wirken lassen, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Sobald die Röhre aufhört zu glühen, nimmt man sie aus dem Ofen heraus und wischt sie mit einem trocknen Handtuch in rascher Bewegung ab. Die so gereinigte Röhre verschliesst man mit einem Finger und senkt sie mit dem zugeschmolzenen Ende in ein verhältnissmässig hohes, zu $\frac{1}{5}$ mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas. Stellt man diese Manipulation mit Vorsicht an, so zerspringt die Röhre in kleine Splitter, ohne dass Wasser umhergespritzt wird, während das Eisenoxyd mit den Spiralen unter Zischen ins Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen, kalten, mit Soda gefüllten Theil der Röhre, laugt man letztere mit Wasser aus. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit betrage 100—150 cc. Nachdem man die Masse 30—40 Minuten lang im Wasserbade erhitzt hat, wird filtrirt und das Unlösliche mit warmem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat bestimmt man die Halogene nach den üblichen Methoden mit Silbernitrat. Die mit Chloranil, Bromanilin und Jodmethyl ausgeführten Bestimmungen gaben gute Resultate. Da die Verbrennungsröhren verhältnissmässig eng sind, so ist es nöthig die für die Flüssigkeiten bestimmten Kugeln länglich zu blasen. Die Eisendrahtspiralen werden nach der Operation im Wasserstoffstrom reducirt und von Neuem angewandt.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Quantitative Bestimmung des Schwefelcyansäuregehalts im Speichel. J. Munk *) bestimmte den Schwefelcyansäuregehalt des Speichels nach einer ihm von Salkowski vorgeschlagenen Methode, welche im Princip auf der Bestimmung der Sulfocyansäure als Sulfocyansilber beruht. Versetzt man die Sulfocyansäure oder eins ihrer löslichen Salze mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich im Licht schwärzt, wenn auch weniger als Chlorsilber und sich weder in Säuren, auch nicht in Salpetersäure, noch überschüssiger Silberlösung auflöst; dagegen ist er, wie Chlorsilber, in Aetzammoniak löslich; **) er zeigt die-

*) Virchow's Archiv 69. Vom Verf. eingeschickt.

**) Vergl. Liebig u. Wöhler's Handwörterbuch der Chemie. Bd. VII (1859.) S. 966.

selben chemischen Eigenschaften, wie AgCl und lässt sich somit, wenn er mit letzterem zusammen vorkommt, nicht von ihm abscheiden. Dagegen kann man in einem solchen Niederschlage, der Chlorsilber und Sulfocyan Silber gleichzeitig enthält, nachdem man ihn getrocknet, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter den Schwefel des Sulfocyan Silbers in Schwefelsäure überführen und diese in bekannter Weise als schwefelsauren Baryt bestimmen. Aus der Menge des erhaltenen BaSO_4 lässt sich der Gehalt an Sulfocyan säure einfach berechnen, da 1 Theil BaSO_4 0,253 Sulfocyan säure oder 0,348 Sulfocyan-(Rhodan-)Natrium entspricht. In eiweissfreien Flüssigkeiten kann man die Fällung mit AgNO_3 und HNO_3 direct vornehmen; ist aber Albumen in der zu untersuchenden Flüssigkeit, wie z. B. im Speichel, der immer Spuren davon enthält, so würde zugleich mit den Chlor- und Rhodanverbindungen das Eiweiss gefällt werden und dann durch seinen Schwefelgehalt die Bestimmung ganz ungenau machen. Deshalb geht man zweckmässig auch hier vom Alkoholextract des Speichels aus, in den weder Eiweiss noch Mucin, noch Sulfate übergehen, löst nach Verjagen des Alkohols den Rückstand in Wasser, versetzt mit AgNO_3 und HNO_3 , bis keine weitere Fällung mehr erfolgt, trocknet den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag sammt Filter im Luftbade bei 100°C ., schmilzt ihn im Silbertiegel mit reiner Soda und Salpeter, fällt die in Wasser aufgenommene Schmelze mit BaCl_2 und HCl und bestimmt den BaSO_4 durch Wägung des geglühten Niederschlages. Da BaSO_4 in überschüssiger Salz- und Salpetersäure zum Theil löslich ist, so muss man die Schmelze zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure wiederholt mit reiner Salzsäure*) auf dem Wasserbade abdampfen und erst dann die Fällung mit BaCl_2 vornehmen.

Verf. fand so für 100 cc Speichel:

1)	0,042	BaSO_4 ,	entsprechend	0,011	HCNS	oder	0,015	NaCNS ,
2)	0,035	"	"	0,009	"	"	0,012	"
3)	0,047	"	"	0,012	"	"	0,016	"

im Durchschnitt also 0,01 pCt. Schwefelcyan säure oder 0,014 pCt. Schwefelcyan natrium.

Ausserdem wurden von jeder Probe je 10 CC. Speichel mit chlorfreiem Salpeter abgedampft, der Rückstand über freiem Feuer schwach geglüht und in der Schmelze durch Titriren mit Silberlösung der Chlorgehalt bestimmt. Es ergab sich für

*) Die käufliche „reine Salzsäure“ wurde zu diesem Zwecke durch Destillation rectificirt.

- 1) 0,17 pCt. NaCl,
- 2) 0,195 „ „
- 3) 0,16 „ „

im Durchschnitt also 0,175 pCt. NaCl, mithin ist der Gehalt des Speichels an Chlornatrium durchschnittlich 12mal so gross, als an Rhodannatrium. Es würde demnach bei der directen Titrirung des nicht veraschten Speichels mit Silberlösung die Bestimmung der Chloride in Folge der gleichzeitigen Fällung der Rhodanate etwa um $\frac{1}{12}$ zu hoch ausfallen müssen. Da ausserdem einige im Speichel enthaltene organische Substanzen, die sogenannten Extractivstoffe, das Silbernitrat zum Theil reduciren und so einen Mehrverbrauch an Silberlösung bewirken, würde sich für die Bestimmung der Chloride nur die Titrirung des veraschten oder durch Schmelzen mit reinem Salpeter von seinen organischen Bestandtheilen befreiten Speichels empfehlen. Die letzte Methode zieht Verf. vor, weil selbst bei mässigem Glühen zu leicht ein Verlust an Chloralkalien entsteht.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass der Speichel vor der Rhodanfällung jedesmal sorgfältig filtrirt wurde; indess enthält er auch dann noch vereinzelte, sehr feine, suspendirte Partikelchen, wie Epithelreste u. A.; diese konnten bei dem beschriebenen Verfahren, bei dem die Verf. von dem Alkoholauszug des Speichelrückstandes ausgingen, eine Fehlerquelle nicht abgeben.

Eine Modification des obigen Verfahrens fand einige Male in der Weise statt, dass die Verf. den Speichel mit überschüssiger Essigsäure versetzten; dadurch wurde der Schleim ausgefällt, der beim Niedersinken auch jene feinen Partikelchen mechanisch mitniederriss. Das Filtrat wurde mit Silberlösung versetzt und weiterhin ganz so wie oben verfahren. Das in überschüssiger Essigsäure lösliche Eiweiss ging in das Filtrat der Silberfällung über. Auch dieses Verfahren gibt gute Resultate, die von denen der ersterwähnten Methode nur wenig differiren.

Schliesslich thun die Verf. noch eines, wenn auch sehr seltenen Vorkommnisses Erwähnung. In der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle ist der Speichel von schwach, aber deutlich alkalischer, selten neutraler Reaction, und nur hin und wieder — dem Verf. ist dies bei einer recht ansehnlichen Reihe von Prüfungen im Ganzen nur zwei Mal vorgekommen — findet sich schwach saurer Speichel*). Nun zersetzt sich aber die

*) Hoppe-Seyler (a. a. O. S. 401) gibt an, dass der Speichel nach längerem Nüchternsein und besonders nach vielem Sprechen sauer werden kann.

Sulfocycansäure in wässriger Lösung, noch schneller unter der Einwirkung starker Säuren, bei 100° C., während ein Theil unzersetzt entweicht, zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und schliesslich Blausäure*). Schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade findet nach angestellten Versuchen der nämliche Vorgang statt, wenn auch in weit schwächerem Grade. Immerhin würde es sich, um einen etwaigen Verlust an Sulfocycansäure zu vermeiden, empfehlen, darauf zu achten, dass die Reaction des abdampfenden Speichels alkalisch ist, anderenfalls ein wenig Sodalösung hinzuzufügen.

Es liegt auf der Hand, dass das beschriebene Verfahren auch für andere thierische Flüssigkeiten, wenn in ihnen Rhodan, sei es constant oder accidentiell, vorkommen sollte, geeignet sein würde; am einfachsten würde es sich für eiweissfreie Flüssigkeiten, z. B. den Harn, gestalten, bei denen man sofort die Fällung mit AgNO_3 vornehmen könnte. Dadurch wird das Verfahren erheblich abgekürzt und so jede einzelne Bestimmung schneller ausführbar.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. In verschiedenen Publicationen**) hat E. Baumann***) das Vorkommen und die Entstehung einer Anzahl von Verbindungen im Thierkörper beschrieben, die das Gemeinsame haben, dass sie alle bei Einwirkung starker Mineralsäuren in Schwefelsäure und aromatische Verbindungen gespalten werden. Dieselben entstehen im Thierkörper aus präformirter Schwefelsäure, so dass man dieselben nicht sowohl als eine besondere Form der Ausscheidung des Schwefels, als der Schwefelsäure zu betrachten hat. Aus der schon früher mitgetheilten Methode der Bestimmung dieser in keinem normalen Harn fehlenden Aetherschwefelsäuren geht hervor, dass die bislang übliche Methode der Schwefelsäurebestimmung im Harn, Ausfällen des salzsauren Harns mit Chlorbaryum, über den Gehalt desselben an schwefelsauren Salzen keinen richtigen Aufschluss geben kann, und dass alle bisherigen Angaben über Schwefelsäuregehalt des Harns einer Correctur bedürfen.

Nachdem mehrere der oben genannten Substanzen in reinem Zustande dargestellt, nach ihrer chemischen Constitution und ihren Eigen-

*) Gmelin's Handbuch der org. Chemie. IV. Aufl. (1848) Bd. I. S. 457 und Handwörterbuch d. Chem. a. a. O. S. 470.

) Pflüger's Arch. **12, 69; **13**, 285. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **9**, 54, 1389.

***) Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 70. (Vom Verf. eingeschickt.)