

Die 5 mg salpetrige Säure enthaltende Lösung reagirt auch dann noch genügend kräftig, wenn die Flüssigkeit nach dem Mengen mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Schwefelsäure abgekühlt wird, während unter denselben Umständen selbst eine Nitratlösung, die pro 1000 ccm 100 mg Salpetersäure enthält, nicht reagirt.

Auf Grund des Angeführten kann die Reaction mit Brucin sowohl zum Nachweise von salpetriger Säure neben nicht zu viel Salpetersäure, als auch zum Nachweise von Salpetersäure neben salpetriger Säure dienen. Versetzt man nämlich 1 Vol. der zu untersuchenden Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der abgekühlten Flüssigkeit etwas Brucin, so reagirt — wenn die Menge der Salpetersäure nicht bedeutend ist — nur die salpetrige Säure; die Färbung der Flüssigkeit ist (wenn pro Liter einige mg salpetrige Säure zugegen sind) anfänglich kirschroth; nach einiger Zeit wird sie orange und endlich citronengelb. Tröpfelt man 1 Vol. der zu untersuchenden Lösung zu 3—4 Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der abgekühlten Flüssigkeit etwas Brucin, so reagirt nur die Salpetersäure; die Färbung ist dieselbe wie bei der salpetrigen Säure. Bei der Ausführung letzterer Probe ist eine Gegenprobe mit dest. Wasser vorzunehmen, da die käufliche Schwefelsäure nur ausnahmsweise von Salpetersäure vollständig frei ist. Mengt man endlich zu der zu untersuchenden Lösung 2 Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der noch heissen Flüssigkeit etwas Brucin, so reagieren beide Säuren, und zwar fast sogleich mit citronengelber Farbe. Auch in diesem Falle ist eine Gegenprobe angezeigt.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Haltbarkeit des Natriumnitrits und der freien salpetrigen Säure. Von käuflichem Natriumnitrit wurde circa 0,1 g in Wasser auf 1000 ccm gelöst, sodann von dieser Lösung 100 ccm auf 1000 ccm verdünnt; aus Partien von 100 ccm wurde dann die Menge der salpetrigen Säure mit jenem jodometrischen Verfahren bestimmt, welches Verfasser schon früher empfohlen (loc. cit.). Es wurden, auf 1000 ccm bezogen, 5,98 mg  $N_2O_3$  gefunden. Von der concentrirteren Natriumnitritlösung wurden sodann abermals 100 ccm unter Hinzufügen von 5 ccm conc. Schwefelsäure auf 1000 ccm verdünnt; es enthält also diese Lösung ursprünglich auch 5,98 mg  $N_2O_3$  pro 1000 ccm. Die Bestimmung der salpetrigen Säure wurde von Zeit zu Zeit ausgeführt und ergab folgende Resultate:

	gel. Natriumnitrit in 1000 ccm	gel. freie salpetrige Säure in 1000 ccm
ursprünglich	5,98 mg $N_2O_3$	5,98 mg $N_2O_3$
nach 2 Tagen	5,65 - -	4,29 - -
- 7 -	5,60 - -	1,89 - -

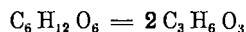
Indem ich hiermit meine Abhandlung schliesse, wende ich mich an Herrn Prof. Dr. G. Lunge mit der Bitte, meine Versuche controliren und das Resultat seiner Untersuchungen in dieser Zeitschrift veröffentlichen zu wollen.

Budapest, den 28. Januar 1902.

### Ueber eine neue Methode zur Analyse der Milchsäure im Magensaft.

Von Alexander Ch. Vournasos, Athen.

Die manchmal im Magen physiologisch vorkommende und in Spuren genau bestimmte Milchsäuremenge hat gar keine Bedeutung, solange der Magen gut functionirt. Wenn aber aus pathologischen Gründen eine durch die Verminderung des Chlorgehalts gekennzeichnete Abnahme der antiseptischen Kraft des Mageninhaltes eintritt und der letztere nicht in normaler Weise entfernt wird, dann findet der die Milchsäuregährung bewirkende *Bacillus lacticus* die Bedingungen, welche seine Entwicklung begünstigen, unter deren Einwirkung die dem *Bacillus* als Nährboden dienenden Amyloidsubstanzen im Sinne der Gleichung



reichlich in Milchsäure zerfallen.

Pumpt man einen im obigen Sinne erkrankten Magen  $1\frac{1}{2}$  Stunde nach Verabreichung der Ewald'schen Probemahlzeit aus, so findet sich die entstandene Gährungsmilchsäure in dem ausgepressten Magensaft, aber nicht immer in solchen Mengen, dass ihre Identificirung mit Sicherheit gelingt; und selbst dann, wenn etwas grössere Mengen vorliegen, sind die Resultate der Untersuchungen zweifelhaft, weil ein einwandfreies Reagens zum Nachweis der Säure im Magensaft bisher nicht existirt. —

Die gegenwärtig bevorzugte Methode ist die Uffelmann'sche, welche darauf beruht, dass die amethystblaue Färbung des Reagens durch die Milchsäure noch bei Lösungen von 0,1 Proc. Gehalt sich in Gelb verwandelt.

Aber so einfach diese chromatische Reaction zu sein scheint, so kann sie doch bei einer solchen Untersuchung dem Experimentirenden grosse Schwierigkeiten und Irrthümer verursachen. Wegen der geringen Sensibilität des Reagens würde man ohne Extraction der Säure aus dem Magensaft durch Äther und Verdampfung desselben behufs Concentration kaum ein positives Resultat erzielen, jedenfalls keins, das alle Zweifel ausschliesse, denn die Eigenschaft, das Reagens zu entfärben, besitzen fast alle organischen und anorganischen Säuren, die

phosphorsauren Salze, der Zucker, Alkohol und das Aceton. Aber auch die Untersuchung des Ätherextractes führt nicht zum Ziel, wenn derselbe, was allerdings selten vorkommt, durch andere Bestandtheile des Mageninhaltes gefärbt erhalten wird, weil dann die Erkennung des Farbumschlags unmöglich wird. Die Reaction wird noch unsicherer durch das Vorkommen einer minimalen Quantität von Schwefelcyansäure im Magensaft, welche zuerst Nencki (Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft 1895, S. 1318.) als physiologischen Bestandtheil des Mageninhalts beobachtet und bestimmt hat. Die Säure findet sich meist in einer Menge von 0,005  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ , die aber, wie auch ich fand, bis zu 0,017  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$  steigen kann. Die Schwefelcyansäure übt dieselbe Wirkung auf das Uffelmann'sche Reagens, wie die Milchsäure, ja selbst eine stärkere, so dass mehrfach bei der Analyse von ganz physiologischem Saft die der Milchsäure zugeschriebenen Reactionen eintreten, eben weil der Magensaft Schwefelcyansäure enthielt. Die Säure ist gleichfalls im Äther löslich und wird ebenfalls leicht aus ihren wässrigen Lösungen extrahirt, so dass auch die Untersuchung der ätherischen Lösung hier keine einwandfreien Resultate ergibt. Da also ein sicherer Nachweis der Milchsäure mit Hülfe der Uffelmann'schen Reaction nicht möglich war, und da ich andererseits wünschte, die Wirkung dieses pathologischen Agens des Mageninhalts zu untersuchen, so bemühte ich mich, ein neues, ganz auf chemischen Erscheinungen beruhendes Verfahren zur quantitativen und qualitativen Bestimmung der Milchsäure zu finden. Die diesem Zwecke dienende Reaction stützt sich auf die Eigenschaft der Milchsäure, in Anwesenheit von freiem Jod und etwas Ätzalkali Jodoform zu bilden, welches sofort nach seiner Bildung mit Methylamin eine Isonitrilverbindung bildet, deren penetranter Geruch auch die geringsten Spuren der Säure nachweist.

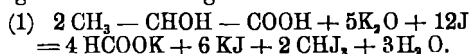
Die leicht auszuführende Reaction wird in folgender Weise angestellt: 5 ccm des zu untersuchenden Magensaftes werden filtrirt und, wenn das Filtrat schleimig ist, mit dem gleichen Volumen destillirtem Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit wird dann in einer breiten Glasröhre mit einer kleinen Menge 10-proc. Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Die Mischung wird nun einige Minuten lang gekocht und nach der Entfernung von der Flamme mit 1—2 ccm meines Reagens versetzt, das folgende Bestandtheile enthält:

Jod sublimirt	1,0
Kaliumjodid	0,5

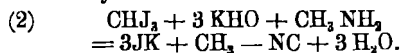
Methylamin	5,0
Destillirtes Wasser	50,0.

Man löst das Kaliumjodid in den 50,0 Wasser auf, dann setzt man das vorher pulverisirte Jod hinzu und schüttelt heftig, bis die Mischung ganz klar wird. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, mit den 5,0 Methylamin vermischt und in einer blaugefärbten, mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Versetzt man, wie oben erwähnt, 5 ccm des Magensaftes mit 1 ccm dieses Reagens und kocht die Mischung, so bildet sich nach einem kurzen Zeitraum das Isonitril, dessen sehr widerlicher Geruch auch Spuren der Milchsäure bis zu 0,005 Proc. deutlich verrät. Die zwei bei der Probe stattfindenden chemischen Reactionen verlaufen im Sinne der folgenden Gleichungen:



Das entstandene Jodoform reagirt mit dem Methylamin unter Isonitrilbildung:



Ich habe durch diese übrigens sehr einfache und sichere Methode den Nachweis der Milchsäure immer mit bestem Erfolg geführt; nur wenn ein Magensaft vorliegt, welcher weniger als 0,005 Proc. Milchsäure enthält, wird das Resultat unsicher; es empfiehlt sich dann, den Saft zunächst mit Äther zu extrahiren und den Extractionsrückstand zu untersuchen. Enthält der Magensaft flüchtige organische Säuren, so dampft man einen Theil desselben auf ein Drittel seines Volums bei einer Temperatur von 100° ein. Dieselbe Vorsicht wendet man an, falls der Saft andere flüchtige Stoffe wie Alkohol, Chloroform und Aceton enthält, Fälle, die allerdings sehr selten sind und nur bei der Untersuchung von Erbrochenem oder nicht besonders vorbereitetem Saft vorkommen, niemals aber in dem nach Eingabe der Probemahlzeit gewonnenen Magensaft. Das oben erwähnte Abdampfen kann also den absoluten Erfolg der Reaction verbürgen.

Die quantitative Analyse der so nachgewiesenen Milchsäure kann man nach meinem Verfahren folgendermaassen ausführen: 30 ccm des zu analysirenden Magensaftes werden auf ein Drittel ihres Volumens abgedampft, dann in einer Retorte mit 15 ccm einer wässrigen Kalilauge und 0,5 Jodsublimat vermischt und das beim Erhitzen des Gemisches Überdestillirende in einer mit Wasser gekühlten Vorlage condensirt. Man destillirt zunächst bei niedriger Temperatur, dann bei stärkerer, bis ungefähr auf 105° gesteigerter Hitze, bis  $\frac{7}{10}$  des Volumens der Mischung übergegangen sind. Diese  $\frac{7}{10}$  enthalten das gesammte von der Milch-

säure und dem Jod gebildete und mit den Wasserdämpfen destillierte Jodoform.

Die Menge des erhaltenen Jodoforms kann gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Im ersteren Fall sammelt man dasselbe auf gewogenem Filter, wäscht mit destillirtem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von ungefähr 60°, bis zur Gewichtsconstanz.

Man erhält so das den 30 ccm des Magensaftes entsprechende Jodoform (G), von dem 0,1 g 0,0229 g Milchsäure äquivalent sind. Demnach ergibt sich die in 100 Theilen des Magensaftes enthaltene Quantität nach der Proportion:

$$x = \frac{\left( \frac{0,0229 \times G}{0,1} \right) \times 100}{30}.$$

Die maassanalytische Bestimmung ist noch zuverlässiger, ich habe immer mit dieser gearbeitet und kann versichern, dass die erzielten Resultate genauer waren als die nach dem Straus'schen Verfahren erhaltenen. Zur Ausführung der Operation verdünnt man die von der oben genannten Destillation gesammelte Flüssigkeit mit 50 ccm destillirtem Wasser und fügt die gleiche Menge einer 10-proc. alkoholischen Kalilauge hinzu. Die so erhaltene Mischung wird in einem Becherglas bis zur vollkommenen Durchsichtigkeit umgerührt.

Man bestimmt die Jodmenge dieser Flüssigkeit durch eine der für die Jodide angewandten Fällungsmethoden, mit Hülfe einer decinormalen Silbernitratlösung. Einem ccm dieser Lösung entsprechen 0,0127 g Jod, also 0,01309 g Jodoform, oder 0,0029 g Milchsäure, die 0,01309 g Jodoform entsprechen. Wir finden dann die in 30 ccm des Magensaftes enthaltene Milchsäuremenge durch eine Multiplication der Zahl (Z) der ausfliessenden ccm der Silbernitratlösung mit 0,0029, und die 100 Theilen entsprechende Quantität freier Milchsäure nach der Proportion:

$$x = \frac{Z \times 0,0029 \times 100}{30}.$$

Dasselbe Verfahren kann man auch für die qualitative Analyse der Säure anwenden. Das durch Destillation entstandene Jodoform wird in diesem Fall entweder mittels einer mikroskopischen Untersuchung, oder mittels seiner chemischen Reactionen nachgewiesen, von denen die von Stabenrauch oder die von Denigés die passendsten dazu sind.

Ich meine, dass die von mir angegebene Methode wenn nicht vollkommen, so doch in befriedigender Weise die Anforderungen der Analytiker erfüllen kann. Ich habe bis jetzt während meiner Versuche keine der Übelstände bemerkt, welche die anderen Methoden

kennzeichnen, und ich hoffe, dass mein Verfahren sowohl in den medicinischen als auch in den chemischen Laboratorien eine günstige Aufnahme finden wird.

### Lithopon-Untersuchung.

Von Dr. Paul Drawe.

Die seit etwa 20 Jahren im Handel befindliche, durch gute Deckkraft ausgezeichnete Malerfarbe Lithopon entsteht bekanntlich durch Fällung einer Lösung von Baryumsulfid mit einer Lösung von Zinksulfat und hat die theoretische Zusammensetzung  $\text{Zn S Ba SO}_4$ . Der auf diesem Wege erhaltene weisse Niederschlag wird durch Filterpressen abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und ausgeglüht. Durch diese Behandlung des Niederschlages ist es bedingt, dass ein Theil des Zinksulfids sich oxydirt, alsdann Kohlensäure aus der Luft bindet und in Carbonat übergeht. Wenn auch durch diese unbeabsichtigten Nebenwirkungen die Deckkraft des Lithopon bei seiner Verwendung als Malerfarbe nicht wesentlich beeinträchtigt werden dürfte, so geschieht die Bezahlung der Waare doch nach ihrem Gehalt an Zinksulfid. Deshalb hat der analytische Chemiker, der ohne Ansehen der Person des Producenten und des Consumenten nur den wahren Sachverhalt zu ermitteln hat, sein Hauptaugenmerk auf eine genaue Bestimmung des Zinksulfides zu richten.

Aus irgend welchem Grunde gelingt es nicht, mit Hülfe von verdünnten Säuren sämtliches Zink des Lithopons in Lösung zu bringen. Da hierüber in den analytischen Werken keine Bemerkungen aufgenommen sind und da nach meinen Erfahrungen auch bei der Trennung des Zinksulfids vom Zinkoxyd Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Chemiker durchaus nicht ausgeschlossen und diese nur zu geeignet sind, die am Handel mit Lithopon beteiligten Firmen mit Misstrauen gegen die Chemiker oder die Unzulänglichkeit der Wissenschaft zu erfüllen, gestatte ich mir, im Folgenden den von mir befolgten Analysengang zu beschreiben und zur Annahme zu empfehlen.

Nachdem ich mich durch qualitative Reactionen von der Beschaffenheit und Reinheit des Lithopons überzeugt habe, ermittle ich die Gesamtmenge des darin enthaltenen Zinks wie folgt: 1 bis 1,5 g der fein zerriebenen Probe wird in einem ca. 200 ccm fassenden Becherglase abgewogen, mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 angerührt und mit einer Messerspitze chloresäuren Kaliums