berts*) bei tropfenweisem Zusatz zu Eiweissharn Trübung hervor, die zuerst beim Umschütteln verschwindet, nach Zufügung von mindestens dem gleichen Volum Kochsalzlösung aber bleibend wird.***) Die Reaction soll so empfindlich sein, wie jene mit Salpetersäure und bei stark gefärbten Harnen, welche durch Salpetersäure oft noch dunkler werden, den Vorzug verdienen. Ferner soll durch die angegebene Kochsalzlösung auch Pepton gefällt werden,***) was bekanntlich durch Salpetersäure nicht geschieht. Bei Anwesenheit von harzigen Substanzen im Harn, z. B. nach Genuss von Copaivabalsam, veranlasst das Reagens weissliche Trübung, die in überschüssigem Harn beim Umschütteln nicht verschwindet.

Die optischen Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins im Blute hat E. Branly†) einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Von den älteren Verfahrungsweisen ist ihm zufolge das colorimetrische Verfahren, welches auf Vergleichung der Farbe des verdünnten Blutes mit der einer Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt beruht, nur von geringer Empfindlichkeit. Kaum besseres leisten die spectrokopischen Methoden mit Ausnahme der photometrischen. Preyer's auf das erste Sichtbarwerden des Grün im Absorptionsspectrum gegründetes Verfahren leidet unter dem Umstand, dass die mit einander zu vergleichenden Lösungen nach einander zur Bestimmung kommen. Branly fand es mit einem Fehler bis zu 10% behaftet. Eigene Versuche des Verfassers, den Hämoglobingehalt aus der Breite der Absorptionsstreifen zu bestimmen, scheiterten an der zu wenig scharfen Begrenzung derselben. Auch seine Bemühungen, die calorimetrische Methode für die Hämoglobinbestimmung zu verwerthen, führten vorläufig nicht zum Ziele. Zwar ergab sich, dass die in der Region der Absorptionsstreifen durch eine Hämoglobinlösung hindurchtretende Wärmemenge als Maass der Concentration benutzt werden könnte, doch erwiesen sich die vorhandenen wärmeempfindenden Apparate für diesen Zweck noch als ungenügend.

Unter den spectrophotometrischen Methoden ist die ursprünglich von Vierordt angegebene zwar mit einem principiellen Fehler behaftet — die einseitige Erweiterung oder Verengerung der einen Spalt-

*) Aus New Remedies 12, 17 durch Archiv d. Pharm. [3] 21, 378.

**) Vergl. diese Zeitschrift 20, 316 u. 319.

***) Diese Angabe trifft nur für Hemialbumose zu, nicht aber für eigentliches Pepton. F. H.

†) Annales de chim. et de physique [5] 27, 238.

Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. XXII. Jahrgang.

hälfte ändert nämlich nicht allein die Intensität, sondern auch die Qualität des beobachteten Spectralstreifens — doch misst Branly diesem Umstande keine praktische Bedeutung bei; für Beobachtungen im blauen oder violetten Theil des Spectrums, z. B. bei Untersuchung der Harnfarbstoffe, zieht Branly sogar das Vierordt'sche Spectrophotometer allen ähnlichen Apparaten vor, da es in diesen Spectralbezirken ein lichtstärkeres Gesichtsfeld liefert. Für Untersuchungen in anderen Theilen des Spectrums, also auch für die Hämoglobinstimmung, verdienen die Instrumente den Vorzug, die sich auf die Anwendung von polarisirtem Licht gründen. Bei den einschlägigen bisher beschriebenen Apparaten von Glan und von Hüfner kommen die zur Vergleichung bestimmten Spectren neben einander (in Juxtaposition) zur Anschauung. Das Hüfner'sche Spectrophotometer ist bereits in dieser Zeitschrift (18, 451) besprochen worden. Das Glan'sche Instrument ist wie dieses ein Spectroskop, in welches zwischen Collimator und Prisma der photometrische Apparat, in diesem Fall aus einem doppelt brechenden Prisma nach Wollaston und einem um seine Axe drehbaren Nicol bestehend, eingeschaltet ist. Bei der Verwendung dieses Apparates kommt die zu untersuchende Flüssigkeit vor die eine (obere) Hälfte des lichtzuführenden Spaltes, während die andere (untere) Spalthälfte ungeschwächtes Licht durchlässt. Die beiden durch den Spalt tretenden Strahlenbündel werden zunächst in dem Wollaston'schen Prisma in je zwei unter rechtem Winkel zu einander polarisirte Lichtbündel zerlegt und nach Passiren des Nicols durch das lichtzerstreuende Prisma in Spectren aufgelöst. Von den erhaltenen vier Spectren sind zwei derart gebrochen, dass sie mit ihren Rändern sich berührend im Gesichtsfeld des Ocularfernrohres erscheinen. Ist die Intensität des durch beide Spalthälften einfallenden Lichtes die gleiche, so zeigen auch beide Spectren gleiche Helligkeit, ist aber durch Vorsetzen einer lichtabsorbirenden Flüssigkeit die eine Spalthälfte dunkler, so ist die Lichtstärke der beiden Spectralbilder verschieden und muss das hellere Spectrum durch Drehung des Nicols so weit verdunkelt werden, bis wieder völlige Gleichheit eintritt. Aus dem Winkel der hierzu nothwendigen Drehung lässt sich der relative Gehalt der Flüssigkeit an lichtabsorbirender Substanz berechnen, wenn die Stärke der Absorption für den betreffenden Farbstoff vorher an Lösungen von bekanntem Gehalt ermittelt worden ist. Nach Branly hängt bei diesem wie beim Hüfner'schen Instrument die Genauigkeit der Resultate von der Sicherheit ab, mit welcher der

Beobachter die Gleichheit der Lichtstärke zweier neben einander liegender beleuchteten Flächen beurtheilen kann. Dieses Vergleichen wird umgangen, wenn man, wie dies Branly thut, die Spectren der beiden Spalthälften sich zum Theil decken lässt (Superposition). Sind in diesem Fall die Spectren von Strahlen gebildet, die unter einem rechten Winkel auf einander polarisirt sind, so vereinigen sie sich in dem beiden Spectren gemeinsamen Theil zu einfachem Licht. Dieses wird um so mehr überwiegen, je geringer der Unterschied in der Intensität beider Spectren ist und bei Gleichheit der Lichtstärke wird das polarisirte Licht gänzlich fehlen. Um diesen Punkt leicht finden zu können, enthält das Branly'sche Spectrophotometer, das sich sonst in seiner Construction dem Glan'schen Instrument anschliesst, ein Polarisirkop, bestehend aus Savart'scher Platte und Nicol, eingeschaltet. Das Gesichtsfeld des Ocularfernrohrs zeigt vier Spectren über einander, von denen die beiden mittleren, je einer Spalthälfte entsprechend, sich zum Theil decken. Bei gleicher Intensität des durch beide Spalthälften einfallenden Lichtes zeigt dieser gemeinsame Theil des Spectrums keine Interferenzstreifen, während solche in dem übrigen Spectrum vorhanden sind. Ist eine der beiden Spalthälften durch Vorsetzen einer gefärbten Flüssigkeit verdunkelt, so zeigt auch der gemeinsame Theil des Spectrums die Interferenzstreifen und diese verschwinden erst, wenn die Lichtstärke beider Spectren durch Drehung des Nicols gleich gemacht worden ist. Auch hier berechnet sich die Grösse der statthabenden Absorption aus dem Drehungswinkel. Betreffs der Einzelheiten der Construction, der Handhabung, sowie der Berechnung muss auf das Original verwiesen werden.

Wie bei den übrigen Spectrophotometern genügt es auch bei dem Branly'schen Instrument ein für allemal das Absorptionsvermögen einer Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt in der Region der Absorptionsstreifen mit jenem von Wasser in gleich dicker Schicht zu vergleichen. Für weitere Bestimmungen kann man einer reinen Hämoglobinprobe entzihen, es genügt, die Vergleichung der untersuchten Blutproben immer wieder nur gegen Wasser vorzunehmen. Der Fehler der einzelnen Bestimmung übersteigt nach Branly nicht 2 %, welches günstige Verhältniss er wesentlich auf Rechnung der Helligkeit des gemeinsamen Spectrums setzt.

Mit diesem neuen Spectrophotometer stellte Branly neuerdings fest, dass die Absorptionsverhältnisse bei den Hämoglobinen verschie-

dener Thierspecies identische sind. *) Er verglich Blutproben von gesunden und kranken Menschen, von Rind, Hund, Pferd, Huhn und Karpfen, ferner krystallisirtes Oxyhämoglobin von Hund und Pferd direct mit einander; in allen Fällen verschwanden die Interferenzstreifen im ganzen Bereich des gemeinsamen Spectrums gleichzeitig. Auch das Kohlenoxydhämoglobin bot ähnliche Absorptionsverhältnisse, nur zeigte es im Grün zwischen beiden Absorptionsstreifen grössere Helligkeit.

Branly untersuchte ferner die Geschwindigkeit, mit der Blutproben durch Zersetzung für die optische Bestimmung untauglich werden und fand sie wesentlich von der Temperatur abhängig. Gefrorenes Blut hielt sich ganz unverändert; flüssiges Blut konnte bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes einige Tage unzersetzt erhalten werden. Bei hoher Sommertemperatur jedoch trat bereits nach 2—3 Stunden Veränderung ein. Das Absorptionsvermögen in der Region der Absorptionsstreifen wurde dabei später betroffen als in den übrigen Theilen des Spectrums.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Die Vertheilung verschiedener Gifte im Organismus vergifteter Menschen ist von C. Bischoff **) studirt worden, wobei gleichzeitig eine Anzahl analytischer Methoden auf ihren Werth geprüft wurden.

1. Carbolsäure. Zu ihrer Abscheidung werden die mit gleichen Gewichtsmengen mindestens zweiprocentiger Schwefelsäure gemischten Organe auf den Siedepunkt des Wassers erhitzt, und das Ganze mittelst Durchleiten eines Wasserdampfstromes so lange destillirt, bis das Destillat mit Brom keine Fällung mehr gibt; die Abscheidung ist so eine nahezu quantitative. Zu berücksichtigen bleibt, dass geringe Mengen Phenol ***) bei der Fäulniss gebildet werden. Phenol wird schnell resorbirt, geht in die verschiedenen Organe über und konnte

*) Vergl. Hüfner's einschlägige Bestimmungen, diese Zeitschrift **19**, 507.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 1337.

***) nach Baumann 0,0208—0,022 g aus 100 g frischem Pankreas und 100 g nassem Fibrin bei 8 tägiger Fäulniss, nach Brieger 0,72 g Phenol aus einer Leber von 2000 g Gewicht bei 6 tägiger Fäulniss mit Pankreas- und Schlammferment.