd<sup>1)</sup> hinzu. Man rührt gut um und verdampft auf dem Wasserbade, entfernt dann das Gefäß vom Bade und fügt zuerst ungefähr 10 ccm Wasser, darauf so lange verdünnte Salpetersäure hinzu, bis ein kleines Stück Lakmuspapier, auf den Tisch gelegt, deutlich saure Reaktion zeigt. Nun spült man die Innenwand des Gefäßes rein, fügt ein wenig Eisennitrat als Indikator hinzu und titriert das Chlor nach der Volhardschen<sup>2)</sup> Methode mit Kaliumsulfocyanat und Silbernitrat.

Die Titrationen werden am besten in der folgenden Weise ausgeführt: Man hält äquivalente Lösungen von Kaliumsulfocyanat und Silbernitrat vorrätig. Die letztere enthalte 29,075 g Silbernitrat im Liter: jedes Kubikzentimeteräquivalent entspricht also 0,01 g Natriumchlorid. — Aus der Burette werden einige Tropfen Kaliumsulfocyanat hinzugelassen, bis eine intensiv rote Farbe auftritt. Wenn die Farbe des Eisensulfocyanates wieder

<sup>1)</sup> Das Natriumperoxyd muß natürlich frei von Chlor sein; solches kann man jetzt leicht erhalten. Das Natriumperoxyd, das an der Luft schnell schlecht wird, kann bequem in einem Pulverglas mit unten ausgehöhltem Glasstopfen aufbewahrt werden. An dem Glasstopfen ist ein kurzer Porzellanlöffel befestigt, welcher zum Herausnehmen des Natriumperoxyds dient.

<sup>2)</sup> J. Volhard, *Annalen der Chemie*, Bd. 190, S. 24; siehe auch Sutton's *Volumetric Analysis*, 8th. Edition, p. 427—428.

verschwindet, so war salpetrige Säure in der Salpetersäure oder dem Eisennitrat gewesen, oder das Eindampfen auf dem Wasserbade ist unvollständig gewesen und es ist Wasserstoffperoxyd zurückgeblieben. Diese Beimischung bewirkt einen Fehler in der Titrierung. Nach Hinzufügen des Sulfoeyanates und gutem Umrühren gibt man zuerst schnell, später langsamer Silbernitratlösung hinzu, bis die rote Farbe grade verschwunden ist. Ist man im Zweifel, ob zuviel Silbernitrat hinzugefügt war, so läßt man so lange tropfenweise Kaliumsulfocyanat hinzu, bis ein scharfer und unzweideutiger Endpunkt erreicht ist. Die Differenz der Zahl von Kubikzentimetern der Silbernitrat- und Sulfoeyanatlösung drückt die Zahl von Grammen Natriumchlorid auf einen Liter Urin aus.

Wenn man eine größere Zahl von Chlorbestimmungen im Urin mit der obigen Methode macht, so erfordert Analyse und Berechnung kaum zwei Minuten; bei der Zentrifugiermethode sind aber allein drei Minuten nur für das Zentrifugieren nötig.

Es ist allgemein anerkannt, daß direkte Titrations des Chlors im Urin, besonders mit der Mohrschen Methode,<sup>1)</sup> nicht genau sind; dies liegt einmal daran, daß die Farbe des Indikators durch die des Urins etwas verdeckt wird; ferner befindet sich wahrscheinlich eine wechselnde Menge Chlor (10—40%) in organischer Bindung,<sup>2)</sup> und dann ist die Anwesenheit verschiedener organischer Substanzen von Einfluß, von denen bisher noch nicht alle bestimmt sind. Außerdem können Titrations mit der Mohrschen Methode nicht ausgeführt werden bei Gegenwart von freien Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, worauf Raberteau<sup>3)</sup> hingewiesen hat. Auch andere Umstände, die der Mohrschen Titrationsmethode ungünstig sind, finden sich noch in der Literatur<sup>4)</sup> verzeichnet. Andererseits werden Titra-

<sup>1)</sup> Salkowski, Diese Zeitschrift. Bd. V. S. 292; Habel, Pflügers Archiv, Bd. 24, S. 406.

<sup>2)</sup> Nevy's Physiological Chemistry, p. 200.

<sup>3)</sup> Berichte der Wiener Akademie, 1875, S. 137; Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 15, S. 113; Salkowski, Diese Zeitschrift, Bd. V, S. 285.

<sup>4)</sup> Carpenter, Journal of the Society of Chemical Industry, V, p. 285; Biscaro, Chemical News, Vol. 50, p. 136; Young, Analyst,

tionen nach Volhard nicht durch die Gegenwart von kalten verdünnten Mineralsäuren,<sup>1)</sup> mit Ausnahme der salpetrigen Säure beeinflusst. Konzentrierte Säuren, heiße, verdünnte Salpetersäure und, wie ich fand, gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Zitronensäure und Bernsteinsäure, sowie andere organische Verbindungen, beispielsweise Acetessigester, verdecken oder beeinträchtigen die Titrationen mit der Volhardschen Methode: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatin, Aceton und Kohlehydrate wirken jedoch nicht in dieser Weise.

Deshalb hat man die Anwendung von Oxydationsmitteln für nötig gehalten, um das Chlor völlig in unorganische Bindung überzuführen, bevor mit Silbernitrat, sei es nach Mohr, sei es nach Volhard, titriert wurde. Die zu diesem Zwecke besser verwendeten Oxydationsmittel waren Kalium- oder Natriumnitrat,<sup>2)</sup> Ammoniumnitrat<sup>3)</sup> und Calciumnitrat,<sup>4)</sup> wenn man die Veraschung mit anwandte, Kupfersulfat<sup>5)</sup> und Kaliumpermanganat,<sup>6)</sup> wenn die Oxydation in Lösung vorgenommen wurde.

Gegen die Anwendung von Oxydationsmitteln läßt sich manches sagen: erstens einmal muß man bei höherer Temperatur einäschern, wenn man eine Oxydation mit Nitraten erzielen will: diese Verbrennung ist aber mühsam und zeitraubend und kann, wenn man nicht sehr sorgfältig dabei vorgeht, einen beträchtlichen Verlust von Chlor zur Folge haben, besonders bei der Anwesenheit von Ammoniak oder seinen

Vol. 18, p. 125; Hofmeister, Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 34, S. 254; Salkowski, diese Zeitschrift, Bd. V, S. 286; Neubauer's Harnanalyse 7. Auflage, S. 194; Hoppe-Seyler's Handbuch der chem. Analyse, 4. Aufl., S. 307.

<sup>1)</sup> Klasen, Journal für praktische Chemie, Bd. 36, S. 58; Volhard, Annalen der Chemie, Bd. 190, S. 8.

<sup>2)</sup> Falk, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 8, S. 12.

<sup>3)</sup> Sutton's Volumetric Analysis, 6th. Edition, p. 426.

<sup>4)</sup> Meillière, J., Pharm. (5), Bd. 29, S. 497; Journal of the London Chemical Society, Bd. 46, II, S. 427.

<sup>5)</sup> Latschenberger u. Schumann, Diese Zeitschr., Bd. III, S. 161.

<sup>6)</sup> Arnold, Diese Zeitschrift, Bd. V, S. 87; Arnold, Pflügers Archiv, Bd. 30, S. 541. Pribram, Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 9, S. 428. Vierteljahrsschrift für prakt. Heilkunde, Bd. 106, S. 101.

Salzen im Urin,<sup>1)</sup> oder bei der Verwendung von Ammoniumnitrat als Oxydationsmittel.<sup>2)</sup> Wenn man aber gelöste Oxydationsmittel, z. B. Kupfersulfat oder Kaliumpermanganat, anwendet, so sind größere Mengen derselben erforderlich; dann ist aber die Filtration recht mühsam.<sup>3)</sup>

In Anbetracht dieser Einwände ergibt sich das Natriumperoxyd von selbst als ideales Oxydationsmittel. Es wirkt kräftig und seine Basizität hält das Chlor völlig in nicht flüchtiger Bindung sogar bei der Veraschung. Außerdem kann man einen Überschuß von Peroxyd hinzufügen und nachher wieder völlig entfernen. Somit kommen in Fällen von Veraschung bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanzen<sup>4)</sup> dem Natriumperoxyd dieselben Eigenschaften wie dem Kalium- oder Calciumnitrat zu. Trotzdem bedarf es, wie oben gezeigt, beim Natriumperoxyd nicht der Verbrennung, sondern nur des Eindampfens zur Trockne, um alle störenden organischen Verbindungen zu oxydieren, vor allem den Farbstoff und alles Chlor aus der organischen Bindung frei zu machen. Das Auflösen des Natriumperoxydes im Urin und das Eindampfen zur Trockne verhindert einen Überschuß von Natriumperoxyd sowie das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd, zwei Momente, durch welche die Verwendung der Volhardschen Methode beeinträchtigt wird. Es ist somit nach dem Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salpetersäure Natrium und Salpetersäure zum Urin hinzugekommen, während Harnstoff, Harnsäure, Sulfozycansäure,<sup>5)</sup> Acetessigester, ferner die unbekanntenen Verbindungen, die dem Harn Farbe und Geruch verleihen, und andere organische Verbindungen zerstört wurden.

<sup>1)</sup> Salkowski, Diese Zeitschrift, Bd. I, S. 16; Bd. V, S. 285. Habel u. Fernholz, Pflügers Archiv, Bd. 23, S. 123; Feder u. Voit, Zeitschrift für Biologie, Bd. 16, S. 197.

<sup>2)</sup> Sutton's Volumetric Analysis, 6th. Edition, p. 426.

<sup>3)</sup> Bödtker, Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 201; Latschenberger u. Schumann, Diese Zeitschrift, Bd. III, S. 161; Arnold, Diese Zeitschrift, Bd. V, S. 87.

<sup>4)</sup> Edinger, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 28, S. 427.

<sup>5)</sup> Munk, Virchows Archiv, Bd. 69, S. 354.

16 William M. Dehn, Eine Methode zur schnellen Chlorbestimmung.

Die folgenden Bestimmungen wurden von ein und derselben Menge normalen Urins gemacht und zwar jedesmal an 10 ccm. Die Titration wurde stets nach Volhard vorgenommen:

Oxydationsmittel	Versuchsanordnung	AgNO <sub>3</sub>	KCNS	Entspr. AgNO <sub>3</sub>	Durchschnittswerte
1. KNO <sub>3</sub>	Veraschung	8,68	0,15	8,53	—
2. „	„	8,81	0,26	8,55	8,54
3. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	„	8,57	0,70	7,87	7,87
4. KMnO <sub>4</sub>	Lösung	8,92	0,38	8,54	—
5. „	„	8,88	0,33	8,55	8,55
6. Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Veraschung	8,75	0,20	8,55	—
7. „	„	8,86	0,29	8,57	8,56
8. „	Verdampfung	9,00	0,44	8,56	—
9. „	„	8,92	0,34	8,58	8,57
10. „	„	8,68	0,11	8,57	—
11. Nichts	Direkte Titration	9,37	0,72	8,65	—
12. „		9,07	0,44	8,63	8,64

Man sieht, daß die mit den üblichen Methoden erhaltenen Werte sehr gut übereinstimmten mit den bei der Anwendung von Natriumperoxyd gefundenen, sodaß in bezug auf Genauigkeit zwischen den verschiedenen Methoden nur ein geringer Unterschied besteht. Bei den Hunderten von Bestimmungen mit der Natriumperoxydmethode, die ich vornahm, fand ich sie durchaus anwendbar für normalen Harn und es ist nicht anzunehmen, daß dies für pathologische Harne nicht auch zutreffen sollte. Wenn man dabei noch in Betracht zieht, daß Bestimmungen mit der Natriumperoxydmethode in ungefähr 2 Minuten vorgenommen werden können (die Zeit der Verdampfung auf dem Wasserbade miteingerechnet), so empfiehlt sie sich von selbst bei klinischen Arbeiten.

Urbana, Illinois, Verein. Staaten, 10. Januar 1905.