

# Über die Oxydation schwefelhaltiger Substanzen mit Kaliumchlorat und Salzsäure.

Von

Max Federer.

(Aus der chem. Abteilung des pathologischen Institutes der Universität zu Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 26. April 1915.)

R. Gauvin und V. Skarzynski<sup>1)</sup> empfehlen, um den Gesamtschwefel im Harn zu bestimmen, Kaliumchlorat und Salzsäure als Oxydationsmittel anzuwenden; sie nehmen dabei an, daß dadurch der ganze Schwefel des Harns in Schwefelsäure übergeführt wird. Auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat E. Salkowski habe ich die folgenden Untersuchungen angestellt, um zu prüfen, ob diese Annahme berechtigt ist.

100 ccm menschlicher Harn wurden mit 5 g  $\text{KClO}_3$  und 10 ccm Salzsäure (1,126) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und vollständig ausgewaschen. Das Filter wurde getrocknet, mit reiner Salpetermischung geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung ohne zu filtrieren, in einen Kolben gespült, mit 50 ccm Salzsäure gekocht, dann in einer Abdampfschale wiederholt mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand gelöst und filtriert. Die Lösung gab mit Baryumchlorid keine merkliche Trübung.

Die bei der Oxydation zurückbleibenden harzigen Massen enthalten also keinen Schwefel, man hat keinen Verlust zu befürchten, wenn man von ihnen einfach abfiltriert.

In dem eingeeengten Filtrate wurden durch Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  0,2634 g  $\text{BaSO}_4$  erhalten.

Das Filtrat von der Schwefelsäurebestimmung wurde eingeeengt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, von  $\text{BaCO}_3$  abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit Salpetermischung geschmolzen und die Schmelze wie oben auf Schwefelsäure geprüft. Auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  fiel ein ziemlich erheblicher Niederschlag, der bei der Wägung 0,0282 g  $\text{BaSO}_4$  ergab.

<sup>1)</sup> Chem. Zbl., Bd. 1, S. 494, 1914.

Im ganzen entsprach der S-Gehalt des Harns also 0,2916 g BaSO<sub>4</sub>. Der Bestimmung nach einfacher Oxydation mit KClO<sub>3</sub> entgingen 0,0282 g BaSO<sub>4</sub>, dies entspricht einem Verluste von  $\frac{2,82}{0,2916} = 9,6\%$  S.

Ein zweiter Versuch mit anderem Menschenharn ergab nach der Oxydation mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1800 g BaSO<sub>4</sub>, mit KClO<sub>3</sub> 0,1522 resp. 0,1500 g. Der Verlust an Schwefel betrug hier also 15,4% resp. 16,7%.

Nach den Untersuchungen von K. A. Hofmann<sup>1)</sup> verläuft die Oxydation mit KClO<sub>3</sub> und HCl bei Gegenwart von Osmiumoxyd besonders intensiv. Bei einem dementsprechenden Versuch mit demselben Harn wurden aber trotz Zusatz von Osmiumdioxid wiederum nur 0,1516 g resp. 0,1509 g BaSO<sub>4</sub> zur Wägung gebracht.

Es galt nun noch zu prüfen, wie viel von dem neutralen Schwefel durch KClO<sub>3</sub> zu Schwefelsäure oxydiert wird. In einer Reihe von Menschenharnen aus einem S-Stoffwechselversuch wurde deshalb einmal die Gesamtschwefelsäure direkt, dann der Schwefel nach Oxydation mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und KClO<sub>3</sub> bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die dabei gefundenen Zahlen wieder.

Harn	BaSO <sub>4</sub>			
	aus H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> I g	nach Oxydation mit Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> II g	nach Oxydation mit KClO <sub>3</sub> + HCl III g	aus Neutral-S II minus I g
I.	0,2632	0,3634	0,2728	0,1002
II.	0,3272	0,4388	0,3412	0,1116
III.	0,2172	0,2932	0,2232	0,0760
IV.	0,3896	0,5046	0,3984	0,1150

Von dem Neutralschwefel wurden demnach durch KClO<sub>3</sub> oxydiert:

im Harn	I	9,58%
»	»	II 12,54%
»	»	III 7,89%
»	»	IV 7,65%

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 1913, S. 1657.

Es ist demnach nur ein kleiner Bruchteil des Neutralschwefels, der durch  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$  in Schwefelsäure umgewandelt wird; die von den genannten Autoren empfohlene Methode ist unbrauchbar.

Es schien von Interesse, festzustellen, wie sich der Schwefel einiger biologisch-wichtiger Substanzen, die zum Teil im Harn vorkommen oder darin vorzukommen scheinen, bei der Oxydation mit  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$  verhält. Der Gleichmäßigkeit wegen wurden die betreffenden Substanzen vorher in Wasser bzw. in Wasser + Natriumcarbonat gelöst.

	Gewicht der angewendeten Menge	$\text{BaSO}_4$ nach Oxydation mit $\text{Na}_2\text{O}_2$	Entsprechender S-Gehalt		$\text{BaSO}_4$ nach Oxydation mit $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$	Entsprechender S-Gehalt
			gefunden	berechnet		
Taurin	0,1591 g	0,2977 g	25,69 %	25,60 %	—	—
	0,2564 »	—	—	—	0,0134 g	0,72 %
	0,2252 »	—	—	—	0,0146 »	0,89 %
Rhodankalium	0,0962 g <sup>1)</sup>	0,2291 g	32,69 %	32,94 %	—	—
	0,0962 »	—	—	—	0,2120 g	30,25 %
	0,0962 »	—	—	—	0,2126 »	30,20 %
Taurocarbaminsaures Kalium <sup>2)</sup>	0,1055 g	0,1186 g	15,44 %	15,52 %	—	—
	0,1910 »	—	—	—	0,0078 g	0,56 %
	0,2216 »	—	—	—	0,0094 »	0,58 %
Cystin	0,0984 g	0,1709 g	23,85 %	26,67 %	—	—
	0,2000 »	—	—	—	0,0610 g	4,19 %
	0,1586 »	—	—	—	0,0690 »	5,97 %
Pepton	1,1524 g	nach Oxydation mit Salpetermischung 0,1219 g	1,45 %	—	—	—
	1,2124 »	—	—	—	0,0144 g	0,16 %
	1,1554 »	—	—	—	0,0170 g	0,20 %

<sup>1)</sup> Durch Filtration mit Ag-Lösung bestimmt.

<sup>2)</sup> Wurde mir von Herrn Geh. Rat Salkowski freundlichst zur Verfügung gestellt.



Die Oxydation des Peptons mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  erfolgte trotz sehr vorsichtigen Erhitzens stets explosionsartig, so daß zu der etwas umständlicheren Salpeterschmelze gegriffen werden mußte. Daß bei Cystin ein etwas geringerer S-Gehalt als berechnet gefunden wurde, ist wohl auf Unreinheit des Präparates zurückzuführen.

Mit Ausnahme von Rhodankalium, das durch  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$  fast vollständig oxydiert wurde, ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei den untersuchten Substanzen die Einwirkung von Kaliumchlorat auf den Schwefel sehr gering.

---