

Zur Bestimmung der Alkalien im Blute.

Von
Max Federer.

(Aus der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 23. Dezember 1913.)

Die vorliegende Mitteilung enthält nichts prinzipiell Neues, sondern soll — bei dem üblichen Gange der Analyse — nur die einzelnen Operationen näher schildern, wie sie sich bei einer Reihe von Alkalibestimmungen als zweckmäßig erwiesen haben.

Man mißt in einem kleinen Meßzylinder 20—25 ccm Blut ab, wägt auf Milligramme genau, gießt in einen Kjeldahl-Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt, wägt zurück und verascht nach A. Neumann. Die fertige Lösung wird in eine Platinschale gegossen, der Kolben zweimal nachgespült. Die quantitative Überführung der zurückgebliebenen Anteile, die nur noch geringe Mengen Schwefelsäure enthalten, erfolgt direkt in ein Becherglas, das für die Weiterverarbeitung des Schaleninhaltes beiseite gestellt wird.

Die Platinschale wird zunächst aufs Wasserbad gesetzt, das (zur Zerstörung der Nitrosylschwefelsäure) zugesetzte Wasser vollständig verdampft, dann die Schwefelsäure abgeraucht. Diese sonst lästige Operation kann in kurzer Zeit und ohne ständige Beaufsichtigung erfolgen, wenn man die Schale auf ein Tondreieck setzt, das auf einem durch einen Bunsenbrenner zur Rotglut erhitzten Drahtnetze ruht. Verluste durch Verspritzen sind dabei nicht zu befürchten. Ein gar zu rasches Abrauchen ist nur deshalb zu vermeiden, weil dann die Schwefelsäure eventuell über den Rand der Schale kriecht.

Das Ende der Operation wird beobachtet und mit dem Erhitzen aufgehört, wenn die Nebelentwicklung schwächer

wird, bevor also die letzten Reste der Schwefelsäure verjagt sind. Verfährt man genau so, dann erfolgt bei Wasserzusatz zu dem erkalteten Rückstande und Erwärmen auf dem Wasserbade klare Lösung, während nach dem völligen Abrauchen der Säure — bei dem auch oft Substanzverlust durch Verspritzen eintritt — das zurückbleibende Salzgemisch sich nur schwer und nur durch Kochen mit Salzsäure löst.

Man spült nun den Inhalt der Schale in das oben erwähnte Becherglas, fällt den Rest der Schwefelsäure mit Baryumchlorid in der Hitze, läßt den Niederschlag absetzen und versetzt, sofern bei weiterem Zusatz von Baryumchlorid keine Trübung erfolgt, mit alkalifreiem Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Der Eintritt der letztern gibt sich äußerlich dadurch zu erkennen, daß der feine, weiße Niederschlag von Baryumsulfat durch ausgeschiedenes Eisenhydroxyd bräunlich gefärbt und grobflockig wird und sich rasch absetzt.

Man läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser, fällt im Filtrate Baryt und Kalk mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat¹⁾ in der Wärme, filtriert nach 12 Stunden die abgeschiedenen Carbonate ab, wäscht wieder mit kaltem Wasser und dampft das Filtrat — zunächst in einer Porzellanschale, dann in einer Platinschale — ein. Den Rückstand trocknet man zunächst einige Zeit auf dem Wasserbade, dann in der Weise, daß die vermittelst eines Tondreiecks auf dem Ringe eines Stativs ruhende Platinschale aus einer Entfernung von ca. 10 cm einem durch einen Bunsenbrenner erhitzten Eisenblech (oder in Ermangelung eines solchen einem umgekehrten leeren Sandbad) durch Herunterschrauben des Ringes langsam genähert wird, bis Blech und Ring sich berühren. Dabei verflüchtigen sich die Ammonsalze schon zum Teile, zur vollständigen Entfernung derselben wird die Schale schließlich mit dem — ständig bewegten — Bunsenbrenner zur schwachen Rotglut erhitzt.

¹⁾ Es empfiehlt sich, bei Vergleichsanalysen mit abgemessenen, gleichen Quantitäten beider Reagentien zu arbeiten, da sie meistens etwas kieselsäurehaltig sind, und ein Teil der Kieselsäure mit den Alkalien zur Wägung gebracht wird.

Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung von kohligen Verunreinigungen, die von dem verwendeten Ammoniak herrühren, abfiltriert, und die Reinheit der Alkalicarbonate dadurch erwiesen, daß ein Tropfen Ammoncarbonat nicht die geringste Trübung hervorruft. (Sollte diese doch erfolgen, dann muß man nochmals mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzen, filtrieren, abdampfen, die Ammonsalze verjagen und nochmals prüfen. Bei exaktem Arbeiten ist das aber niemals nötig.)

Nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wird eingedampft, die Alkalichloride werden wie die Carbonate getrocknet, schließlich mit dem bewegten Bunsenbrenner direkt, aber — wegen der Leichtflüchtigkeit des Kaliumchlorids — nur so weit erhitzt, daß die Platinschale nicht glühend wird. Dabei ist es zweckmäßig, diese anfangs durch eine außen glasierte Porzellschale bedeckt zu halten, da die Alkalichloride oft auch nach sehr sorgfältigem Trocknen beim Erhitzen dekrepitieren.

Nach dem Erkalten im Exsikkator werden die Chloride gewogen, zur Bestimmung des Kaliums in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Für je 0,1 g der zur Wägung gebrachten Chloride sind mindestens 3 ccm einer 10%igen Platinchloridlösung erforderlich, oder 1,7 ccm einer Lösung, die 10 g Pt im Liter enthält. Man dampft bis fast zur Trockene ein, nimmt mit 80%igem Alkohol auf, zerdrückt die Salzmasse mit einem abgeplatteten Glasstabe, dekantiert auf ein gewogenes Filter und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit 80%igem Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstabe und Dekantieren, bis der Alkohol farblos abläuft. Dann wird noch einige-mal nachgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Die Behandlung mit Platinchlorid muß in einem ammoniak-freien Raume vorgenommen werden.

Treadwell schreibt zur Trennung des Kalium- und Natriumplatinchlorids absoluten Alkohol vor. So ausgezeichnet und vertrauenswürdig sonst das Handbuch von Treadwell ist, kann ich mich in diesem Punkte seinen Angaben nicht anschließen und möchte empfehlen, 80%igen Alkohol vorzuziehen. Das Natriumplatinchlorid mit absolutem Alkohol voll-

ständig herauszulösen, ist außerordentlich schwierig und der Gehalt an Kalium wird zu hoch gefunden. Übrigens schreiben auch Rose-Finkener und Fresenius 80^o/oigen Alkohol vor. H. Fresenius und Paul H. Brinton¹⁾ erhalten nach den angeführten Beleganalysen auch mit 96^o/oigem Alkohol sehr gute Resultate, empfehlen aber die Anwendung eines solchen von 80^o/o.

Schließlich sei mir noch eine Bemerkung bezüglich der Aufarbeitung der Platinrückstände gestattet. Dieselbe erfolgte mit einigen Modifikationen nach Treadwell (qualitative Analyse).

Die Niederschläge von Kaliumplatinchlorid wurden in heißem Wasser gelöst, eingedampft, dann in demselben Gefäße die alkoholischen Filtrate zur Trockene gedampft. Da dabei stets teilweise Reduktion zu metallischem Platin erfolgte, wurde der Rückstand mit Königswasser behandelt, die Lösung wieder eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit ameisensaurem Natrium und Soda versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das metallische Platin in Form eines schweren, leicht filtrierbaren Pulvers vollständig ab. Man filtriert und wäscht mit Salzsäure, dann mit Wasser vollständig aus.

Das in einem Porzellantigel geglühte und gewogene Platin wird in Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch abwechselndes Abdampfen mit Salzsäure und Wasser vollständig vertrieben, die Lösung schließlich mit Chlorgas gesättigt, eingedampft und auf das gewünschte Volumen aufgefüllt.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, 1911, Bd. 50, S. 21.