

3. F. A. Falck: Ueber die Chlorbestimmung im Urin.

(Eingegangen am 30. Decbr 1874; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben wesentlich 2 Methoden, nach denen bisher das Chlor volumetrisch bestimmt wurde: die eine derselben von Liebig mit salpetersaurem Quecksilber, die fast nur für die Chlorbestimmung im Harn Anwendung gefunden, die andere von Mohr mit salpetersaurem Silber und der Bildung von chromsaurem Silber als Index, die sich einer ganz allgemeinen Anwendung erfreute und noch erfreut.

So gewiss nun nach diesen Methoden und besonders der letzteren bei correcter Ausführung gute Resulte gewonnen werden können, so schliessen doch beide einen Uebelstand in sich, der ihre Ausführung sehr erschwert, eventuell ihre Genauigkeit beeinträchtigt. Die Schärfe der Indices und damit der Resultate ist in beiden Fällen abhängig von der absoluten Neutralität der Lösungen, und jedem Fachgenossen ist es bekannt, wie unangenehm und schwierig die Herstellung derartiger Lösungen ist.

Es musste daher als einen für den Analytiker bedeutungsvollen Fortschritt gelten, eine Methode der Chlorbestimmung zu finden, die von dem angedeuteten Uebelstand frei, d. h. in saurer Lösung ausführbar ist und deren Resultate gleichwohl den höchsten Ansprüchen genügen. Den Weg zu einer solchen gezeigt zu haben ist das Verdienst Volhard's, welcher im Journal für practische Chemie¹⁾ eine Methode beschreibt, wie er Silber in sauren Flüssigkeiten durch Rhodanammonium bestimmt habe, indem er durch Zugabe eines löslichen Eisenoxydsalzes die endliche Bildung von Rhodaneisen als Index gelten liess. Volhard bemerkt gleichzeitig, dass die Methode wahrscheinlich einer allgemeinen Anwendung zur volumetrischen Bestimmung des Chlors fähig sei. Merkwürdigerweise scheinen die Angaben Volhard's, soviel mir bekannt, zu keiner weiteren Ausarbeitung und Prüfung derselben Anlass gegeben zu haben. Bei der Bedeutung des Gegenstandes schien es mir kein fruchtloses Unternehmen den Versuch zu einer Lösung dieser Aufgabe zu machen und darf ich schon hier sagen, dass mir dies völlig gelungen und die Methode unter Einhaltung meiner unten zu machenden nähern Angaben ausnahmslos anwendbar ist.

Die Methode stützt sich, wie schon oben bemerkt, auf das von Volhard zuerst angegebene und von ihm zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers verwertete Verhalten der löslichen Rhodansalze zu Silbersalzen in saurer Lösung und ferner darauf, dass Chlorsilber durch Rhodansalz nicht umgesetzt wird. Denn wenn man zu frisch gefälltem, gut ausgewaschenem und in Wasser aufgeschwämmtem

¹⁾ N. F. IX. S. 217—224.

Chlorsilber Eisenoxydsalzlösung zusetzt und dann einen Tropfen einer Rhodanammiumlösung, so erhält man nicht die Bildung des weissen Rhodansilbers, sondern sofort die blutrothe Färbung des entstandenen Rhodaneisens.

Die nach dem Ausfällen des überschüssig zugesetzten Silbers als Rhodansilber bleibende rothe Färbung durch das gebildete Rhodaneisen ist der Index für die Vollendung der Analyse.

Will man nach dieser Methode den Chlorgehalt in Lösungen neutraler Chlormetalle bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Zu der abgemessenen Menge der Lösung werden 5 CC. Eisenalaunlösung zugesetzt und soviel Salpetersäure bis die Flüssigkeit farblos ist. Jetzt wird durch einige Tropfen einer titrirten Rhodanammiumlösung die Flüssigkeit roth gemacht und so lange titrirte Silberlösung zugesetzt, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Es wird wieder Rhodanammiumlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen Stich ins röthliche zeigt. Die Differenz der verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammiumlösung entspricht dem Chlorgehalt der Flüssigkeit.

In meiner Eigenschaft als Docent der Physiologie lag mir vorzugsweise die Verwerthbarkeit dieser Chlorbestimmung in thierischen Secreten und besonders im Harn am Herzen und seien mir hierüber noch einige Worte gestattet.

Um den Chlorgehalt des Urins maassanalytisch zu bestimmen wird man am besten folgenden Weg einschlagen.

10 CC. des filtrirten Urins werden nach Zusatz von chlorfreiem Salpeter und kohlenurem Natron in einer Platinschale eingedampft, verascht, die weisse Salzmasse mit Hülfe von Wasser sorgfältig in ein Becherglas gespült und gelöst. Diese alkalische Flüssigkeit wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von 5 CC. Eisenalaunlösung mit Hülfe von 1—2 Tropfen der titrirten Rhodanammiumlösung blutroth gemacht. Jetzt wird von der titrirten Silberlösung so lange tropfenweise zugesetzt bis die rothe Färbung der Flüssigkeit eben verschwunden ist.

Die so verbrauchte Menge Silberlösung entspricht nicht ganz dem in der Flüssigkeit enthaltenen Chlor, weil beim Veraschen mit Salpeter sich stets salpetrigsaure Salze bilden und die durch den Zusatz von Salpetersäure frei werdende salpetrige Säure die Endreaction stört. Man erhält nur einen annähernden Werth für den Chlorgehalt.

Jetzt werden wieder 10 CC. Urin verascht, die Lösung mit Salpetersäure stark sauer gemacht und gemäss der Annäherungsprobe mit einem Ueberschuss von Silberlösung versetzt, so dass alles vorhandene Chlor an Silber gebunden ist. Diese Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt, abgekühlt, mit 5 CC. Eisenalaunlösung versetzt und von der

Rhodanammiumlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die rothe Färbung des gebildeten Rhodaneisens eben nicht mehr schwindet. Die Differenz zwischen den verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammiumlösung entspricht dann dem in dem Urin enthaltenen Chlor.

Hat man soviel Urin zur Verfügung, dass die Menge nur zu einer Bestimmung hinreicht; so wird die alkalische Harnaschenlösung mit Salpetersäure ganz schwach sauer gemacht und nun so lange Silberlösung zugesetzt, bis neben dem weissen Chlorsilber gelbes phosphorsaures Silber ausfällt. Das Chlor ist alsdann vollständig an Silber gebunden, die salpetrige Säure wird nach Zusatz von Salpetersäure durch Erhitzen verjagt und wie oben angegeben weiter verfahren.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes anderer thierischer Flüssigkeiten wird analog wie im Urin anzuführen sein.

Es bleibt mir noch übrig zu untersuchen, ob die Methode nicht auch auf unveraschenen Urin anwendbar zu machen ist. Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich dahin zielende Versuche anstellen und eventuell darüber Mittheilung machen.

Zur Anwendung vorstehender Methode hat man folgende Lösungen nöthig:

Lösung von salpetersaurem Silber, von der am besten 1 CC. 10 Millgram. Chlornatrium entspricht.

Lösung von Rhodanammium, die auf die Silberlösung genau gestellt ist, d. h. von der 10 CC. hinreichend sind, um das in 10 CC. Silberlösung enthaltene Silber genau als Rhodansilber auszufällen.

Kalt gesättigte Lösung von chlorfreiem, krystallisirten Eisenalaun.

Analytische Belege für die Chlorbestimmung in der Harnaschenlösung:

Gewichts-analytisch.	Mit Silber- und Rhodansalzlösung.			Nach Mohr.
	in der mit NHO_3 angesäuerten Aschelösung.	mit NHO_3 u. Verjagen der N_2O_3 in der Wärme.	erst Cl. an Ag gebunden, dann N_2O_3 verjagt.	
0.1678	0.1640	0.1650	0.1680	0.1700
0.1680		0.1651	0.1680 0.1680	
0.0802	0.0765	0.0775	0.0800	—
0.0801			0.0800	

Marburg, den 28. December 1874.