

ТРУДЫ МЕДИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

ИМПЕРАТОРСКАГО
Томскаго Университета,

ИЗДАВАЕМЫЕ ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ
Профессора Ф. К. Крюгера.

ТОМЪ I.
ВЫПУСКЪ ЧЕТВЕРТЫЙ.

1- 591428
ARBEITEN
des Medizinisch-Chemischen Laboratoriums

DER
KAISERLICHEN UNIVERSITÄT ZU TOMSK.

HERAUSGEGEBEN
VON
Prof. Dr. Friedrich Krüger.

BAND I.
Heft 4.



ТОМСКЪ

Типо-литографія Сибирск. Т—ва Печати. Дѣла, уг. Дворянск. ул. Ямск. пер., соб. д.
1910.

8884-н

Печатано по постановленію Совѣта Императорскаго Томскаго Университа.
Ректоръ И. А. Базановъ.

О содержаніи роданистаго калия въ слюнѣ дѣтей.

Врача И. Л. Вакуленко.

Въ началѣ 19 столѣтія Treviranus¹⁾, изучая составъ и свойства слюны человѣка, замѣтилъ, что, дѣйствуя на послѣднюю растворомъ полуторахлористаго или сѣрнокислаго желѣза, получается вещество краснаго цвѣта. Это соединеніе было названо Treviranus'омъ „кровяной кислотой“ (Blutsäure), такъ какъ названный изслѣдователь полагалъ, что открытая имъ „кислота“ есть то самое вещество, отъ котораго зависитъ красный цвѣтъ крови. Говоря о свойствахъ этого соединенія, Treviranus, между прочимъ, замѣчаетъ: „Der Hauptcharakter derselben ist, mit einer gesättigten Auflösung des Eisens in Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung einzugehen, welche ganz die Farbe des Bluts hat. Man erhält diese Farbe sogleich, wenn man eine jener Auflösungen in Speichel tröpfelt“ (стр. 331—332).

Черезъ 12 лѣтъ послѣ открытія Treviranus'a, Tiedemann'омъ и Gmelin'омъ было высказано предположеніе, что въ слюнѣ содержатся, вѣроятно, роданистыя соединенія, такъ какъ послѣднія съ солями окиси желѣза образуютъ вещество, характеризующееся кровяно-краснымъ цвѣтомъ.

Ure²⁾, von Setten³⁾, Mitscherlich⁵⁾ своими изслѣдованіями подтвердили предположеніе Tiedemann'a и Gmelin'a.

Mitscherlich изслѣдовалъ слюну 40 л. курящаго мужчины, имѣвшаго фистулу Стенонова протока, и нашелъ, что въ чистомъ секретѣ околоушной железы, а также въ смѣшанной слюнѣ полости рта, повидимому, содержится роданистый калий, такъ какъ по прибавленіи къ секрету слюнныхъ железъ раствора полуторахлористаго желѣза слюна окрашивается въ красный цвѣтъ. Кромѣ того, Mitscherlich изслѣдовалъ въ этомъ отношеніи смѣшанную слюну другихъ вполне здоровыхъ людей

и также получилъ положительные результаты, но интенсивность окраски слюны отъ прибавленія соотвѣтствующаго реактива у различныхъ субъектовъ была неодинакова.

Lehmann⁶⁾ утверждаетъ, что роданистый калий, хотя и представляетъ собою довольно постоянную составную часть нормальной слюны человѣка, но иногда и отсутствуетъ у вполне здоровыхъ людей. Кромѣ того соединеніе это обыкновенно не встрѣчается при слюнотеченіяхъ, вызываемыхъ, напр. іодомъ или какимъ-либо заболѣваніемъ (тифомъ) и т. под.

Longet⁷⁾, а также и Funke⁸⁾ на основаніи цѣлаго ряда изслѣдованій пришли къ выводу, что роданистый калий представляетъ собою постоянную составную часть слюны человѣка. Правда, по словамъ Longet, слюна не всегда даетъ соотвѣтствующую реакцію съ полутрахлористымъ желѣзомъ, но послѣднее объясняется значительнымъ разведеніемъ слюны, и потому стоитъ только выпарить слюну до небольшого объема, а затѣмъ уже прибавить соотвѣтствующаго реактива, и присутствіе роданистаго калия становится несомнѣннымъ.

Проф. Крюгеръ⁹⁾ изслѣдовалъ слюну 147 студентовъ, 14 лицъ женскаго пола и 3 мальчиковъ различнаго возраста.

Для качественного опредѣленія сѣрноціановой кислоты онъ пользовался 3 реакціями:

1. Реакція со слабымъ растворомъ полутрахлористаго желѣза, содержащимъ небольшое количество свободной соляной кислоты.

Нѣсколько капель этого раствора прибавлялось къ 1 куб. см. свѣжей смѣшанной слюны и, въ присутствіи роданистыхъ соединеній, получалось красное окрашиваніе жидкости.

2. Реакція Gscheidlen'a. Обыкновенная фильтровальная бумага пропитывалась слабымъ растворомъ полутрахлористаго желѣза, содержащимъ небольшой избытокъ свободной соляной кислоты, и высушивалась при комнатной температурѣ. Такая бумага при смачиваніи слюною, содержащей роданистыя соединенія, окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ.

3. Реакція Solera-Kruger'a. Приготавлился $\frac{1}{2}\%$ растворъ крахмальнаго клейстера, въ которомъ растворялось немного іодноватой кислоты. Пропитанная этой смѣсью и высушенная при комнатной температурѣ цѣдильная бумага представляетъ собою очень

чувствительный реактивъ на KNCS. При смачиваніи такой бумаги слюною, содержащей роднистыя соединенія, получается синяя окраска. Химизмъ реакціи состоитъ въ томъ, что роданистый калий слюны освобождаетъ іодъ изъ іодноватой кислоты, который, дѣйствуя на крахмалъ, производитъ синее окрашиваніе.

Для сравненія интенсивности окраски реактивной бумаги слюною и для приблизительнаго количественнаго опредѣленія сѣрноціановой кислоты проф. Крюгеръ пользовался двумя растворами роданистаго калия: одинъ — содержалъ 0,001⁰/₀, другой — 0,005⁰/₀ HNCS.

На основаніи своихъ изслѣдованій проф. Крюгеръ приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ:

„Роданистыя соединенія, находямыя въ слюнѣ, не представляютъ собою продукта начинающагося разложенія (Schiff), и реакція съ полторахлористымъ желѣзомъ не находится въ зависимости отъ примѣси къ слюнѣ составныхъ частей табачнаго дыма (Cl. Bernard); напротивъ, сѣрноціановая кислота нормальная и постоянная составная часть смѣшанной слюны человѣка и выдѣляется слюнными железами.

Процентное содержаніе сѣрноціановой кислоты въ слюнѣ независимо отъ возраста, пола и т. д. или отъ здороваго или больного состоянія зубовъ.

Курение табаку сильно вліяетъ на выдѣленіе роданистыхъ соединеній слюны, — слюна курящихъ содержитъ въ среднемъ въ 2—3 раза больше сѣрноціановой кислоты, чѣмъ слюна некурящихъ“ (стр. 11).

Grober ¹⁰⁾ изслѣдовалъ слюну у 100 мужчинъ и женщинъ при самыхъ разнообразныхъ заболѣваніяхъ. Изслѣдованія производились всегда по утрамъ черезъ 1¹/₂—2 часа послѣ перваго завтрака. Тотчасъ послѣ выпусканія слюва фильтровалась и къ 2 куб. стм. ея прибавлялась капля уксусной кислоты всегда одной и той же концентраціи и изъ одинаковой пипетки. Послѣ подкисленія, прибавляли три капли воднаго раствора полторахлористаго желѣза. При взбалтываніи смѣси, въ присутствіи роданистаго калия, получалось красное окрашиваніе жидкости различной интенсивности. Такъ какъ для количественнаго опредѣленія родана требуется большое количество слюны, которое трудно было получить отъ одного пациента, то Grober воспользовался

колориметрическимъ способомъ опредѣленія KNCS, который, правда, не даетъ вполне точныхъ результатовъ. Для этой цѣли были приготовлены 3 раствора роданистаго калия, которые содержали 0,02, 0,01 и 0,002⁰/₀ KCNS. Эти растворы и служили для оцѣнки интенсивности окраски слюны и приблизительнаго количественнаго опредѣленія KNCS.

Результаты изслѣдованій G r o b e r'a таковы: Въ 18 случаяхъ слюна показала отсутствіе роданистыхъ соединений, въ 24 случаяхъ отмѣчены слѣды роданистаго калия; въ 18—содержаніе этого соединенія не превышало 0,002⁰/₀ въ 25 случаяхъ—0,01⁰/₀ и въ 15 случаяхъ колебалось около 0,02⁰/₀.

Кромѣ того, G r o b e r замѣтилъ, что при страданіяхъ кровеносныхъ органовъ (4 случая), а также при болѣзняхъ, при которыхъ пониженъ обмѣнъ веществъ (напр. при ракѣ, туберкулезѣ) слюна очень бѣдна KCNS—содержаніе этого соединенія не превышало 0,002⁰/₀.

При злокачественныхъ опухоляхъ, особенно при ракѣ пищеварительныхъ органовъ, также наблюдалось пониженное выдѣленіе роданистыхъ соединений. Изъ 9 случаевъ рака пищеварительныхъ органовъ въ слюнѣ только одного больного количество KNCS составляло 0,01⁰/₀, у другихъ же или слѣды, или полное отсутствіе KNCS.

Незначительное содержаніе роданистыхъ соединений замѣчено G r o b e r'омъ также въ слюнѣ туберкулезныхъ больныхъ. Изъ 22 случаевъ туберкулеза ясную реакцію на роданъ G r o b e r получилъ только у 3 больныхъ.

При другихъ разнообразныхъ болѣзняхъ легкихъ, сердца, желудка и почекъ наблюдалось то полное отсутствіе KNCS, то слѣды, то довольно значительное его содержаніе въ слюнѣ больныхъ и потому установить какую-либо зависимость между перечисленными заболѣваніями и выдѣленіемъ роданистыхъ соединений представляется невозможнымъ.

Количественное опредѣленіе роданистыхъ соединений въ слюнѣ производили J a c u b o w i t s c h, F r e r i c h s ⁽¹²⁾, H a m m e r b a c h e r ⁽¹³⁾, V i e r o r d t ⁽¹⁴⁾, B r u y l a n t ⁽¹⁵⁾, M u n k ⁽¹⁶⁾ и K r ü g e r ⁽⁹⁾. По опредѣленіямъ этихъ авторовъ содержаніе KNCS въ слюнѣ колеблется отъ 0,0041 до 0,0167⁰/₀. При этомъ можно отмѣтить, что слюна курящихъ, повидимому, богаче рода-

нистымъ калиемъ, чѣмъ слюна некурящихъ табакъ. Такъ проф. K r ü g e r въ слюнѣ курящихъ нашелъ KNCS $0,017\%$, у не курящихъ— $0,0041\%$. M u n k въ слюнѣ курящаго нашелъ $0,0167\%$ KNCS. G s c h e i d l e n ¹⁷⁾ замѣчаетъ, что слюна курящихъ содержитъ больше KNCS, чѣмъ слюна некурящихъ. Другіе авторы, къ сожалѣнію, не указываютъ, работали ли они со слюной курящихъ табакъ или нѣтъ.

Такимъ образомъ, цѣлый рядъ авторовъ на основаніи довольно многочисленныхъ изслѣдованій приходитъ къ выводу, что слюнные железы человѣка способны вырабатывать роданистыя соединения, которыя, слѣдовательно, должны быть разсматриваемы за нормальную составную часть смѣшанной слюны.

Berzelius ¹⁸⁾, Cl. Bernard ¹⁹⁾ и Schiff ²⁰⁾, напротивъ, полагаютъ что свѣжая нормальная слюна человѣка не содержитъ KNCS,

Berzelius замѣчаетъ, что роданистый калий въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно открыть въ слюнѣ человѣка, но тѣмъ, не менѣе соединеніе это едва-ли представляетъ собою нормальную составную часть ея, а скорѣе лишь продуктъ, получающійся искусственно при обработкѣ слюны по способу T i e d e m a n 'a и G m e l i n 'a.

Cl. Bernard указываетъ на то, что ясная реакція на роданистый калий получается только у курящихъ, слѣдовательно, со слюной, насыщенной никотиномъ, который и обусловливаетъ характерную реакцію. Подобная реакція наблюдается также со слюною людей, имѣющихъ каріозные зубы.

Schiff не считаетъ KNCS нормальной составной частью слюны, а продуктомъ разложенія послѣдней.

Предположеніе Cl. Bernard'a, что реакція съ полуторахлористымъ желѣзомъ обусловливается никотиномъ, съ достаточной убѣдительностью опровергнута проф. Крюгеромъ, который насыщалъ лестилированную воду табачнымъ (папироснымъ) дымомъ и, дѣйствуя на такую воду полуторахлористымъ желѣзомъ, не получалъ характерной реакціи.

На основаніи опытовъ того же автора нельзя также согласиться съ Schiff'омъ, утверждающимъ что роданистыя соединения представляютъ собою продуктъ разложенія слюны. Оказывается что интенсивность реакціи на роданъ нисколько не усиливается при ея стояніи. Если слюну изслѣдовать чрезъ 20 минутъ послѣ

ея выпускація, какъ дѣлалъ Schiff, или черезъ 20 часовъ, то получаются совершенно одинаковыя, по интенсивности, реакціи на роданистый калий.

Grober ¹⁰⁾ говорить по этому поводу: „Ich kann nach eigenen Versuchen nur Krüger beistimmen, der die Ansicht, das Rhodankalium sei ein Product der Zersetzung, entschieden bekämpft. Einmal enthält Speichel, der durch energische Kaubewegungen bei leerer Mundhöhle secernirt wird, auch wenn dieselbe durch antiseptische Flüssigkeiten und mechanische Behandlung, sowie durch Nachspülen mit physiologischer NaCl-Lösung vorher gereinigt, stets Rhodankalium, wenn anders das Individuum überhaupt solches abgesondert hat. Um die Behauptung Schiffs, bei längerem Stehen des Speichels falle die Reaction entsprechend der Zeit allmählich stärker aus, zu prüfen, habe ich zu wiederholten Malen gleiche Speichelmengen von Menschen, die nur geringe Rhodankaliumreaction gaben, jedesmal in kurzer Zeit entleeren lassen, dieselben, im bewohnten Raum und im Wärmeschrank aufbewahrt und von Stunde zu Stunde die Eisenchloidreaction gemacht, ohne nur eine Andeutung von Zunahmederselben beobachten zu können (стр. 246).

Почти все вышеупомянутые авторы изслѣдовали слюну взрослыхъ мужчинъ и женщинъ; вопросъ же о содержаніи роданистаго калия въ слюнкѣ дѣтей школьнаго возраста въ доступной намъ литературѣ почти не затронутъ.

Prigam ²¹⁾ изслѣдовалъ слюну дѣтей первыхъ мѣсяцевъ жизни и не нашелъ въ ней роданистыхъ соединений.

Проф. Крюгеръ ⁹⁾ изслѣдовалъ въ этомъ отношеніи слюну 3 мальчиковъ и 3 дѣвочекъ въ возрастѣ отъ 7 недѣль до 10 лѣтъ и нашелъ только слѣды роданистаго калия.

Намъ представился случай изслѣдовать слюну 207 гимназистовъ въ возрастѣ отъ 8 до 17 лѣтъ включительно.

Изслѣдованія производились по утрамъ между 9—11 часами. При изслѣдованіи обращалось вниманіе на состояніе зубовъ и куреніе табу.

Для качественного опредѣленія сѣрноціановой кислоты я пользовался тѣми же реакціями, какими пользовался и проф. Крюгеръ: реакціями Gscheidlen'a и Solera--Krüger.

Для приблизительнаго количественнаго опредѣленія сульфоціановой кислоты я приготовилъ два раствора роданистаго калия: одинъ содержалъ 0,001%, другой — 0,005% HNCS.

Результаты нашихъ изслѣдованій со слюною некурящихъ приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ I.

Т А Б Л И Ц А І. НЕКУРАЩІЕ.

№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	№	Рекція.	Возраст.	
1	0	8*23	10	45	11*	89	12	111	13*	133	13	155	15*	177	16	178	15*	177	16	178	15*	177	16	178
2	0	8*24	10	46	11*	90	12	112	13*	134	13	156	15*	178	16	179	15*	178	16	179	15*	178	16	179
3	0	9*25	10	47	11*	91	12	113	13*	135	13	157	15*	179	16	180	15*	179	16	180	15*	179	16	180
4	0	9*26	10	48	11*	92	12	114	13*	136	14*	158	15*	180	16	181	15*	180	16	181	15*	180	16	181
5	0	9*27	10	49	11*	93	12	115	13*	137	14*	159	15*	181	16	182	15*	181	16	182	15*	181	16	182
6	0	9*28	10	50	11*	94	12	116	13*	138	14*	160	15*	182	16	183	15*	182	16	183	15*	182	16	183
7	0	9*29	10	51	11*	95	12	117	13*	139	14*	161	15*	183	16	184	15*	183	16	184	15*	183	16	184
8	0	9*30	10	52	11*	96	12	118	13*	140	14*	162	15*	184	16	185	15*	184	16	185	15*	184	16	185
9	0	9*31	10	53	11*	97	12	119	13*	141	14*	163	15*	185	16	186	15*	185	16	186	15*	185	16	186
10	0	9*32	10	54	11*	98	12	120	13*	142	14*	164	15*	186	16	187	15*	186	16	187	15*	186	16	187
11	0	9*33	10	55	11*	99	12	121	13*	143	14	165	15*	187	16	188	15*	187	16	188	15*	187	16	188
12	0	9*34	11	56	11*	100	12	122	13*	144	14	166	15*	188	16	189	15*	188	16	189	15*	188	16	189
13	0	9*35	11	57	11*	101	12	123	13*	145	14	167	15*	189	16	190	15*	189	16	190	15*	189	16	190
14	0	9*36	11	58	11*	102	12	124	13*	146	14	168	15*	190	16	191	15*	190	16	191	15*	190	16	191
15	0	10*37	11	59	11*	103	12	125	13*	147	14	169	15*	191	16	192	15*	191	16	192	15*	191	16	192
16	0	10*38	11	60	11*	104	12	126	13*	148	14	170	15*	192	16	193	15*	192	16	193	15*	192	16	193
17	0	10*39	11	61	11*	105	12	127	13*	149	14	171	15*	193	16	194	15*	193	16	194	15*	193	16	194
18	0	10*40	11	62	11*	106	12	128	13*	150	14	172	15*	194	16	195	15*	194	16	195	15*	194	16	195
19	0	10*41	11	63	11*	107	12	129	13*	151	14	173	15*	195	16	196	15*	195	16	196	15*	195	16	196
20	0	10*42	11	64	11*	108	12	130	13*	152	14	174	15*	196	16	197	15*	196	16	197	15*	196	16	197
21	0	10*43	11	65	11*	109	12	131	13*	153	14	175	15*	197	16	198	15*	197	16	198	15*	197	16	198
22	0	10*44	11	66	11*	110	12	132	13*	154	14	176	15*	198	16	199	15*	198	16	199	15*	198	16	199

Примечаніе: * — отбѣчены дѣти съ каріозными зубами.
0 — означаетъ отсутствіе ранаціи.

Изъ таблицы 1 видно, что изъ 190 некурящихъ мальчиковъ въ возрастѣ отъ 8 до 17 лѣтъ включительно со слюною 139 человекъ (73,2%) не получалось реакціи даже съ такимъ чувствительнымъ реактивомъ, какъ реактивъ Solera - gügeri и только въ слюнѣ 51 мальчика (26,8%) можно было обнаружить HNCS, причемъ количество послѣдняго ни въ одномъ случаѣ не достигало 0,001%.

Небезынтересно отмѣтить, что изъ 12 ти учениковъ 9-ти лѣтняго возраста въ слюнѣ только 3 мальчиковъ (25%) можно было доказать присутствіе HNCS. У остальныхъ 9-ти учениковъ (75%) сульфациановой кислоты не найдено.

Изъ мальчиковъ 10 ти лѣтняго возраста изслѣдовано 19, въ слюнѣ 5-хъ (26,3%) найденъ HNCS; слюна остальныхъ 14 учениковъ (73,7%) не содержала искомага соединенія.

Въ слюнѣ дѣтей 11 лѣтъ HNCS найденъ у 9 изъ 41 ученика (21,0%), слюна остальныхъ 32 мальчиковъ (79,0%) оказалась свободной отъ сульфациановой кислоты.

Въ слюнѣ 12-13-14-ти лѣтнихъ мальчиковъ HNCS встрѣчается, повидимому чаще, чѣмъ у дѣтей 9-11 лѣтняго возраста.

Изъ 28 учениковъ 12 лѣтъ въ слюнѣ 11 (39,3%) былъ найденъ роданистый калий.

Изъ 33 учениковъ 13 лѣтъ сульфациановая кислота обнаружена въ слюнѣ 11 человекъ (33,3) и въ слюнѣ дѣтей 14 лѣтъ HNCS найдена у 5 изъ 17 изслѣдованныхъ (29,4%).

Въ слюнѣ 15 лѣтнихъ мальчиковъ мы нашли HNCS въ 15,6% своихъ случаевъ, у 16-ти лѣтнихъ въ 23,0%, а у 17-ти лѣтнихъ въ 50%. Само собою разумѣется, что мы не можемъ сдѣлать какихъ-либо окончательныхъ выводовъ о томъ, насколько часто вообще встрѣчается HNCS въ слюнѣ дѣтей 15-17 лѣтъ, такъ какъ мы не имѣемъ достаточнаго количества случаевъ.

Проф. Крюгеръ, изслѣдовавшій слюну у 70 некурящихъ студентовъ въ возрастѣ отъ 19 до 24 лѣтъ, нашелъ въ 7% всѣхъ случаевъ сильную реакцію, соответствующую 0,005% сѣрнциановой кислоты, въ 33% слюна показала слабую реакцію, соответствующую менѣе, чѣмъ 0,005% сѣрнциановой кислоты, и въ 60% всѣхъ случаевъ обнаружены только „слѣды“ роданистыхъ соединеній (менѣе 0,001% или полное отсутствіе HNCS).

Сравнивая результаты нашего изслѣдованія съ вышеприведенными проф. Крюгера, можно допустить, что въ слюнкѣ дѣтей роданистыя соединенія встрѣчаются значительно рѣже и въ меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ слюнкѣ взрослыхъ.

ТАБЛИЦА II.
КУРЯЩІЕ.

№	Реакція.	Возрастъ.	
1	0,001%	14	Каріоз. зубы.
2	"	14	—
3	"	14	—
4	"	14	—
5	"	14	—
6	"	15	Каріоз. зубы
7	"	15	—
8	"	16	Каріоз. зубы.
9	"	16	—
10	"	16	—
11	"	16	—
12	"	16	—
13	"	17	Каріоз. зубы.
14	"	17	—
15	<0,001%	17	—
16	"	17	—
17	"	17	—

Въ таблицѣ II показаны результаты изслѣдованія слюны курящихъ учениковъ отъ 14 до 17 лѣтъ.

Въ первыхъ 14 случаяхъ содержаніе сѣрноціановой кислоты въ слюнкѣ достигало приблизительно 0,001% и только въ 3 послѣднихъ случаяхъ было немногимъ болѣе 0,001%.

Проф. Крюгеромъ изслѣдована слюна 77 курящихъ студентовъ; онъ нашелъ, что въ 72,7% всѣхъ случаевъ слюна показала сильную реакцію на роданистый калий и въ 27,3% отмѣчена слабая реакція.

Въ нашихъ 17 случаяхъ слюна курящихъ, хотя и показала болѣе сильную реакцію, чѣмъ у некурящихъ, но все же у насъ не было случая, чтобы содержаніе сѣрноціановой кислоты достигало 0,005%, какъ у взрослыхъ курящихъ. Причина этого могла лежать въ дѣтскомъ возрастѣ, а также въ непродолжительномъ и умѣренномъ куреніи табаку, такъ какъ изъ откровенной бесѣды съ учениками выяснилось, что первые 14 учениковъ курятъ не болѣе 5—6 мѣсяцевъ и не регулярно каждый день, а

въ зависимости отъ благопріятнаго случая, и выкуриваютъ 3—5 папиросъ въ недѣлю, и только 3 ученика (NN 15-17) курятъ около 2 лѣтъ, сами покупаютъ табакъ и выкуриваютъ ежедневно 8—10 папиросъ.

Резюмируя кратко все сказанное, мы можемъ сдѣлать слѣдующіе выводы:

1. Въ слюнѣ дѣтей (мальчиковъ) роданистыя соединенія встрѣчаются рѣже и въ значительно меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ слюнѣ взрослыхъ.

2. Куреніе табаку повышаетъ количество роданистыхъ соединеній въ слюнѣ дѣтей.

3. Каріозныя зубы не оказываютъ замѣтнаго вліянія на количество сульфоціановой кислоты въ слюнѣ.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Treviranus. Biologie oder Philosophie der lebenden Natur. 1814. Bd. IV.
2. Tiedemann u. Gmelin цит. по 10.
3. Ure цит. по 9.
4. von Setten цитир. по 9
5. Mitscherlich. Ueber den Speichel des Menschen. Poggendorff's Annalen der Physik u. Chemie 1833 Bd. XXVII.
6. Lehmann. Lehrbuch der Physiologischen Chemie 1850. Bd I.
7. Longet. Comptes rendues hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1856.
8. Funke. Lehrbuch der Physiologie. 1858. Bd. I.
9. Krüger Ueber der Schwefelcyansäuregehalt des Speichels beim Menschen. Zeitschrift f. Biologie 1898. Bd XXXVIII.
10. Grober. Ueber den wechselnden Rhodangehalt des Speichels und seine Ursachen beim gesunden und kranken Menschen. Deutsches Archiv. f. klin. Medicin. Bd. LXIX
11. Jacubowitsch цит. по 12.
12. Frerichs. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie Bd. III. 1846
13. Hammerbacher цит. по 10.
14. Vierordt цит. по 10.
15. Bruylant цит. по Maly, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Thierchemie. 1888.

16. Munk. *Physiol. chemische Mittheilungen*. Virchow's Arch. Bd. 69 1877.
17. Gscheidlen. *Rhodannachweis*. Pflüger's Arch. Bd. 14
18. Berzelius. *Lehrbuch der Chemie* Bd. 9 1840.
19. Cl Bernard цит. по 9.
20. Schiff цит. по 9.
21. Pribram цит. по 10.
22. Solera. *Jahresbericht über die Fortschritte d. Thierchemie* 1877.

Ueber den Rhodankaliumgehalt im Speichel von Kindern.

Von I. L. W a k u l e n k o.

Nachdem F. K r ü g e r (*Ztschr. f. Biologie*, Bd. 38.) den Nachweis geliefert, dass der Rhodangehalt des Speichels bei Rauchern bedeutend grösser sei, als bei Nichtrauchern, ganz abgesehen davon, ob es sich um Männer oder Frauen handelt, schien es mir nicht uninteressant, zu prüfen wie es sich mit dem Rhodankaliumgehalt im Speichel von Kindere verhält. Ich benutzte daher die Gelegenheit, die sich mir bot, und untersuchte den Speichel von 207 Schülern eines Gymnasiums, die im Alter von 8—17 Jahren standen. Davon waren 17, im Alter von 14—17 Jahren, Raucher.

Zur Prüfung auf die Gegenwart von Rhodankalium wurden die G s c h e i d l e n ' s c h e und die von K r ü g e r modifizierte S o l e r a ' s c h e Probe benutzt.

Um den Rhodangehalt der untersuchten Speichelproben ungefähr schätzen zu können, wurden 2 Rhodankaliumlösungen hergestellt, von denen die eine einem Gehalt von 0,001⁰/₀, die andere einem Gehalt von 0,005⁰/₀ HCNS entsprach. Mit der Intensität der Reactionen dieser Lösungen wurde die Intensität der Reactionen der Speichelproben verglichen.

Meine Untersuchungen gestatten folgende Schlüsse.

1. Im Speichel von Kindern finden sich Rhodanverbindungen seltener und in bedeutend geringeren Mengen, als im Speichel Erwachsener.
2. Das Tabakrauchen erhöht auch im Speichel von Kindern den Rhodangehalt.
3. Kariöse Zähne üben keinen bemerkbaren Einfluss aus.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА

нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія общаго количества
сѣры въ мочѣ *).

Студ. А. И. Собкевича.

Изученію зольныхъ веществъ съ химико-физиологической стороны въ настоящее время удѣляется вниманіе несравненно больше, чѣмъ удѣлялось прежде. Все болѣе и болѣе уясняются физиологія, патологія и химія минеральнаго обмѣна, а вмѣстѣ съ тѣмъ все яснѣе становится важное значеніе минеральныхъ веществъ для организма, значеніе, которое до послѣдняго времени очень часто упускалось изъ виду, несмотря на то, что оно давно уже доказано прямыми опытами (Forster, 1873 г.) и очевидно, какъ изъ того, что минеральныя вещества составляютъ постоянную и притомъ довольно значительную примѣсь къ нашей пищѣ, и что мы находимъ ихъ во всѣхъ тканяхъ и органахъ нашего тѣла, такъ и изъ того, часто очевиднаго, терапевтическаго вліянія, которое, по крайней мѣрѣ, нѣкоторыя изъ нихъ, оказываютъ на организмъ при извѣстныхъ его заболѣваніяхъ.

Оказывается, что зольныя вещества, которыя по мнѣнію v. Noorden'a¹⁾ не представляютъ особеннаго интереса ни съ чисто химической точки зрѣнія, такъ какъ только часть вводимыхъ въ организмъ солей претерпѣваетъ въ немъ незначительныя измѣненія, ни съ точки зрѣнія физиологической, такъ какъ они не могутъ служить для организма источникомъ энергіи,—на самомъ дѣлѣ, какъ показываютъ изслѣдованія послѣдняго времени, представляютъ большой какъ химическій, такъ физиологическій и патологическій интересы. Можно предполагать, что болѣе полное изученіе минеральнаго обмѣна при различныхъ условіяхъ дастъ

*) Трудъ удостоенъ Медицинскимъ Факультетомъ золотой медали.

¹⁾ v. Noorden, Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels. B. 1, стр. 448. (Berlin 1906).

возможность уяснить цѣлый рядъ наблюдаемыхъ въ животномъ организмѣ физиологическихъ и патологическихъ явленій, которыя до сихъ поръ остаются для насъ неясными, несмотря на то, что обмѣнъ органическихъ веществъ при нихъ уже достаточно хорошо изученъ.

Рядомъ съ оживленіемъ въ изученіи обмѣна зольныхъ веществъ идетъ разработка методовъ ихъ изслѣдованія въ различныхъ органахъ и тканяхъ нашего тѣла, въ калѣ, мочѣ и т. п., — подвергаются критической оцѣнкѣ методы, предложенные раньше, и вырабатывается цѣлый рядъ новыхъ, которые имѣютъ цѣлью дать изслѣдователю возможность при наименьшей затратѣ времени и труда получить наиболѣе точные результаты. Эти методы такъ разнообразны, каждый изъ нихъ такъ настойчиво рекомендуется его авторомъ, каждый изъ нихъ, наконецъ, такъ мало изученъ, что приступающій къ опредѣленію того или иного минеральнаго вещества естественно становится вѣтуикъ, который изъ предлагаемыхъ методовъ предпочесть другимъ, на которомъ изъ нихъ остановиться. Возьмемъ, наприм., опредѣленіе общаго количества сѣры въ мочѣ. Я нашелъ въ литературѣ указанія на десять методовъ и ихъ модификаціи опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ. Всѣ они давали, по крайней мѣрѣ у ихъ авторовъ, очень хорошіе результаты. Одни изъ нихъ болѣе удобны, болѣе просты, другіе болѣе сложны, отнимаютъ больше времени, требуютъ большей затраты труда.

По понятнымъ причинамъ представляется очень важнымъ про-извести оцѣнку ряда методовъ, предложенныхъ для опредѣленія минеральныхъ веществъ, выдѣлить изъ нихъ тѣ, которые могутъ быть примѣняемы въ лабораторіи и клиникѣ, и вычеркнуть изъ употребленія тѣ, которые не удовлетворяютъ своему главнѣйшему назначенію: — дать достаточно точные результаты. Эта критическая оцѣнка избавитъ приступающаго къ опредѣленію того или другого минеральнаго вещества, — наприм., въ данномъ случаѣ, общаго количества сѣры въ мочѣ, — отъ необходимости самому провѣрять всѣ предложенные съ этой цѣлью методы, дастъ ему право пользоваться тѣмъ или другимъ методомъ съ увѣренностью, что онъ самый лучшій, съ точки ли зрѣнія точности получаемыхъ съ помощью его результатовъ, съ точки ли зрѣнія удобства его производства, или съ обѣихъ указанныхъ сторонъ вмѣстѣ.

Прежде чѣмъ приступить къ сравнительной оцѣнкѣ способовъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, я долженъ замѣтить, что сѣра, какъ извѣстно, выводится мочей въ трехъ видахъ: въ видѣ окисленной сѣры, нейтральной и основной.

Въ массѣ окисленной сѣры, въ свою очередь, различаютъ сѣру, выдѣляемую въ видѣ сульфатной, „готовой“ (Гулевичъ) или А—сѣрной кислоты (Neubauer u. Vogel), находящуюся въ мочѣ въ соединении съ щелочными металлами и щелочными землями, и сѣру выдѣляемую съ мочей въ видѣ парной, эфирно-сѣрной, В—сѣрной (Neubauer u. Vogel) кислоты. Подъ послѣдней разумѣютъ сѣрную кислоту, находящуюся въ соединении съ ароматическими алкоголями, главнымъ образомъ феноломъ (C_6H_5OH), о-и р-крезоломъ ($CH_3C_6H_4OH$), брэнккатехиномъ и гидрохиномъ ($C_6H_4(OH)_2$), индоксиломъ ($C_8H_6N OH$) и скатоксиломъ ($C_9H_8N.OH$), въ видѣ щелочныхъ солей фенолосѣрной, крезолосѣрной, индоксилосѣрной и т. д. кислотъ.

Изъ соединений, содержащихъ неокисленную, такъ называемую „нейтральную“ сѣру, въ мочѣ челоѣка, чаще всего находится сѣрноватистая кислота ($S_2H_2O_3$), соли роданистоводородной кислоты ($NC.SH$), цистинъ, resp. цистеинъ, дериваты таурина и т. п. промежуточные продукты окисленія протеиновыхъ тѣлъ. При извѣстныхъ патологическихъ условіяхъ находятъ въ мочѣ челоѣка также сѣроводородъ.

Недавно Neuberg и Grosser¹⁾ нашли въ мочѣ собакъ основныя соединенія сѣры, въ видѣ органическихъ сульфоновыхъ основаній, какъ наприм., ди-этилмилитилсульфоній ($(C_2H_5)_2S(CH_3)OH$). Они являются продуктомъ измѣненія цистиновой частицы бѣлковыхъ тѣлъ и находятся въ достаточномъ количествѣ въ мочѣ собакъ и, вѣроятно, въ незначительномъ количествѣ въ мочѣ челоѣка.

Суточное количество выдѣляемыхъ съ мочей отдѣльныхъ видовъ соединеній сѣры колеблется въ широкихъ границахъ. Въ 24-часовой массѣ мочи челоѣка, при смѣшанной пищѣ, онъ едѣляется въ среднемъ 2,5—3,5 грм. сѣры, изъ которыхъ около 80%о, приблизительно 2—2,5 грм., приходится на окисленную сѣру. Нейтральная сѣра составляетъ по v. Noorden'y 14--20%о всей сѣры мочи, по Salkowsk'ому—15%о, по Lepine—20%о,—въ

¹⁾ Albu u. Neuberg. Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels 906 г., стр 148.



среднемъ около 0,2 грм. въ день. Что касается отношенія между количествомъ сѣры сульфатной и парной сѣрныхъ кислотъ, то оно въ среднемъ равно 10:1. Количество сѣры, выдѣляемой съ мочей въ видѣ эфирносѣрной кислоты равно 0,1—0,3 грм. въ сутки.

Въ зависимости отъ цѣлаго ряда физиологическихъ условій эти цифры колеблются въ самыхъ широкихъ предѣлахъ.

Обычно опредѣляется или общее количество сѣры въ мочѣ или каждый видъ ея въ отдѣльности. Съ этой цѣлью предложенъ цѣлый рядъ методовъ. Между всѣми ими есть одно общее—это, именно, то, что каждый изъ нихъ имѣетъ своей цѣлью перевести всю сѣру мочи или только извѣстную часть ея въ сульфатную сѣрную кислоту, въ соединенія сѣрной кислоты съ щелочами. Когда это достигнуто, дальнѣйшій ходъ опредѣленія, независимо отъ того, какимъ бы методомъ мы не пользовались, какую бы форму сѣры мочи не опредѣляли, - будетъ одинъ и тотъ же: мы всегда, въ концѣ концовъ, опредѣляемъ находящуюся или образовавшуюся въ мочѣ сѣрную кислоту.

Сѣрная кислота, какъ извѣстно, можетъ быть опредѣлена двоякимъ путемъ: или путемъ титрованія или путемъ взвѣшиванія.

Титрованіе производится слѣдующимъ образомъ ¹⁾.

Къ опредѣленному количеству горячей мочи приливаютъ изъ бюретки кубическими сантиметрами водный растворъ высушеннаго на воздухѣ хлористаго барія, одинъ литръ котораго (раствора) содержитъ 30,5 гр. соли. (Титръ такого раствора=0,01 SO_3). Прибавленіе раствора BaCl_2 продолжается до тѣхъ поръ, пока при дальнѣйшемъ прибавленіи титровальнаго раствора уже не будетъ болѣе замѣчаться помутнѣнія изслѣдуемой мочи. Тогда отфильтровываютъ черезъ маленькій фильтръ немного жидкости въ пробирку и испытываютъ, не образуется ли еще муть при прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора хлористаго барія. Если это случится, жидкость сливаютъ обратно въ стаканъ, смываютъ туда же осадокъ съ фильтра и прибавляютъ изъ бюретки слѣдующій кубическій сантиметръ раствора хлористаго барія, снова отфильтровываютъ часть жидкости и испытываютъ фильтратъ, и это продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока изъ двухъ порцій

¹⁾ Neubauer u. Vogel. Anleitung zur qualit. und quantit. Analyse des Harns. Wiesbaden, 1890 г., стр. 446.

одного и того же фильтрата одна не будет давать никакого осадка отъ прибавленія нѣсколькихъ капель раствора хлористаго барія, а другая дастъ осадокъ отъ прибавленія нѣсколькихъ капель раствора сѣрнокислаго калия эквивалентнаго (раствора) раствору хлористаго барія (одинъ литръ долженъ содержать 21,778 грм. химически чистаго, высушеннаго при 100° сѣрнокислаго калия). Къ новой порціи мочи прибавляютъ того же воднаго раствора хлористаго барія на одинъ кубическій сантиметръ меньше, чѣмъ сколько было прибавлено къ первой ея порціи. Отфильтровываютъ часть жидкости и прибавляютъ къ фильтрату 0,1 кубич. сант. раствора хлористаго барія. Если тотчасъ получится ясное помутнѣніе, фильтратъ сливаютъ въ стаканъ, смываютъ туда же осадокъ съ фильтра, прибавляютъ 0,1 куб. сант. раствора хлористаго барія, опять испытываютъ фильтратъ и т. д. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, „спустя много секундъ“ (Neubauer u. Vogel) дастъ только слабое помутнѣніе отъ прибавленія раствора хлористаго барія, а другая его порція дастъ спустя нѣсколько секундъ слабое помутнѣніе отъ прибавленія воднаго раствора сѣрнокислаго калия. Это указываетъ, что достигнутъ нейтральный, такъ называемый „Mulder'овскій пунктъ“.

Этотъ способъ опредѣленія сѣрной кислоты въ мочѣ даетъ довольно точные результаты (Neubauer нашелъ въ 100 куб. сант. мочи, въ среднемъ изъ пяти опредѣленій, путемъ взвѣшиванія 0,192 грм. SO_3 , а путемъ титрованія—0,190 грм.) Существенный недостатокъ этого способа—его крайняя кропотливость и возможность, вслѣдствіе частыхъ отфильтровываній жидкости, потери части сѣрнокислаго барія.

Такъ же кропотливо и сложно титрованіе сѣрной кислоты мочи, переведенной предварительно въ сѣрнокислое серебро, воднымъ растворомъ роданистаго калия, какъ это рекомендуетъ Frerichs¹⁾.

Гораздо чаще при опредѣленіи сѣрной кислоты мочи прибѣгаютъ къ взвѣшиванію. Для этого сѣрную кислоту мочи осаждаютъ небольшимъ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія и даютъ осадку сѣрнокислаго барія отстояться сначала на водяной банѣ, а потомъ на холоду. Мочу фильтруютъ черезъ небольшой, свободный отъ золы фильтръ и осадокъ промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ болѣе

1) Frerichs. Archiv für Pharmacie, Bd. 241. 1903 г. стр. 159.

давать помутнѣнія отъ прибавленія раствора сѣрноокислаго натра или азотнокислаго серебра. Въ случаѣ загрязненія осадка бурыми смолистыми веществами онъ нѣсколько разъ промывается горячимъ спиртомъ и раза два эфиромъ. Въ заключеніе фильтръ съ осадкомъ высушивается въ воздушной банѣ и сжигается въ платиновомъ тиглѣ опредѣленнаго вѣса, пока осадокъ не будетъ совершенно бѣлъ. Послѣ этого тигель взвѣшивается и такимъ образомъ опредѣляется вѣс. сѣрноокислаго барія.

И этотъ способъ опредѣленія сѣрной кислоты обладаетъ очень большими неудобствами. Осадокъ сѣрноокислаго барія часто проходитъ черезъ фильтръ, въ результатъ чего является потеря вещества. Само фильтрованіе черезъ небольшой фильтръ и промываніе на немъ осадка отнимаетъ очень много времени, не позволяя изслѣдователю заняться въ это время другимъ дѣломъ.

Roland von Lengyel¹⁾ рекомендуетъ вмѣсто раствора хлористаго барія пользоваться при опредѣленіи сѣрной кислоты въ мочѣ насыщеннымъ алкогольнымъ растворомъ хлористаго стронція. Хотя это дѣлаетъ опредѣленіе сѣрной кислоты болѣе точнымъ, но не дѣлаетъ его болѣе простымъ и удобнымъ.

Въ виду указанныхъ неудобствъ, связанныхъ съ отдѣленіемъ осадка сѣрноокислаго барія съ помощью фильтрованія, профессоръ Ф. К. Крюгеръ²⁾ предложилъ въ 1898—99 году воспользоваться при количественномъ опредѣленіи сѣрноокислаго барія центробѣжной машиной.

Авторъ производилъ отбиваніе осадка сѣрноокислаго барія въ цилиндрикахъ, емкостью около 20 куб. сант., опредѣленнаго вѣса. Отбиваніе продолжалось 10 минутъ, послѣ чего отстоявшаяся прозрачная жидкость сливалась, и осадокъ промывался 2—3 раза горячей водой. Для этого осадокъ размѣшивался въ цилиндрикѣ стеклянной палочкой съ горячей водой и затѣмъ въ теченіе 10 минутъ подвергался центрофугированію. Послѣ этого по возможности вся промывная вода сливалась, цилиндрики съ сѣрноокислымъ баріемъ высушивались на песчаной банѣ до постоянного вѣса, охлаждались въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой и взвѣшивались.

¹⁾ Roland von Lengyel. Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. 104. 1904 г. стр. 514.

²⁾ Проф. Ф. К. Крюгеръ. Примѣненіе центробѣжной машины для количественнаго опредѣленія трудно фильтрующихся осадковъ. (Сообщеніе 1-е). Протоколы Общества естествоиспытателей и врачей при Импер. Томскомъ Univ. за 1898—99 г.

Приведенныя въ указанномъ сообщеніи таблицы показываютъ, что этимъ простымъ путемъ можно достигнуть очень хорошихъ результатовъ.

Такъ, при опредѣленіи сѣрнокислаго натрія въ чистыхъ водныхъ растворахъ этой соли авторомъ были получены слѣдующіе результаты.

Таблица А.

Количество раствора въ граммахъ.	Найденное количество Ba SO ₄ .	Найденное количество Na ₂ SO ₄ ¹⁾	Процентное содержаніе Na ₂ SO ₄	Отклоненіе отъ средняго.
12,1643	0,3078	0,2424	1,993	—0,006
11,1320	0,3659	0,2230	2,003	+0,004
9,1566	0 3007	0,1832	2,001	+0,002
8,1320	0,2670	0,1672	2,001	+0,006
6,9470	0,2286	0,1393	2,005	+0,006
5,1696	0,1690	0,1030	1,992	—0,007

Въ среднемъ найдено 1,999⁰/о Na₂ SO₄; средняя ошибка = 0,0045; вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 \dots + n^2}{n - 1}}, = \pm 0,0054.$$

Таблица Б.

Количество раствора въ граммахъ.	Найденное количество Ba SO ₄	Найденное количество Na ₂ SO ₄	Процентное содержаніе Na ₂ SO ₄	Отклоненіе отъ средняго.
10,2028	0,3419	0,2084	2,042	—0,001
9,4848	0,3175	0,1935	2,040	—0,003
8,4731	0,2830	0,1725	2,041	—0,002
7,1963	0,2414	0,1471	2,043	+0,000
6,1982	0,2079	0,1267	2,044	+0,001
5,0964	0,1711	0,1043	2,046	+0,003

¹⁾ Количество сѣрнокислаго натра вычислено по уравненію BaSO₄ : Na₂ SO₄ = 1 : 0,6094.

Въ среднемъ найдено 2,043% Na_2SO_4 ; причемъ средняя ошибка $= \pm 0,0017$, а вѣроятная ошибка, соотвѣтственно формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 \dots + n^2}{n - 1}}, = \pm 0,0022.$$

Столь же хорошіе результаты были получены авторомъ при опредѣленіи сѣрноокислаго натрія въ присутствіи въ водномъ его растворѣ хлористаго натра и фосфорнокислаго натрія. Такъ, въ солевой смѣси, содержащей 1,246% Na_2SO_4 , было опредѣлено:

Таблица В.

Количество раствора въ граммахъ.	Найденное количество Ba SO_4	Найденное количество Na_2SO_4	Процентное содержаніе Na_2SO_4	Отклоненіе отъ среднего.
10,4712	0,2147	0,1308	1,249	+0,001
8,3487	0,1714	0,1045	1,251	+0,003
6,3004	0,1286	0,0784	1,244	—0,004
5,4184	0,1111	0,0677	1,249	+0,001
4,2246	0,0864	0,0527	1,246	—0,002

Въ среднемъ найдено 1,248% Na_2SO_4 ; средняя ошибка $= 0,0022$; вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 \dots + n^2}{n - 1}} = \pm 0,0028.$$

Максимумъ отклоненія количества сѣрноокислаго натра, опредѣленнаго въ растворѣ при помощи центробѣжной машины, отъ требуемаго (1,246%) $= +0,005$ и $-0,002$.

Въ виду того, что отбиваніе осадка сѣрноокислаго барія на центробѣжной машинѣ отнимаетъ очень немного времени, позволяетъ изслѣдователю въ это время заниматься другимъ дѣломъ и даетъ притомъ очень точные результаты,—профессоръ Ф. К. Крюгеръ рекомендовалъ мнѣ воспользоваться центробѣжной машиной при опредѣленіи сѣры въ мочѣ. Какъ вполне очевидно изъ приведенныхъ ниже цифровыхъ данныхъ, при опредѣленіи сѣры въ мочѣ, какимъ бы способомъ это опредѣленіе не производилось, отбиваніе осадка сѣрноокислаго барія можетъ вполне замѣнить кропотливое фильтрованіе.

Съ цѣлью убѣдиться, на сколько точные результаты получаютъ при примѣненіи центробѣжной машины при опредѣленіи сѣры въ мочѣ, я произвелъ два ряда опредѣленій.

Сначала я опредѣлялъ сѣру въ растворѣ сѣрнокислаго натрія, опредѣленной концентраціи, чистомъ или съ примѣсью поваренной соли, фосфорнокислаго натрія и мочевины, а потомъ перешелъ къ отбиванію осадка сѣрнокислаго барія при опредѣленіи сульфатной, парной и общаго количества сѣрной кислоты мочи

Отбиваніе я производилъ въ платиновыхъ цилиндрахъ-пробиркахъ, около 20 кубич. сант. вмѣстимостью каждый.

I. Былъ приготовленъ водный растворъ сѣрнокислаго натрія, содержащій приблизительно 0,2% сѣры. Растворъ отмѣривался бюреткой въ платиновые цилиндрики, подкислялся соляной кислотой и къ нему прибавлялся 1 кубич. сант. насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія. Цилиндрики доливались горячей водой. Осадокъ 10—15 минутъ отстаивался на водяной банѣ, послѣ чего отбивался минутъ 10 на центробѣжной машинѣ. Совершенно прозрачная жидкость сливалась, отбитый осадокъ въ тѣхъ же цилиндрахъ смѣшивался съ горячей водой, растворъ вторично подкислялся, снова центрофугировался и т. д. Это повторялось три раза. Послѣ этого жидкость почти вся сливалась, остатокъ ея выпаривался на водяной банѣ, осадокъ высушивался на песчаной банѣ и, наконецъ, цилиндры съ содержимымъ прокаливались при слабо-краснокалильномъ жарѣ, охлаждались въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой и взвѣшивались. На все это требуется около 1½ часа времени.

При этомъ мной были получены слѣдующіе результаты.

Для опредѣленія взято кубич. сант. раствора.	Найденное количество Ba SO ₄ .	Опредѣленное количество S. 1)	Процентное содержаніе S.	Отклоненіе отъ средняго.
6,0	0,0897	0,012323	0,2054	+0,0003
5,0	0,0744	0,010221	0,2044	—0,0002
5,0	0,0744	0,010221	0,2044	—0,0002
4,0	0,0594	0,008164	0,2040	—0,0006
2,0	0,0298	0,04094	0,2047	+0,0001
		Среднее	0,2046	

1) Атомный вѣсъ S принимался равнымъ 32,07, Ba=137,37, O=16,00 и Na=23,00.

Какъ видно изъ этой таблицы, мной были получены отклоне-
нiя отъ средняго maximum + 0,0008 и — 0,0006. Вѣроятная
ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n - 1}}, = 0,00052\% \text{ Нужно притомъ}$$

имѣть въ виду, что, такъ какъ для опредѣленiй брались неболь-
шiя количества раствора, при вычисленiи въ процентахъ всякая
ошибка въ ту или другую сторону увеличивалась въ 16—50 разъ.

II. Растворено въ 165 куб. сант. дистиллированной воды 4,0 гр.
мочевины, 0,4 гр. фосфорнокислаго натрiя и 2,0 гр. поваренной соли.
Къ этому раствору прибавлено 35 куб. сант. 1.162% раствора безвод-
наго сѣрно-кислаго натра. Такимъ образомъ смѣсь содержала въ
себѣ 0,2035% сѣрнокислаго натрiя или 0,0459% сѣры. Опредѣ-
ленное, отмѣренное бюреткой въ цилиндрикъ или въ небольшой
стаканчикъ количество этого раствора подкислялось приблизи-
тельно 0,5 куб. сант. крѣпкой соляной кислоты и осаждалось не-
большимъ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго
барiя. Далѣе я поступалъ такъ же, какъ и при опредѣленiи сѣры
въ чистомъ растворѣ сѣрнокислаго натра, съ той небольшою раз-
ницей, что передъ каждымъ отбиванiемъ прибавлялъ въ цилинд-
рикъ не по 1—3 капли, а по капель 5—8 крѣпкой соляной ки-
слоты. Это дѣлалось съ цѣлью растворить могущiй осѣсть при
недостаточномъ подкисленiи раствора фосфорнокислый барiй.

Такимъ путемъ мной были получены слѣдующiе результаты.

Взято куб. сант. раствора	Найденное количество Ba SO ₄ .	Опредѣленное количество S.	Процентное содержанiе S.	Отклоненiе отъ вычисленнаго.	Отклоненiе отъ средняго.
50	0,1671	0,029956	0,0459	±0,0000	+0,0002
25	0,0811	0,011142	0,0457	—0,0002	±0,0000
18	0,0610	0,008380	0,0466	+0,0007	+0,0009
16	0,0509	0,007093	0,0443	—0,0016	—0,0014
14	0,0447	0,006141	0,0439	—0,0020	—0,0018
12	0,0412	0,005660	0,0472	+0,0013	+0,0015
10	0,0341	0,004685	0,0468	+0,0009	+0,0011
		Среднее	0,04575	—0,00015	

Какъ видно изъ этой таблицы, maximum отклоненія отъ средняго = — 0,0018, а отъ вычисленнаго — 0,0020. Среднее ‰ содержание сѣры отклоняется отъ вычисленнаго на — 0,00015‰. Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n - 1}}, = 0,00127.$$

Большей точности едва ли можно требовать. А такъ какъ и при опредѣленіи сѣры въ мочѣ, она опредѣляется въ видѣ сѣрно-кислаго барія, то можно ожидать, что и здѣсь замѣна фильтрованія отбиваніемъ и промываніемъ осадка сѣрнокислаго барія на центробѣжной машинѣ не послужитъ къ ущербу точности опредѣленія. Какъ видно изъ дальнѣйшаго, это предположеніе оказывается совершенно правильнымъ.

III. Я въ одной и той же мочѣ производилъ по два параллельныхъ опредѣленія общаго количества окисленной сѣры и отдѣльно окисленной сѣры, находящейся въ мочѣ въ видѣ сульфатной и парной сѣрныхъ кислотъ.

Для опредѣленія общаго количества сѣрной кислоты въ химическій стаканъ отмѣривалось бюреткой 25—50 куб. сант. профильтрованной мочи, къ ней прибавлялся равный объемъ дистиллированной воды и 5—10 куб. сант. крѣпкой (уд. в 1,19) соляной кислоты. Послѣ этого жидкость кипятилась около 15 минутъ, и къ ней (горячей) прибавлялся небольшой избытокъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія. Осадокъ отстаивался 2—3 часа на водяной банѣ, потомъ нѣсколько часовъ въ теплѣ и нѣсколько часовъ при комнатной т°. Послѣ этого растворъ по возможности сливался, а остатокъ отбивался и осадокъ промывался на центробѣжной машинѣ указаннымъ выше образомъ. Понятно, осадокъ имѣлъ темнобурый цвѣтъ и промывная вода окрашивалась въ мутновато-бурый же цвѣтъ. Но послѣ 3—4-го отбиванья жидкость сливалась вполне безцвѣтной и прозрачной. Для болѣе быстрого растворенія красящихъ веществъ я пробовалъ промывать осадокъ не водой, а спиртомъ, который растворяетъ красящія вещества мочи лучше, чѣмъ вода. Но это едва ли необходимо. Можно осадокъ достаточно хорошо промыть, пользуясь только горячей водой. Остатки же красящихъ веществъ вполне сгораютъ при послѣдующемъ прокаливаніи осадка сѣрнокислаго барія. Такъ какъ при, прокаливаніи, благодаря присутствію органическихъ веществъ

часть сѣрной кислоты можетъ возстановиться, то я, чтобы избѣжать ошибки, послѣ перваго прокаливанія и охлажденія цилиндровъ, прибавлялъ къ массѣ сѣрнокислаго барія 1—2 капли чистой сѣрной кислоты, выпаривалъ ее, а потомъ вторично прокаливалъ цилиндры, охлаждалъ въ эксикаторѣ и взвѣшивалъ.

При опредѣленіи сульфатной сѣрной кислоты я поступалъ согласно указаніямъ Вауманн'а ¹⁾.

50 куб. сант. мочи въ химическомъ стаканѣ смѣшивались съ равнымъ объемомъ дистиллированной воды, подкислялись уксусной кислотой и осаждались избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія. Моча $\frac{1}{2}$ — 1 часъ нагревалась на водяной банѣ, пока осадокъ сѣрнокислаго барія вполне не осядетъ, потомъ у меня обычно стояла нѣсколько часовъ на холоду, сливалась, насколько это было возможно безъ потери осадка, а остатокъ переливался въ платиновые цилиндры и отбивался и промывался на центробѣжной машинѣ. — Такъ какъ при ссажденіи сульфатной сѣры по Вауманн'у осаждаются также и фосфаты, то для удаленія ихъ авторъ рекомендуетъ промывать осадокъ горячей разведенной соляной кислотой. Необходимо было установить, сколько нужно прибавлять соляной кислоты при каждомъ промываніи осадка сѣрнокислаго барія съ помощью отбиванія на центробѣжной машинѣ. Я хорошіе результаты получалъ только тогда, когда передъ первымъ и вторымъ промываніемъ прибавлялъ въ каждый цилиндръ по 2 кубич. сант. крѣпкой соляной кислоты, уд. в. 1,19. При этомъ я не боялся растворенія осадка сѣрнокислаго барія, основываясь на опытахъ E. Salkowsk'аго, ²⁾ которыми онъ доказалъ, что одинъ литръ соляной кислоты, содержащей 2,25% HCl, даже при кипяченіи растворяютъ только 0,007 BaSO₄. (Опытъ XI, XII и XIII, стр. 355). — Передъ послѣднимъ отбиваніемъ я промывалъ осадокъ горячей водой безъ прибавленія соляной кислоты.

Опредѣленіе парной сѣрной кислоты я производилъ по методу Salkowsk'аго ³⁾.

100 куб. сант. мочи смѣшивались съ равнымъ объемомъ смѣси изъ 2-хъ объемовъ насыщеннаго на холоду воднаго раствора гидрата окиси барія и одного объема насыщеннаго на холоду вод-

¹⁾ Waumann. Zeitschrift für physiologische Chemie. B. I. 1877—78 г.

²⁾ Salkowski. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. X, 1886 г., стр. 346.

³⁾ Salkowski. Virchow's Archiv. Bd. 79, стр. 552. (Цитир. по Neubauer и Vogel).

наго раствора хлористаго барія. Осадокъ отфильтровывался, и съ определеннымъ количествомъ фильтрата я поступалъ такъ же, какъ при опредѣленіи общаго количества сѣрной кислоты, т. е. подкислялъ его соляной кислотой, кипятилъ и т. д.

Опредѣляя указаннымъ образомъ въ различныхъ порціяхъ одной и той же мочи отдѣльно 1) общее количество сѣрной кислоты, 2) сульфатную и 3) парную сѣрныя кислоты, замѣняя при этомъ фильтрованіе отбиваніемъ и промываніемъ осадка сѣрно-кислаго барія на центробѣжной машинѣ, я получилъ слѣдующіе результаты. Въ таблицѣ лит. А привед. результаты опредѣленій S сульфатной, B—парной и C—общаго количества сѣрной кисл. ты.

Моча.		Въ 50 куб. с. нт. мочи найдено BaSO ₄ .		Въ 50 куб. с. нт. мочи содержится S.		Процентное содержаніе S.		Процент. содерж. въ средн. изъ 2-хъ опред.	Разница между C и (A+B).
		I.	II.	I.	II.	I.	II.		
I.	A.	0,1077	0,1083	0,014796	0,02978	0,0296	0,0298	0,0297	+0 0006
	B.	0,0118	0,0122	0,001621	0,001676	0,0032	0,0034	0,0033	
	C.	0,1225	0,1220	0,016829	0,016760	0,0337	0,0335	0,0336	
II.	A.	0,1884	0,1895	0,025882	0,026034	0,0518	0,0521	0,05195	+0,0000
	B.	0,0122	0,0124	0,001676	0,001704	0,0034	0,0034	0,0034	
	C.	0,2007	0,2023	0,027572	0,027792	0,0551	0,0556	0,05535	
III. уд. в. 1013	A.	0,1162	0,1165	0,015964	0,016005	0,0319	0,0320	0,03195	+0,0002
	B.	0,0123	0,0126	0,001631	0,001631	0,0033	0,0033	0,0033	
	C.	0,1228	0,1292	0,017695	0,017749	0,0354	0,0355	0,03545	
IV. уд. в. 1021	A.	0,2468	0,2498	0,034905	0,034318	0,0698	0,0686	0,0692	-0,0013
	B.	0,0249	0,0253	0,003418	0,003476	0,0069	0,0070	0,00695	
	C.	0,2728	0,2720	0,037477	0,037367	0,0750	0,0747	0,07485	
V. уд. в. 1015	A.	0,2101	0,2106	0,028932	0,028932	0,0577	0,0579	0,0578	+0,0003
	B.	0,0141	0,0136	0,001937	0,001867	0,0039	0,0037	0,0038	
	C.	0,2249	0,2256	0,030897	0,030993	0,0618	0,0620	0,0619	
VI. уд. в. 1011	A.	0,1401	0,1390	0,019247	0,018996	0,0385	0,0380	0,03825	+0 00025
	B.	0,0136	0,0131	0,001868	0,001800	0,0037	0,0036	0,00365	
	C.	0,1546	0,1520	0,010620	0,010882	0,0425	0,0418	0,04215	
VII. уд. в. 1020	A.	0,1801	0,1810	0,024742	0,024866	0,0495	0,0497	0,0496	+0,00015
	B.	0,0162	0,0153	0,002226	0,002102	0,0042	0,0045	0,00435	
	C.	0,1968	0,1970	0,013518	0,027064	0,0541	0,0541	0,0541	

Какъ видно изъ этой таблицы, примѣненіе центробѣжной машины при опредѣленіи въ мочѣ окисленной сѣры, какъ общаго ея количества (C), такъ и въ отдѣльности сѣры, выделяемой въ видѣ сульфатной (A) и парной (B) сѣрныхъ кислотъ, нисколько не мѣшаетъ точности опредѣленія. Максимальная разница между результатами опредѣленій общаго количества окисленной сѣры и суммой сѣры, выделяемой въ видѣ сульфатной и парной сѣрной.

кислоты, не превышаетъ въ моихъ опредѣленіяхъ $+0,0006\%$ и $-0,0013\%$.

Итакъ, на основаніи всего сказаннаго выше, я могу утверждать, что удобное, скорое отбиваніе и промываніе на центробѣжной машинѣ осадка сѣрноокислаго барія при опредѣленіи сѣры въ мочѣ вполне можетъ замѣнить кропотливое, отнимающее очень много времени фильтрованіе его на фильтрѣ.

Убѣдившись въ этомъ, я приступилъ къ основной своей задачѣ:—къ сравнительной оцѣнкѣ нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ.

Я не считаю нужнымъ провѣрять всѣ, до настоящаго времени предложенные методы опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ и не нахожу необходимымъ на каждомъ изъ нихъ останавливаться одинаково долго. Въ зависимости отъ того, насколько тотъ или другой методъ распространенъ, насколько онъ изученъ, я ограничиваюсь или только простымъ его описаніемъ и краткими замѣчаніями объ его достоинствахъ и недостаткахъ или подвергаю болѣе подробной оцѣнкѣ.

Каждый методъ я оцѣниваю съ двухъ точекъ зрѣнія: съ точки зрѣнія точности получаемыхъ посредствомъ его результатовъ и съ точки зрѣнія удобства его примѣненія. Для этого я воспользовался всѣми, доступными мнѣ литературными указаніями, а главнымъ образомъ результатами многочисленныхъ опредѣленій сѣры, произведенныхъ мной съ этой цѣлью по разнымъ методамъ.

Каждый методъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ имѣетъ своей цѣлью окислить нейтральную сѣру и разрушить парныя сѣрные кислоты и такимъ образомъ сдѣлать возможнымъ опредѣленіе всей сѣры мочи въ видѣ сульфатной сѣрной кислоты. Это достигается путемъ сжиганія мочи. Въ зависимости отъ того, какъ производится это сжиганіе, всѣ, извѣстные мнѣ, методы могутъ быть раздѣлены на три группы:

- I. Сплавленіе мочи съ селитрой,
- II. Сжиганіе мочи мокрымъ путемъ съ азотной кислотой, и
- III. Сжиганіе мочи съ перекисью натрія.

Къ первой группѣ относятся способы Salkowsk'аго и Liebig'а, къ второй—методы, предложенные Schulz'емъ, Mohr'емъ, Kanschegg'омъ и Carius'омъ, и къ третьей группѣ методы Modrakowsk'аго, Abderhalden'а и Funk'а и Folin'а.

А. Методъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ посредствомъ сплавленія послѣдней съ смѣсью соды и селитры былъ предложенъ Salkowski'мъ въ 1873-мъ году ¹⁾. Этотъ методъ до настоящаго времени является однимъ изъ самыхъ распространенныхъ и рекомендуется не только авторами специальныхъ сочиненій по анализу мочи (напр. C. Neubauer und Jul. Vogel „Anleitung zur qualitativen und quantativen Analyse des Harns“, Wiesbaden, 1890 г.), но и предлагается даже въ новѣйшихъ учебникахъ клинической діагностики (напр.: „Руководство къ клиническимъ способамъ изслѣдованія“, подъ редакціей А. Eulenburg'a W. Kolle и W. Weintraud, Петербургъ, 1905 г.; „Патологія мочи у постели больного“. Ф. Блюменталь, Петербургъ, 1904 г и друг.). Сущность этого метода, извѣстнаго въ Аналитической Химіи подъ именемъ метода Fresenius'a, состоитъ въ слѣдующемъ.

Въ платиновый тигель, къ 50 куб. сант. профильтрованной мочи прибавляется нѣсколько граммовъ смѣси химически чистыхъ, свободныхъ отъ сѣры, соды и селитры. Moreigne ²⁾ нашелъ возможнымъ производить сплавление въ фарфоровомъ тиглѣ. Чтобы избѣжать при этомъ растрескиванія тигля, достаточно, по изслѣдованіямъ автора, замѣнить обычно употребляемую для сплавленія калийную селитру—натроной.—Salkowski не указываетъ, въ какой пропорціи должны быть смѣшаны сода и селитра и сколько именно граммовъ этой смѣси прибавлять къ мочѣ. Обычно на 50 куб. сант. мочи берутъ 20 грам. смѣси селитры и соды въ отношеніи 4:2 (Modrakowski ³⁾) бралъ одну часть селитры почти на двѣ части соды (6—7 гр. соды и 3—4 гр. селитры) и „всегда безъ исключенія“ получалъ очень хорошіе сплавы.—Смѣсь мочи съ содой и селитрой выпаривается на водяной банѣ досуха, и остатокъ сплавляется, какъ указываетъ Salkowski, при низкой температурѣ, обыкновенно на спиртовомъ пламени. Modrakowski ³⁾ остатокъ отъ выпариванія передъ сплавленіемъ тщательно обезвоживаетъ въ теченіе „многихъ“ часовъ при 110° и сплавляетъ его на сильной бензиновой лампѣ. Остывшій совершенно бѣлый сплавъ растворяется въ водѣ и тщательно споласкивается въ фарфоровую чашечку. Растворъ осторожно подкисляется соляной

¹⁾ E. Salkowski. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie, B. 58 1873 г. Стр. 460.

²⁾ M. Moreigne. Bulletin de la société chimique de Paris. T. XI, 1894 г. Стр. 975.

³⁾ Modrakowski. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. 38. 1903 г. Стр. 562.

кислотой. Такъ какъ при этомъ выдѣляется въ большомъ количествѣ углекислота, то, чтобы избѣжать разбрызгиванія жидкости, нѣкоторыми авторами рекомендуется подкисленіе производить въ колбѣ съ вставленной въ нее воронкой и только послѣ полного удаленія газа перелить растворъ въ фарфоровую чашечку. Жидкость нѣсколько разъ выпариваютъ съ соляной кислотой на водяной банѣ. Этимъ путемъ удаляется азотная кислота. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, тщательно споласкиваютъ его въ химическій стаканъ и осаждаютъ сѣрную кислоту, въ которую переходитъ вся сѣра мочи, избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.

Если разсматривать этотъ методъ съ точки зрѣнія удобства его выполненія, то нужно сказать, что онъ долженъ быть признанъ однимъ изъ самыхъ сложныхъ методовъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ. Сплавленіе должно производиться подъ постояннымъ наблюденіемъ изслѣдователя и на небольшомъ пламени, что представляетъ извѣстныя неудобства. Усиленіе пламени ведетъ, особенно въ первомъ стадіи сплавленія, къ обильному образованію пѣны и потерѣ вещества; сплавленіе же при невысокой температурѣ отнимаетъ много времени. Далѣе требуется многократное, разъ пять—шесть, выпариваніе жидкости, на что опять уходитъ очень много времени. Все это осложняетъ и удлинняетъ производство опредѣленія, дѣлаетъ этотъ методъ кропотливымъ и заставляетъ, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется произвести цѣлый рядъ анализовъ, прибѣгать къ другимъ, болѣе простымъ способамъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ.

Что же касается точности результатовъ, получаемыхъ при помощи метода Salkowski'а, — то, по крайней мѣрѣ до настоящаго времени, еще не предложено способа опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, который давалъ бы болѣе точные и болѣе согласные между собой результаты, чѣмъ тѣ, какіе получаются по этому методу, по методу сплавленія съ смѣсью соды и селитры. Правда, нужно упомянуть, что были высказаны соображенія, по которымъ и этотъ методъ не можетъ быть признанъ абсолютно точнымъ. Такъ Schulz ¹⁾ считаетъ возможной, помимо

1) H. Schulz. Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. 58. 1894 г. Стр. 57.

потери вещества вслѣдствіе разбрызгиванія при сплавленіи, потерю той части сѣрной кислоты, которая въ первой стадіи сплавленія, вслѣдствіе присутствія остатка угля редуцируется и улетучивается, какъ сѣрнистая кислота. Указываютъ, кромѣ этого, на то, что при продолжительномъ сплавленіи на газовомъ пламени часть сѣры газа можетъ перейти въ сплавъ. Но возможная благодаря этому ошибка легко устраняется примѣненіемъ при сплавленіи спиртового пламени.

Перехожу къ цифровымъ даннымъ, доказывающимъ точность этого метода.

Изъ результатовъ, полученныхъ другими авторами, я могу привѣсти только результаты трехъ опредѣленій Modrakowski'аго ¹⁾, сдѣланныхъ имъ по этому методу въ одной и той же мочѣ. Modrakowski получилъ изъ 50 кубич. сант. мочи.

въ анализѣ № V — 0,3468 Ba SO₄ = 0,1189 SO₃

„ „ 0,3413 „ = 0,1169 „

„ № VI = V 0,3460 „ = 0,1186 „

Какъ видно изъ этихъ цифръ, въ количествѣ сѣрнокислаго барія при примѣненіи метода Salkowski'аго у Modrakowski'аго были отклоненія отъ средняго (10,3447) въ положительную сторону maximum 0,0021 гр. и въ отрицательную 0,0034 гр. Отклоненія отъ средняго количества SO₃ (0,1181) не превышали положительную сторону 0,0008 грамма и въ отрицательную 0,0012 гр.

Желая убѣдиться не только въ томъ, насколько точно совпадаютъ между собой результаты отдѣльныхъ опредѣленій, но и насколько опредѣленно по этому методу количество сѣры соотвѣтствуетъ дѣйствительно находящемуся въ мочѣ, я нашелъ необходимымъ сдѣлать два рода анализовъ.

Я сначала бралъ водяной растворъ роданистаго калия,—который содержитъ въ себѣ нейтральную сѣру,—опредѣленной концентрации, чистый или съ примѣсью мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натра и производилъ въ немъ опредѣленіе сѣры по методу сплавленія съ смѣсью соды и селитры. Результаты этихъ опредѣленій приводятся въ слѣдующихъ таблицахъ.

I. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Salkowski'аго въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, содержащемъ 0,6393% сѣры (опредѣлено путемъ титрованія даннаго раствора

¹⁾ I. с. Стр. 22.

растворомъ азотнокислаго серебра опредѣленной концентраціи). На каждые 5 куб. сант. раствора бралось 2,0 грамма смѣси химически чистыхъ калийной селитры и соды въ отношеніи 4 : 1. Растворъ выпаривался на водяной банѣ и остатокъ сплавлялся на спиртовомъ пламени. Остывшій сплавъ растворялся въ водѣ, растворъ подкислялся соляной кислотой до полного прекращенія выдѣленія углекислоты, четыре-пять разъ выпаривался съ соляной кислотой на водяной банѣ, послѣ чего остатокъ смывался въ химическій стаканъ, и сѣрная кислота осаждалась небольшимъ избыткомъ (насыщеннаго) воднаго раствора хлористаго барія. Отстоявшійся осадокъ сѣрнокислаго барія отбивался и промывался въ платиновыхъ цилиндрикахъ опредѣленнаго вѣса на центробѣжной машинѣ, высушивался на водяной банѣ, прокаливался съ 1—2 каплями сѣрной кислоты, охлаждался въ эксикаторѣ и взвѣшивался.

Опредѣленіе.	Взято для анализа куб. сантм. раствора.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О.			ОТКЛОНЕНІЕ ВЪ ‰.	
		BaSO ₄ .	S.	‰ содерж. сѣры.	Отъ опредѣл. титров.	Отъ средняго.
I	5	0,2310	0,03135	0,6347	—0,0046	—0,0035
II	5	0,2330	0,032010	0,6402	+0,0009	+0,0020
III	5	0,2326	0,031955	0,6391	—0,0002	+0,0009
IV	5	0,23 6	0,031817	0,6363	—0,0030	—0,0019
V	5	0,2327	0,031968	0,6394	+0,0001	+0,0012
VI	10	0,4629	0,063593	0,6354	—0,0034	—0,0023
VII	10	0,4622	0,063497	0,6350	—0,0043	—0,0032
VIII	10	0,4663	0,064060	0,6406	+0,0013	+0,0024
IX	10	0,4666	0,064102	0,6410	+0,0017	+0,0028
X	15	0,6984	0,095946	0,6396	+0,0003	+0,0014
Въ среднемъ.				0,6382	—0,0011	

Отклоненіе отъ количества S, опредѣленнаго въ данномъ растворѣ путемъ титрованія, равно въ среднемъ +0,0011; вѣроятная ошибка вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = \pm 0,00243\%.$$

Изъ этой таблицы видно, что посредствомъ сплавленія раствора нейтральной сѣры съ смѣсью соды и селитры удается всю нейтральную сѣру раствора окислить въ сѣрную кислоту. Самое большее отклоненіе отъ количества сѣры, опредѣленнаго въ растворѣ титрованіемъ, — послѣднее тоже едва ли даетъ абсолютно

точные результаты — равно — $0,0046\%$ и $+0,0017\%$. Разница между средним процентным содержанием сѣры изъ 10 опредѣлений и опредѣленнымъ путемъ титрованія равна -- $0,0011\%$. Если мы далѣе будемъ сравнивать результаты отдѣльныхъ опредѣлений съ среднимъ процентнымъ содержаниемъ сѣры, опредѣленнымъ по этому способу (среднее изъ 10 опредѣлений = $0,6382\%$), то найдемъ, что отклоненія отъ него не превышаютъ — $0,0035\%$ и $+0,0028\%$. При оцѣнкѣ этихъ результатовъ необходимо помнить, что при вычисленіи въ процентахъ всякая ошибка въ ту или другую сторону увеличивалась въ 10—20 разъ.

II. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Salkowsk'аго въ волномъ растворѣ роданистаго калия, содержащемъ $0,6393\%$ сѣры, причемъ къ каждому 5 куб. сант. его передъ началомъ опредѣленія прибавлялось 5 же куб. сант. раствора смѣси изъ мочевины, хлористаго натра и фосфорнокислаго натра ($\text{CO} < \frac{\text{NH}_2}{\text{NH}_2} - 4,0$, $\text{NaCl} - 2,0$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 0,4$ и $\text{H}_2\text{O} - 200,0$). Опредѣленіе производилось такъ же, какъ и въ чистомъ растворѣ роданистаго калия (см. табл. стр. 287).

Опредѣленіе.	Взято для анализа куб. сантм. раствора.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О .			ОТКЛОНЕНИЕ ВЪ $\%$.	
		BaSO_4 .	S.	$\%$ содерж. S.	Отъ опред. титров.	Отъ средняго.
I	5	0,2324	0,031927	0,6385	—0,0008	—0,0010
II	5	0,2330	0,032100	0,6402	+0,0009	+0,0007
III	5	0,2321	0,031886	0,6377	—0,0016	—0,0018
IV	5	0,2325	0,031941	0,6388	—0,0005	—0,0007
V	5	0,2328	0,031982	0,6396	+0,0003	+0,0001
VI	10	0,4654	0,063937	0,6394	+0,0001	—0,0001
VII	10	0,4658	0,063992	0,6399	+0,0006	+0,0004
VIII	10	0,4663	0,064060	0,6406	+0,0013	+0,0011
IX	10	0,4660	0,064019	0,6402	+0,0009	+0,0007
X	10	0,4664	0,064074	0,6407	+0,0014	+0,0012
Въ среднемъ.				0,6395	+0,0002	

Вѣроятная ошибка, сравнительно съ количествомъ S, опредѣленнымъ въ растворѣ путемъ титрованія, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n - 1}}, = \pm 0,0010\%.$$

Изъ этой таблицы очевидно, что при сплавленіи съ смѣсью соды и селитры происходитъ полное окисленіе нейтральной сѣры

не только въ чистыхъ водныхъ растворахъ роданистаго калия, но и въ присутствіи нѣкоторыхъ главнѣйшихъ органическихъ и неорганическихъ соединений, находящихся въ большемъ или меньшемъ количествѣ въ мочѣ. Результаты, полученные при этомъ, по своей точности даже превосходятъ результаты опредѣленій сѣры по способу Salkowsk'аго въ чистомъ растворѣ роданистаго калия, приведенные въ таблицѣ на стр. 287. Здѣсь, несмотря на то, что при вычисленіи въ процентахъ ошибка всякій разъ увеличивалась въ 10—20 разъ, maximum отклоненія результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій отъ опредѣленнаго титрованіемъ не превышаетъ $+0,0014\%$ и $-0,0016\%$, а отъ средняго (изъ 10 опредѣленій) $+0,0012\%$ и $-0,0018\%$.

Этотъ методъ опредѣленія общаго количества сѣры, давшій столь точные результаты при опредѣленіи нейтральной сѣры въ искусственныхъ ея растворахъ опредѣленной концентрации, даетъ вполне согласные между собой результаты и при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ. Конечно, мы не можемъ доказать, что въ томъ или другомъ случаѣ опредѣлена вся сѣра мочи. Мы, на основаніи приведенныхъ ниже цифровыхъ данныхъ, можемъ только сказать, что этимъ методомъ опредѣляется въ мочѣ сѣры больше, чѣмъ при примѣненіи другихъ методовъ, и что результаты отдѣльныхъ опредѣленій очень хорошо совпадаютъ между собой, что также говоритъ за точность этого метода.

III. Для опредѣленія общаго количества сѣры брались отдѣльныя порціи профильтрованной мочи опредѣленнаго удѣльнаго вѣса. Моча выпаривалась въ тиглѣ на водяной банѣ съ смѣсью свободныхъ отъ сѣры селитры и соды въ отношеніи 4 : 1, прибавляемой съ расчетомъ по 2 грамма смѣси на каждые 5 куб. сант. мочи. Сплавление производилось на спиртовомъ пламени. Совершенно бѣлый сплавъ растворялся въ горячей водѣ, растворъ подкислялся соляной кислотой до полного удаленія углекислоты и 4—5 разъ выпаривался на водяной банѣ съ соляной кислотой, послѣ чего сѣрная кислота осаждалась изъ раствора остатка въ химическомъ стаканѣ небольшимъ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія. Отстоявшійся осадокъ сѣрноокислаго барія отбивался и промывался въ платиновыхъ цилиндрикахъ опредѣленнаго вѣса на центробѣжной машинѣ, высушивался на водяной банѣ, прокаливался, охлаждался въ эксикаторѣ и взвѣшивался.

Моча.	Взято для ана- лиза мо- чи. Куб. сант.	Опредѣ- лено окис- ленной S ^o /o.	По методу Salkowsk'аго опредѣлено.				Отклоне- ніе отъ средняго °/o.
			BaS O ₄ .	S.	°/o сод. S	Въ сред. моча, од S ^o /o.	
I	25	0,0514	0,1297	0,017818	0,0713	0,0703	+0,0010
уд. в. 1012.	50	0,0520	0,2541	0,034908	0,0698		-0,0005
	50	—	0,2540	0,034895	0,0698		-0,0005
II.	25	—	0,1029	0,014136	0,0565	0,0558	+0,0007
уд. в. 1011.	25	0,0425	0,1027	0,014109	0,0564		+0,0006
	50	0,0418	0,1980	0,027201	0,0544		-0,0004
III	25	—	0,1279	0,017571	0,0703	0,0689	+0,0014
уд. в. 1020.	50	0,0541	0,2478	0,034043	0,0681		-0,0008
	50	—	0,2481	0,034084	0,0682		-0,0007
IV	25	0,1101	0,2627	0,036090	0,1444	0,1443	+0,0001
уд. в. 1026	50	0,1103	0,5253	0,072166	0,1443		±0,0000
	50	—	0,5251	0,072138	0,1443		±0,0000
V	25	0,0787	0,1880	0,025827	0,1033	0,1034	±0,0000
уд. в. 1022.	50	0,0786	0,3765	0,051724	0,1034		+0,0001
	50	—	0,3759	0,051641	0,1033		±0,0000
VI	25	0,0962	0,2214	0,031416	0,1217	0,1218	-0,0001
уд. в. 1025.	50	0,0962	0,4436	0,060942	0,1219		+0,0001
	50	—	0,4431	0,060873	0,1217		-0,0001
VII	25	0,0761	0,1654	0,022723	0,0909	0,0904	+0,0005
уд. в. 1020.	50	0,0768	0,3349	0,045919	0,0918		+0,0014
	50	—	0,3220	0,044236	0,0885		-0,0019
VIII	25	0,0854	0,1923	0,026419	0,1057	0,1058	-0,0001
уд. в. 1020.	50	0,0869	0,3858	0,053001	0,1060		+0,0002
	50	—	0,3850	0,052891	0,1058		±0,0000
IX	25	0,0393	0,0965	0,013257	0,0530	0,0533	-0,0003
уд. в. 1011.	50	0,0362	0,1971	0,027078	0,0542		+0,0009
	50	—	0,1922	0,026404	0,0528		-0,0005
X	25	0,0780	0,1853	0,025457	0,1018	0,1010	+0,0008
уд. в. 1021.	50	0,0790	0,3666	0,050364	0,1007		-0,0003
	50	—	0,3659	0,050267	0,1005		-0,0005
XI.	25	0,0799	0,1854	0,025470	0,1019	0,1009	+0,0010
уд. в. 1022.	50	0,0815	0,3638	0,049979	0,1000		-0,0009
	50	—	0,3670	0,050418	0,1008		-0,0001
XII	25	0,0780	0,2238	0,030746	0,1230	0,1220	+0,010
уд. в. 1025.	50	0,0790	0,4406	0,060530	0,1211		-0,0009
	50	—	0,4418	0,060694	0,1218		-0,0002
XIII	25	—	0,1278	0,017557	0,0702	0,0704	-0,0002
уд. в. 1015.	50	—	0,2562	0,035197	0,0704		±0,0000
	50	—	0,2567	0,035266	0,0705		+0,0001
XIV	25	—	0,0951	0,013065	0,0523	0,05185	+0,00055
уд. в. 1014.	50	—	0,1877	0,025786	0,0516		0,00025
	50	—	0,1880	0,025827	0,0517		-0,00015
XV	25	—	0,2284	0,031378	0,1255	0,1275	-0,0020
уд. в. 1026.	50	—	0,4680	0,064294	0,1286		+0,0011
	50	—	0,4673	0,064198	0,1284		+0,0009

Результаты параллельныхъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ посредствомъ сплавленія ея съ смѣсью соды и се-
литры, какъ видно изъ приведенной таблицы, не оставляютъ ожи-
дать ничего лучшаго. Изъ 45 опредѣленій въ 36 отклоненіе отъ
средняго не достигаетъ 0,0010^o/o и только въ 2-хъ превышаетъ
0,0014^o/o. Maximum отклоненія отъ средняго не превышаетъ

+ 0,0014⁰/₀ и — 0,0020⁰/₀ (въ 1-мъ опред. изъ 45). Большой точности едва ли можно требовать.

Итакъ, на основаніи результатовъ съ одной стороны ряда опредѣленій сѣры по методу сплавленія съ смѣсью соды и селитры въ чистыхъ растворахъ роданистаго калия опредѣленной концентрации, въ растворахъ роданистаго калия съ примѣсью мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натра, а съ другой— на основаніи ряда опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ,— этотъ методъ долженъ быть признанъ вполне точнымъ. Путемъ сплавленія съ смѣсью селитры и соды мочи или какого нибудь искусственнаго раствора, содержащаго нейтральную сѣру, удастся всю сѣру окислить въ сѣрную кислоту, почему, я полагаю, этимъ методомъ можно пользоваться какъ въ лабораторіи, такъ и въ клиникѣ съ полной увѣренностью, что опредѣленное количество сѣры соответствуетъ дѣйствительно находящемуся въ данной мочѣ.

Отрицательная сторона этого метода—его сложность. Онъ отнимаетъ очень много времени, требуетъ отъ изслѣдователя большой осторожности и извѣстной опытности.

В. Liebig предложилъ при опредѣленіи сѣры въ органическихъ соединеніяхъ прибѣгать къ сплавлению ихъ съ смѣсью ѣдкаго калия и калийной селитры.

Сущность этого метода состоитъ въ томъ¹⁾, что въ серебряномъ тиглѣ сплавляется, при прибавленіи нѣсколькихъ капель воды, смѣсь изъ 8 частей свободного отъ сѣрной кислоты ѣдкаго калия и 1 части чистой калийной селитры. По охлажденіи къ сплаву прибавляется опредѣленное количество изслѣдуемаго вещества, и сплавъ снова нагревается до полного окисленія органическихъ веществъ, при чемъ нагреваніе производится очень осторожно при постоянномъ помѣшиваніи серебряной проволокой. Сплавъ по охлажденіи растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ соляной кислотой и выпариваютъ нѣсколько разъ на водяной банѣ съ соляной кислотой до полного удаленія азотной кислоты. Остатокъ раство-

¹⁾ F. P. Treandwel. Курсъ Аналитической Химіи. Перев. Комаревского. Т. II, стр. 238. Одесса, 1906 г.

ряется въ водѣ и сѣрная кислота опредѣляется въ немъ въ видѣ сѣрнокислаго барія.—Этимъ методомъ очень часто пользуются при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ (Schulz, Mohr).

Такъ какъ методъ Liebig'a существенно не отличается отъ метода сплавленія съ смѣсью соды и селитры, то я не считаю необходимымъ долго на немъ останавливаться. Замѣчу только, что по Mohr'y¹⁾ онъ даетъ нѣсколько высокіе результаты, такъ какъ, во-первыхъ, рѣдко можно имѣть чѣдкій кали абсолютно свободнымъ отъ сѣрной кислоты, а во-вторыхъ, при сплавленіи указанной смѣси въ серебряномъ тиглѣ немного серебра переходитъ въ сплавъ и позднѣе, какъ хлористое серебро, остается на фильтрѣ. Правда, этотъ осадокъ можетъ быть удаленъ черезъ прибавленіе амміака на (на фильтрѣ), но это можетъ обусловить потерю части проходящаго черезъ фильтр сѣрнокислаго барія. Далѣе Mohr указываетъ на то, что при осажденіи сѣрной кислоты въ растворахъ очень богатыхъ хлористыми щелочными металлами небольшія количества послѣднихъ всегда механически увлекаются осадкомъ и могутъ быть удалены только нагрѣваніемъ съ соляной кислотой. Но такое нагрѣваніе можетъ обусловить потерю сѣрнокислаго барія, такъ какъ при продолжительномъ нагрѣваніи его съ соляной кислотой часть его растворяется и переходитъ въ фильтратъ. Наконецъ, тотъ же авторъ отмѣчаетъ чрезвычайную кропотливость Liebig'овскаго метода и его сложность. Особенно много времени отнимаетъ выпариваніе раствора сплава съ соляной кислотой до полного удаленія азотной кислоты.

С. Когда настоящая работа была уже закончена, я имѣлъ случай ознакомиться еще съ однимъ методомъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, отчасти похожимъ на методы Sarkowsk'aro и Liebig'a. О немъ упоминается въ примѣчаніи редакціи русскаго перевода „Клинической діагностики“ Р. фонъ Якша, 1897, стр. 494. Болѣе уже подробное описаніе его я нашелъ въ диссертациі Чернышева „Къ вопросу о вліяніи хлористаго аммонія на усвоеніе и обмѣнъ азота и количество средней сѣры въ мочѣ у здоровыхъ людей“ (Петербургъ, 1893 г.). Сущность этого метода заключается въ слѣдующемъ.

Въ фарфоровую чашку, къ 50 куб. сант. мочи прибавляется 5 грм. смѣси, состоящей изъ двухъ частей *natrio kalii carbo-*

¹⁾ Mohr. Zeitschrift für physiologische Chemie. В. XX, 1904 г., стр. 556.

нісі и одной части *kalii chlorici*. Моча выпаривается на водяной банѣ, съ полчаса высушивается въ духовомъ шкафу при $50-60^{\circ}$ и сплавляется въ платиновомъ тиглѣ съ крышкой, куда небольшими порціями переносится пинцетомъ изъ чашки крошковатая масса смѣси. Совершенно бѣлый сплавъ охлаждается, растворяется въ химическомъ стаканѣ, покрытомъ воронкой, и постепенно подкисляется соляной кислотой до полного удаленія углекислоты. Растворъ нагревается до кипѣнія и къ нему приливается 5 куб. сант. подогрѣтаго насыщеннаго раствора хлористаго барія. Въ заключеніе стаканъ покрывается фарфоровымъ блюдечкомъ и стоитъ нѣсколько часовъ въ духовомъ шкафу при $50-60^{\circ}$ С. Фильтрованіе и промываніе осадка сѣрникоислаго барія совершается обычнымъ порядкомъ.

Я не имѣлъ возможности заняться оцѣнкой этого метода и не нашелъ ея въ спеціальной литературѣ. Но, насколько можно судить по изложенному выше описанію его, онъ едва-ли имѣетъ какія нибудь преимущества передъ методами *Salkowsk'а* и *Liebig'а* въ смыслѣ простоты и по всей вѣроятности, уступаетъ имъ въ точности, такъ какъ при переносѣ вещества изъ фарфоровой чашки въ платиновый тигель едва-ли можно избѣгнуть потери вещества. Единственное достоинство этого метода сравнительно съ методами *Salkowsk'а* и *Liebig'а*, отмѣченное въ указанномъ выше примѣчаніи, состоитъ въ томъ, что здѣсь не требуется для удаленія азотной кислоты многократнаго выпариванія раствора съ соляной кислотой, на что обыкновенно уходитъ много времени.

Вторую группу, какъ сказано выше, составляютъ тѣ методы опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, при которыхъ въ качествѣ окисляющаго вещества употребляется азотная кислота. Изъ нихъ я остановлюсь на извѣстныхъ мнѣ методахъ *Mohr'а*, *Schulz'а*, *Konschegg'а* и методѣ *Carius'а*.

Д. Р. *Mohr*¹⁾ рекомендуетъ къ 10 куб. сант. мочи, предварительно сконцентрированной путемъ выпариванія въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ, прибавить 10—15 куб. сант. чистой дымящейся азотной кислоты. Такъ какъ при этомъ реакція протекаетъ очень энергично, то, чтобы избѣжать разбрызгиванія вещества, *Mohr* совѣтуетъ покрывать фарфоровую чашечку стеклянной воронкой. Азотная кислота дѣйствуетъ на мочу на холоду

¹⁾ 1. с.

въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Послѣ этого чашечка съ смѣсью нагревается нѣкоторое время на водяной банѣ сначала съ опрокинутой надъ ней (чашечкой) воронкой, а потомъ безъ нея и, наконецъ, смѣсь нѣсколько разъ выпаривается съ соляной кислотой для выдѣленія кремневой кислоты, фильтруется въ химическій стаканъ и осаждается растворомъ хлористаго барія. Авторъ отмѣчаетъ, что при опредѣленіи сѣры въ мочѣ травоядныхъ животныхъ образуются при дѣйствіи азотной кислоты нитропродукты, которые въ видѣ маслянистыхъ капель проходятъ черезъ фильтръ. Однако эти нитропродукты нисколько не мѣшаютъ опредѣленію сѣры, такъ какъ они почти совершенно растворяются при нагреваніи жидкости и сгораютъ при сжиганіи фильтра.

Насколько можно судить по описанію этого метода, изложенному мной такъ, какъ предлагаетъ его самъ авторъ, этотъ методъ не можетъ быть названъ простымъ и удобнымъ. Онъ требуетъ частыхъ выпариваній, на что уходитъ много времени, осторожности при прибавленіи кислоты и т. п. Вообще по своей сложности онъ мало уступаетъ методу Salkowsk'аго и Liebig'a.

Такъ какъ этотъ методъ по существу не отличается отъ метода Schulz'a, на которомъ я остановлюсь подробно, то, для выясненія точности его, я считаю возможнымъ ограничиться цифровыми данными самого автора (оцѣнки этого метода у другихъ авторовъ я не могъ найти) и результатами сравнительно небольшого числа собственныхъ анализовъ.

Mohr сравниваетъ результаты опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по его методу съ результатами, полученными имъ при сжиганіи мочи по методу Liebig'a—сплавление съ гидратомъ калия и селитрой—и Carius'a—нагреваніе мочи съ чистой дымящейся азотной кислотой въ тугоплавкой стеклянной трубкѣ при 200° С.

Я приведу цифровыя данныя автора, нѣсколько, чтобы сообщить таблицѣ больше наглядности, измѣнивъ и дополнивъ ихъ.

Для опредѣленія авторъ бралъ 10 куб. сант. мочи барана (первыя пять порцій) или человѣка (вторыя три порціи).

Изъ этой таблицы очевидно, что по методу Mohr'a нельзя опредѣлить всей сѣры мочи. Разница сравнительно съ методомъ Liebig'a равна—0,0042—0,0125⁰/₀. Сравнительно же съ методомъ Carius'a всегда опредѣляется сѣры меньше на—0,0049—0,01⁹⁰/₀. Я лично считаю эту ошибку достаточно большой для того, чтобы признать этотъ методъ неточнымъ, если даже согласиться съ Mohr'омъ, что методы Liebig'a и Carius'a даютъ нѣсколько высокіе результаты. Но съ другой стороны необходимо отмѣтить, что результаты отдѣльных опредѣленій сѣры въ одной и той же мочѣ, произведенныхъ по этому методу, очень хорошо совпадаютъ между собою, не превышая въ отдѣльных случаяхъ 0,00225⁰/₀,—колебанія незначительныя, главнымъ образомъ если имѣть въ виду, что при вычисленіи въ процентахъ ошибка увеличивалась въ 10 разъ.

Я имѣлъ возможность произвести по этому методу 15 опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ, въ которой одновременно опредѣлялась сѣра по способу Salkowsk'аго. Результаты этихъ опредѣленій приводятся въ слѣдующей таблицѣ.

	Моча кубич. сант.	По методу Salkowsk'аго опредѣлено % сѣры.	По методу Mohr'a найдено.				ОТКЛОНЕНИЕ.	
			BaSO ₄ .	S.	%.	Въ среднемъ % сѣры.	Отъ опред. по методу Salkow.	Отъ средняго.
I уд. в. 1022	10	0,1009	0,0669	0,009191	0,0919	0,0923	—0,0090	—0,0004
	10		0,0690	0,009490	0,0949		—0,0060	+0,0026
	25		0,1639	0,022517	0,0901		—0,0108	—0,0022
II уд. в. 1025	10	0,1220	0,0824	0,011320	0,1132	0,1165	—0,0088	—0,0033
	15		0,1274	0,017502	0,1167		—0,0053	+0,0002
	25		0,2179	0,029935	0,1197		+0,0041	+0,0032
III уд. в. 1015	10	0,0704	0,0459	0,006306	0,0630	0,0629	—0,0074	+0,0001
	15		0,0680	0,009342	0,0623		—0,0081	—0,0006
	25		0,1153	0,015840	0,0634		—0,0068	+0,0005
IV уд. в. 1014	10	0,05185	0,0352	0,004836	0,0484	0,0440	—0,00345	+0,0044
	15		0,0477	0,006553	0,0487		—0,00815	—0,0003
	25		0,0724	0,009463	0,0398		—0,01205	0,0042
V уд. в. 1026	10	0,1275	0,0807	0,011057	0,1109	0,1105	—0,0166	+0,0004
	15		0,1196	0,016436	0,1095		—0,0180	—0,0010
	25		0,2023	0,027792	0,1112		—0,0163	+0,0007

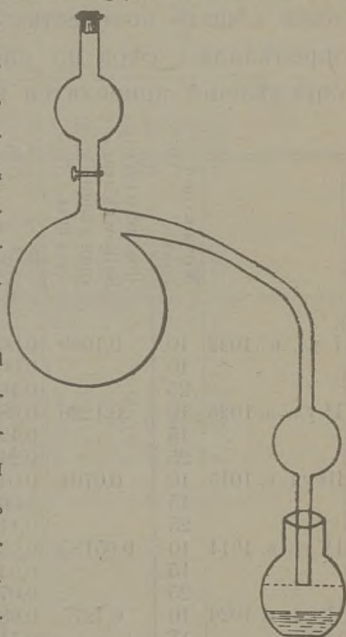
Какъ видно изъ этой таблицы, результаты моихъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по методу Mohr'a вполне подтверждаютъ тѣ выводы, которые были сдѣланы мной на основаніи цифровыхъ данныхъ самого автора этого метода. Отклоненія

отъ средняго, какъ въ опредѣленіяхъ Mohr'a, такъ и въ моихъ сравнительно невелики (v меня не превышаютъ $+0,0044\%$ и $-0,0042\%$). Что же касается отступленій отъ количества сѣры, опредѣленнаго по методу Salkowsk'аго, (maximum $-0,0180$, minimum $-0,0041$), то они должны быть признаны значительными, если даже и имѣть въ виду, что при вычисленіи въ процентахъ ошибка увеличивалась въ 4—10 разъ.—О сложности этого метода было уже упомянуто выше.

Е. Schulz такъ же, какъ и Mohr, пользуется для окисленія сѣры при опредѣленіи общаго количества ея въ мочѣ азотной кислотой.

Въ 1894 году Schulz ¹⁾ рекомендовалъ производить опредѣленіе слѣдующимъ образомъ.

Въ особую ретортовидную колбу (см. чертежъ) черезъ кранъ, соединяющій ее съ расширеніемъ приводной трубки, вливается изъ бюретки 10 куб. сант. мочи. Реторта помѣщается на песочную баню, причемъ конецъ отводной трубки опускается въ стаканъ, до уровня налитой въ нее воды. Послѣ этого въ расширеніе надъ ретортой наливается 10 куб. сант. азотной кислоты (чистой, дымящейся), которая почти вся вливается въ реторту черезъ кранъ. Содержимое реторты осторожно взбалтывается, и песочная баня нагревается сильнымъ газовымъ пламенемъ. Къ концу дистиляціи вся реторта наполняется краснобурыми парами и сѣрная кислота начинаетъ вытекать черезъ отводную трубку „въ видѣ густыхъ, маслянистыхъ, какъ вода прозрачныхъ капель“. Когда выдѣленіе сѣрной кислоты прекратится, даютъ колбѣ остыть, остатокъ на днѣ ея растворяютъ разведенной соляной кислотой и сливаютъ вмѣстѣ съ водой холодильника въ химическій стаканъ. Туда же приливаются промывныя воды и сѣрная кислота осаждается избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.



¹⁾ 1. с.

Главное достоинство этого метода Schulz видѣль въ томъ, что онъ позволяетъ производить одновременно цѣлый рядъ опредѣлений, не требуетъ постоянного наблюденія, а главное дѣлаетъ невозможной потерю сѣры въ какомъ бы то ни было видѣ.

Хотя позднѣе самъ авторъ значительно упростилъ свой методъ, тѣмъ не менѣе я приведу нѣсколько аналитическихъ доказательствъ его точности, данныхъ самимъ Schulz'емъ.

I. Опредѣленіе сѣры въ утренней мочѣ ребенка:

a. 0,0968 грм. $\text{BaSO}_4 = 0,0133$ грм. S или $0,1330\%$

b. 0,0949 " " 0,0130 " " " $0,1303\%$

II. Опредѣленіе сѣры въ дневной мочѣ (уд. в. 1010) взросло-го:

a. —0,0968 грм. $\text{BaSO}_4 = 0,0133$ грм. S или $0,1330\%$

b. —0,0949 " " 0,0130 " " " $0,1303\%$

III. Опредѣленіе сѣры въ суточной мочѣ (уд. в. 1010) взросло-го, въ которой по Carius'у опредѣлено $0,0325\%$ сѣры:

a. —0,0303 грм. $\text{BaSO}_4 = 0,0042$ грм. S или $0,0417\%$

b. —0,0321 " " 0,0044 " " " $0,0440\%$

IV. Опредѣленіе сѣры въ суточной мочѣ (уд. в. 1020) взросло-го, въ которой опредѣлено по методу Carius'a $0,0714\%$ и по методу Salkowsk'аго— $0,0684\%$ сѣры:

a. —0,0505 грм. $\text{BaSO}_4 = 0,0069$ грм. S или $0,0694\%$

b. —0,0502 " " 0,0069 " " " $0,0689\%$

Какъ видно изъ этихъ цифровыхъ данныхъ, колебанія въ результатахъ отдѣльныхъ опредѣлений у самого автора незначительны. Они не превышаютъ $0,0027\%$. Столь же незначительны отклоненія полученныхъ по этому способу результатовъ отъ результатовъ опредѣлений по способу Carius'a и Salkowsk'аго, особенно если имѣть въ виду, что при вычисленіи въ процентахъ ошибка увеличивалась въ 10 разъ.

Я считаю необходимымъ подчеркнуть приведенные результаты сравненія этого метода съ другими методами опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, такъ какъ Schulz, въ послѣднее время выдоизмѣнивъ и упростивъ производство опредѣленія сѣры въ мочѣ съ помощью азотной кислоты, въ доказательство полной пригодности рекомендуемаго имъ теперь способа ссылается на то, что съ помощью его получаются цифры, вполне совпадающія съ полученными при примѣненіи только что описаннаго метода.

Въ настоящее время едва ли гдѣ нибудь еще пользуются при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ сложнымъ приборомъ Schulz'a.

Опасенія Schulz'a, что при нагреваніи мочи съ дымящейся азотной кислотой часть сѣры улетучивается, оказались неосновательными¹⁾. Это дало ему право значительно упростить раньше имъ предложенный методъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, замѣнивъ сложный аппаратъ обыкновенной Kjeldahl'евской колбой. Въ такой колбѣ, вмѣстимостью около 300 куб. сант., смѣшивается 5—10 куб. сант. мочи съ равнымъ объемомъ дымящейся азотной кислоты, и колба нагревается въ наклонномъ положеніи на сильномъ газовомъ пламени. Сначала изъ колбы обильно выделяются красные пары, далѣе колба наполняется густымъ непрозрачнымъ дымомъ и, наконецъ, становится совершенно прозрачной, только слегка окрашенной краснобурими парами окисловъ азота. Когда колба совершенно остываетъ (нагреваніе ея продолжается до тѣхъ поръ, пока на горлышкѣ не будетъ уже больше капель жидкости) совершенно бѣлый остатокъ растворяется въ небольшомъ количествѣ дистиллированной воды и соляной кислоты и еще разъ нагревается до кипѣнія. Жидкость сливается вмѣстѣ съ промывной водой изъ колбы въ химическій стаканъ и сѣрная кислота осаждается избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.

Этотъ методъ подкупаетъ своей простотой и несложностью. Здѣсь не требуется никакихъ аппаратовъ, кромѣ обыкновенной Kjeldahl'евской колбы. Сжиганіе мочи отнимаетъ очень мало времени, всего около 15 минутъ, причемъ можно производить цѣлый рядъ сжиганій одновременно. Въ этомъ существенное преимущество этого метода предъ всѣми другими методами опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ. Оно всѣми признается и явилось причиной быстрого и широкаго распространенія этого метода.

Если мы теперь обратимся къ изслѣдованію степени точности этого метода, то найдемъ въ литературѣ цѣлый рядъ указаній на то, что съ помощью его нельзя опредѣлить всей сѣры мочи. Очевидно, при нагреваніи мочи съ дымящейся азотной кислотой, часть сѣры улетучивается, хотя самъ Schulz считаетъ это невѣроятнымъ, такъ какъ онъ при изслѣдованіи воды приемника

¹⁾ Schulz. Archiv für die gesammte Physiologie Bd. CXXI, 1907 г. стр. 114.

при производствѣ опредѣленія въ раньше имъ предложенномъ аппаратѣ не могъ открыть въ ней слѣдовъ сѣры.

Что же касается колебаній между результатами отдѣльныхъ опредѣленій по этому методу сѣры въ отдѣльныхъ порціяхъ одной и той же мочи, то у однихъ авторовъ они очень велики, а у другихъ незначительны.

Приведу сперва цифры самого Schulz'a, которыми онъ хочетъ доказать достаточную точность своего метода.

Опредѣленіе сѣры производилось въ мутной мочѣ кроликовъ, причемъ были получены слѣдующіе результаты:

I.	5 куб. сант. мочи дали	0,03883 гр. BaSO ₄	= 0,0046 гр. сѣры	= 0,0920 ⁰ / ₀ S
	5	0,03513	0,0048	0,0960 ⁰ / ₀ "
II.	5	0,04269	0,0058	0,1160 ⁰ / ₀ "
	5	0,04169	0,0057	0,1140 ⁰ / ₀ "
	5	0,04309	0,0059	0,1180 ⁰ / ₀ "
III.	5	0,01829	0,0025	0,0500 ⁰ / ₀ "
	5	0,01819	0,0025	0,0500 ⁰ / ₀ "
	5	0,01859	0,0025	0,0500 ⁰ / ₀ "

Какъ видно изъ этой таблицы, колебанія между результатами отдѣльныхъ опредѣленій общаго количества сѣры въ различныхъ порціяхъ одной и той же мочи достигаютъ у Schulz'a до 0,0040⁰/₀. Schulz сравниваетъ результаты, полученные при опредѣленіи сѣры въ мочѣ по этому методу, съ результатами, полученными по методу, предложенному имъ раньше. Оказывается, что изъ трехъ параллельныхъ опредѣленій въ одномъ получилось полное совпаденіе результатовъ, а въ остальныхъ двухъ разница равнялась 0,0020⁰/₀ и 0,0060⁰/₀ сѣры.—Эти цифры, приводимыя самимъ авторомъ метода, мнѣ кажется, говорятъ уже за то, что онъ недостаточно точенъ, если даже и имѣть въ виду, что, пользуясь методомъ, предложеннымъ Schulz'емъ раньше, можно получить, какъ это отмѣчено выше, достаточно удовлетворительные результаты.

А. Konschegg¹⁾ опредѣлялъ по методу Schulz'a общее количество сѣры въ мочѣ собакъ. Оказалось, что общее количество сѣры, опредѣленное по этому методу, меньше, чѣмъ опредѣленное въ той же мочѣ количество окисленной сѣры. Это Konschegg наблюдалъ постоянно, когда могло быть константировано увели-

¹⁾Konschegg A. Archiv für die gesammte Physiologie. CXXIII B. 1908. Стр. 274.

ченіе сѣрной кислоты въ мочѣ. Авторъ приводитъ слѣдующія цифровыя данныя.

Опредѣ- леніе.	Общее ко- личество S.	Общее ко- личество H_2SO_4 , какъ SO_3 .	Найд. общее колич. H_2SO_4 содержитъ S.	Не достаесть сѣры.
I	0,7372	2,1417	0,8567	0,1195
II	0,3567	1,2382	0,4953	0,1386
III	0,5106	2,0889	0,8356	0,3250
IV	0,8811	2,3187	0,9275	0,0464
V	0,7670	2,4259	0,9704	0,2034

Причину, почему, какъ очевидно изъ этихъ цифръ, путемъ сжиганія мочи съ дымящейся азотной кислотой не удастся опреде-
лѣить всей сѣры мочи, K^on^sch^egg видитъ въ томъ, что, по всей
вѣроятности, въ мочѣ недостаточно оснований для того, чтобы свя-
зать всю образующуюся сѣрную кислоту. Часть послѣдней остается
свободной и легко улетучивается при нагреваніи.

Е. Osterberg и Wolf¹⁾ также произвели рядъ опредѣленій
общаго количества сѣры въ мочѣ по методу Schulz'a. Они пользо-
вались химически чистой, содержащей только невзвѣшиваемое
количество сѣрной кислоты, красной дымящейся азотной кисло-
той уд. в. 1,60. Взвѣшиваніе производилось въ доведенномъ до
постояннаго вѣса Goosch'овскомъ тиглѣ. Во всемъ остальномъ
авторы строго придерживались указаній Schulz'a. Оказывается,
что отдѣльныя опредѣленія не совпадаютъ между собой и опре-
дѣленное по этому методу общее количество сѣры всегда оказы-
вается меньше, чѣмъ полученное путемъ сжиганія мочи съ пере-
кисью натрія. Разница между отдѣльными опредѣленіями, какъ
видно изъ приводимой таблицы, достигаетъ 0,0037% и 0,0061%,
а отклоненіе результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій отъ средняго
равняется maximum + 0,0030 и — 0,0031%.

Куб. сант. мочи.

I.	10	дали 0,0478 гр $BaSO_4$ = 0,0656%	сѣры.	Отклон. отъ сред. ²⁾	0,0011% S.
	10	" 0,0464 "	0,0636	"	0 0009 "
	10	" 0,0492 "	0,0675	"	0,0030 "
	10	" 0,0448 "	0,0614	"	0,0031 "
II.	10	" 0,0199 "	0,0273	"	0,0007 "
	10	" 0,0194 "	0,0265	"	0,0015 "
	10	" 0,0220 "	0,0302	"	0,0022 "

¹⁾ Osterberg и Wolf, Biochemische Zeitschrift. IX B. 1908. Стр. 307.

²⁾ Отклоненіе отъ средняго вычислено мной.

Наконецъ, изъ данныхъ другихъ авторовъ я могу привести небольшую таблицу анализовъ Abderhalden'a и Funk'a¹⁾. Они производили въ одной и той же мочѣ параллельно два опредѣленія сѣры:—по методу Schulz'a (I) и по методу Salkowsk'аго (II) и при этомъ всегда получали въ первомъ случаѣ сѣры меньше, чѣмъ во второмъ.

						Разница между I и II въ ‰ ²⁾ .	
I. 10	куб. сант. мочи дали	0 0578	гр	BaSO ₄ =	0,0790 ‰ S		
II. 25	" " " "	0,1540	"	"	0,0840 "	0,0050	
I. 10	" " " "	0,0642	"	"	0,0880 "		
II. 25	" " " "	0,1732	"	"	0,0950 "	0,0070	
I. 10	" " " "	0,0680	"	"	0,0930 "		
II. 20	" " " "	0,1450	"	"	0,0980 "	0,0050	
I. 10	" " " "	0,0763	"	"	0,1050 "		
II. 20	" " " "	0,1596	"	"	0,1080 "	0,0030	

Итакъ, на основаніи литературныхъ данныхъ можно сдѣлать выводъ, что методъ Schulz'a недостаточно точенъ. Онъ даетъ относительно большія колебанія между результатами отдѣльныхъ опредѣленій и, что особенно важно, посредствомъ его постоянно опредѣляется сѣры меньше, чѣмъ по методу Salkowsk'аго (Abderhalden и Funk) и методу сжиганія мочи съ перекисью натрія (Osterberg и Wolf).

По методу Schulz'a мной былъ произведенъ цѣлый рядъ опредѣленій сѣры, причемъ я держался того же плана, что и при оцѣнкѣ точности метода Salkowsk'аго. Я первоначально опредѣлялъ сѣру въ растворахъ роданистаго калия и только послѣ этого перешелъ къ опредѣленію сѣры въ мочѣ. При этомъ я точно слѣдовалъ указаніямъ Schulz'a. Въ частности, что касается азотной кислоты, то въ моемъ распоряженіи была дымящаяся азотная кислота, уд. в. 1,52, которая, по моимъ опредѣленіямъ, содержала 0,00035 ‰ сѣры.

I. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Schulz'a въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, содержащемъ 0,7250 ‰ сѣры, причемъ дымящейся азотной кислоты бралось количество, равное по объему количеству взятаго для опредѣленія раствора. Отстоявшійся осадокъ сѣрнокислаго барія отбивался и промывался на центробѣжной машинѣ (см. выше).

¹⁾ Abderhalden и Funk, Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. XLVIII 1909. Стр. 331.

²⁾ Вычислено мной.

Определе- ніе.	Взято куб. сантим. ра- створа.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О.			ОТКЛОНЕНИЕ ВЪ ‰.	
		BaSO ₄ .	S.	‰ сод. S.	отъ вычисл.	отъ сред- няго.
I	5	0,2387	0,032793	0,6559	—0,0691	—0,0268
II	5	0,2508	0,034455	0,6891	—0,0359	—0,0064
III	5	0,2265	0,031117	0,6223	—0,1027	—0,0604
IV	5	0,2572	0,035334	0,7067	—0,0183	+0,0240
V	5	0,2458	0,033768	0,6754	—0,0496	—0,0073
VI	10	0,4773	0,065571	0,6557	—0,0693	—0,0270
VII	10	0,5003	0,068731	0,6873	—0,0377	—0,0054
VIII	10	0,5229	0,071836	0,7184	—0,0066	+0,0357
IX	15	0,7511	0,103186	0,6875	—0,0375	+0,0048
X	20	1,0612	0,145788	0,7289	—0,0039	+0,0462
Въ среднемъ				0,68272	—0,04228	

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ:

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots n^2}{n-1}}, = -0,0559\text{‰}.$$

II. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Schulz'a въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, въ которомъ путемъ титрованія было опредѣлено 1,933882‰ KNCS, что соотвѣтствуетъ 0,6393‰ сѣры. По способу Salkowsk'аго въ томъ же раство-
рѣ найдено, въ среднемъ изъ 20 опредѣленій, 0,6389‰ сѣры.

Определе- ніе.	Взято куб. сантим. ра- створа.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О.			ОТКЛОНЕНИЕ (въ ‰) отъ		
		BaSO ₄ .	S.	‰ сод. S.	вычисл.	опред. по м. Salk.	средняго.
I	5	0,2124	0,029180	0,5836	—0,0557	—0,0553	—0,0266
II	5	0,2130	0,029262	0,5852	—0,0541	—0,0537	—0,0250
III	5	0,2257	0,031007	0,6201	—0,0192	—0,0188	—0,0099
IV	5	0,2286	0,031405	0,6281	—0,0112	—0,0108	—0,0179
V	10	0,4539	0,062357	0,6236	—0,0157	—0,0153	—0,0134
VI	10	0,4393	0,060351	0,6035	—0,0358	—0,0354	—0,0067
VII	10	0,4566	0,062728	0,6273	—0,0120	—0,0116	—0,0171
Въ среднемъ				0,6102	—0,0291		

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots n^2}{n-1}}, = -0,0369\text{‰}.$$

Какъ видно изъ приведенныхъ результатовъ опредѣленій сѣры въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, при окисленіи сѣры азотной кислотой по методу Schulz'a не удается окислить всей сѣры раствора. Отклоненіе отъ количества сѣры, опредѣленнаго путемъ титрованія, въ среднемъ равно $0,0431\%$ (I таблица) и $0,0291\%$, достигая въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ даже $-0,1027\%$ (Табл. I, опред. III). Отдѣльныя отклоненія отъ средняго достигаютъ maximum $+0,0462\%$ и $-0,0270\%$ сѣры. При примѣненіи этого метода, очевидно, часть сѣры или остается неокисленной, или улетучивается при нагреваніи, такъ какъ всегда (за исключеніемъ только одного опредѣленія X, таблицы I) въ растворѣ роданистаго калия опредѣлялось сѣры меньше, чѣмъ было вычислено, и меньше, чѣмъ было опредѣлено по методу Salkowsk'аго, точность котораго не подлежитъ сомнѣнію (см. выше). Въ послѣднемъ случаѣ разница равнялась въ среднемъ $-0,0287\%$, достигая въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ до $-0,0553\%$ сѣры (см. опред. I, табл. II).

Таковы результаты опредѣленія сѣры въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия. Несравненно болѣе точные результаты получаютъ при опредѣленіи сѣры въ растворахъ роданистаго калия, содержащихъ въ себѣ примѣсь мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натра.

III. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Schulz'a въ водномъ растворѣ роданистаго калия, содержащемъ $0,725\%$ сѣры, причемъ къ каждому 5 куб. сант. раствора прибавлялось предъ началомъ опредѣленія 5-же куб. сант. раствора мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натра (см. выше). Дымящейся азотной кислоты бралось столько же, сколько бралось для анализа раствора роданистаго калия.

Опре- дѣле- ніе.	Взято куб сан раств.	О П Р Е Д Ѣ Л Е Н О.			Отклоненіе (въ %) отъ	
		BaSO ₄	S.	% сод. S.	вычислен- наго.	средняго.
I	5	0,2540	0,034895	0,6979	-0,0271	-0,0041
II	5	0,2561	0,035183	0,7037	-0,0213	+0,0013
III	10	0,5140	0,070613	0,7061	-0,0189	+0,0041
IV	15	0,7599	0,104395	0,6960	-0,0290	-0,0060
V	20	1,0284	0,141282	0,7064	-0,0186	+0,0044
		Въ среднемъ		0,7020	-0,0230	

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ:

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = -0,0262\%.$$

IV. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Schulz'a въ растворѣ роданистаго калия, въ которомъ заранѣе было опредѣлено путемъ титрованія 0,6393% и по способу Salkowsk'аго (въ среднемъ изъ 20 опредѣленій) 0,6389% сѣры. Условія производства опредѣленія тѣ же, что и въ опытѣ III.

Опре- дѣле- ніе.	Взято куб. сант. раст- вора.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О .			Отклоненіе (въ %) отъ		
		BaSO ₄ .	S.	% сол S	вычис- леннаго.	опред. по мет. Salkow.	средняго
I	5	0,2260	0,031048	0,6210	-0,0183	-0,0179	-0,0071
II	5	0,2282	0,031350	0,6270	-0,0123	-0,0119	-0,0011
III	5	0,2289	0,031346	0,6269	-0,0124	-0,0120	-0,0012
IV	10	0,4584	0,062975	0,6297	-0,0096	-0,0092	+0,0016
V	10	0,4604	0,063250	0,6325	-0,0068	-0,0064	+0,0044
VI	15	0,6892	0,094682	0,6312	-0,0081	-0,0077	+0,0031
		Въ среднемъ		0,62805	-0,01125		

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ:

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = -0,0113\%.$$

Ясно, что результаты опредѣленія сѣры въ водныхъ растворахъ роданистаго калия по способу Schulz'a въ присутствіи нѣкоторыхъ главнѣйшихъ составныхъ частей мочи (мочевины, хлористаго натра и фосфорнокислаго натра) отличаются большей близостью къ количеству сѣры, опредѣленному въ данныхъ растворахъ титрованіемъ и по способу сплавленія съ смѣсью соды и селитры, чѣмъ при опредѣленіи сѣры по этому методу въ чистыхъ водныхъ растворахъ KNCS. Въ то время, какъ въ таблицахъ I и II (чистые растворы роданистаго калия) отклоненіе результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій отъ вычисленнаго количества сѣры равнялось въ среднемъ -0,0431% и -0,0291%, достигая въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ до огромной разницы въ -0,1027%, въ таблицахъ III и IV отклоненіе равно въ среднемъ -0,02198% и -0,0113%, не превышая въ отдѣльныхъ случаяхъ (IV опред. табл. III) maximum - 0,0290%. Далѣе, въ то время, какъ откло-

неніе результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій сѣры по способу Schulz'a отъ средняго содержанія сѣры въ растворѣ, опредѣленнаго по способу Salkowsk'аго, равнялось въ таблицѣ II въ среднемъ—0,0287%, достигая въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ до—0,0553%, въ таблицѣ IV отклоненіе равно въ среднемъ—0,0109%, въ отдѣльныхъ случаяхъ достигая maximum только—0,0179% (опредѣленіе I-е). Наконецъ бросается въ глаза, что при опредѣленіи по способу Schulz'a сѣры въ растворахъ роданистаго калия въ присутствіи мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натра колебанія между результатами отдѣльныхъ опредѣленій очень невелики; отклоненіе отъ средняго равно въ среднемъ $\pm 0,00398\%$ (табл. III) и $\pm 0,0031\%$ (табл. IV), т. е. несравненно меньше, чѣмъ при опредѣленіи сѣры въ чистыхъ водныхъ растворахъ роданистаго калия (табл. I и II).

Не касаясь подробно причинъ, почему методъ Schulz'a даетъ болѣе точные результаты при прибавленіи къ раствору роданистаго калия выше указанныхъ примѣсей, я только замѣчу, что это можетъ быть объяснено наличностью въ растворѣ большаго количества оснований, могущихъ связать образующуюся сѣрную кислоту. Но все же остается несомнѣннымъ выводъ, сдѣланный и другими авторами, что по методу Schulz'a нельзя опредѣлить всей нейтральной сѣры. Количество сѣры, опредѣленное въ растворахъ роданистаго калия титрованіемъ и по методу сплавленія съ смѣсью соды и селитры, постоянно больше того, какое было опредѣлено по методу Schulz'a. Результаты опредѣленій по этому способу общаго количества сѣры въ мочѣ вполне подтверждаютъ правильность сдѣланныхъ нами выводовъ.

V. Произведено опредѣленіе общаго количества сѣры по способу Schulz'a въ мочѣ человѣка. Моча нагрѣвалась въ Kjeldahl'евскихъ колбахъ съ дымящейся азотной кислотой (уд. в. 1,52), причемъ послѣдняя прибавлялась къ мочѣ съ слѣдующимъ расчетомъ:

На	5 куб. сант. мочи	бралось	5 куб. сант. NH_4O_3 .
"	10	"	10
"	25	"	15

Во всемъ остальномъ я строго придерживался указаній Schulz'a. Отстоявшійся сначала на водяной банѣ, а потомъ при обычной температурѣ, осадокъ сѣрноокислаго барія отбивался и промывался на центробѣжной машинѣ (см. выше). Такъ какъ рядомъ

съ опредѣленіями общаго количества сѣры мочи по способу Schulz'a я опредѣлялъ ее и по способу Salkowsk'аго, то я въ предлагаемой таблицѣ приведу также и результаты этихъ опредѣлений, а равно результаты опредѣленій всей окисленной сѣры.

МОЧА	уд. в.	Моча содержи- тъ окислен- ной сѣры	Общее колич. сѣры, опредѣл. по м. Salk.	Опредѣлено по методу Schulz'a.					Отклоненіе отъ	
				Въ куб. сантим. мочи.	BaSO ₄	S	% сѣры.	Въ средн. % содер- жан S.	% сѣры опред по м. Salk.	с. дняго % сод. S.
I	уд. в. 1012	0,0517	0,0703	5	0,0218	0,002995	0,0599	0,0617	-0,0104	-0,0018
				10	0,0457	0,006278	0,0628		-0,0075	+0,0011
				25	0,1134	0,015579	0,0623		-0,0080	+0,0006
II	уд. в. 1011	0,0422	0,0558	5	0,0160	0,002198	0,0440	0,0469	-0,0118	-0,0029
				10	0,0347	0,004767	0,0477		-0,0081	+0,0008
				25	0,0892	0,012254	0,0490		-0,0068	+0,0021
III	уд. в. 1020	0,0541	0,0689	5	0,0210	0,002885	0,0577	0,0591	-0,0112	-0,0014
				10	0,0426	0,005852	0,0585		-0,0104	-0,0006
				25	0,1113	0,015290	0,0612		-0,0077	+0,0021
IV	уд. в. 1026	0,1102	0,1443	5	0,0447	0,006141	0,1224	0,1237	-0,0215	-0,0009
				10	0,0864	0,011870	0,1187		-0,0256	-0,0050
				25	0,2360	0,032422	0,1297		-0,0146	+0,0060
V	уд. в. 1022	0,0787	0,1034	5	0,0321	0,004410	0,0882	0,0918	-0,0152	-0,0036
				10	0,0670	0,009204	0,0920		-0,0114	+0,0002
				25	0,1730	0,023767	0,0951		-0,0083	+0,0033
VI	уд. в. 1025	0,0962	0,1218	5	0,0375	0,005152	0,1030	0,1048	0,0188	-0,0018
				10	0,0775	0,000647	0,1065		-0,0153	+0,0017
				25	0,1909	0,026223	0,1049		-0,0169	+0,0001
VII	уд. в. 1020	0,0765	0,0904	5	0,0263	0,003613	0,0734	0,0744	-0,0181	-0,0021
				10	0,0548	0,007528	0,0753		-0,0151	+0,0009
				25	0,1378	0,018931	0,0757		-0,0147	+0,0013
VIII	уд. в. 1020	0,0862	0,1058	5	0,0350	0,004808	0,0962	0,0976	-0,0096	-0,0014
				10	0,0717	0,009848	0,0985		-0,0073	+0,0009
				25	0,1735	0,024522	0,0981		-0,0077	+0,0005
IX	уд. в. 1011	0,0378	0,0533	5	0,0173	0,002377	0,0475	0,0414	-0,0058	+0,0061
				10	0,0280	0,003847	0,0385		-0,0048	-0,0029
				25	0,0699	0,009603	0,0384		-0,0049	-0,0030
X	уд. в. 1021	0,0785	0,1010	5	0,0271	0,003723	0,0745	0,0739	0,0265	+0,0006
				10	0,0548	0,007528	0,0753		-0,0292	+0,0014
				25	0,1305	0,017942	0,0718		-0,0133	-0,0021

Какъ видно изъ этой таблицы результатовъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ человѣка по методу Schulz'a этотъ методъ не можетъ быть признанъ точнымъ. Правда, колебанія между результатами отдѣльныхъ опредѣленій не велики; они не превышаютъ maximum + 0,0061% и - 0,0050% (отклоненіе отъ средняго изъ трехъ опредѣленій). Но разница между результатами, полученными при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ по методу Schulz'a и по методу сплавленія ея съ смѣсью соды и селитры (Salkowsk'аго) всегда значительна, дости-

гаеть въ отдѣльныхъ случаяхъ до 0,0256% (Моча IV, опред. 2-е) и даже—0,0292% (моча X, опред. 2-е) и не падаетъ ниже—0,0048%. О томъ, что по этому методу всегда опредѣляется сѣры меньше, чѣмъ по методу Salkowsk'аго, уже было сказано выше и вполне ясно изъ приведенной таблицы. Я долженъ также обратить вниманіе на то, что въ мочѣ VII и X мной было опредѣлено всей сѣры мочи меньше, чѣмъ сѣры окисленной (сравни съ результатами опредѣленій Konschegg'a, стр. 309).

Итакъ, методъ Schulz'a обладаетъ очень крупнымъ недостаткомъ. Онъ недостаточно точенъ, съ помощью его не удастся опредѣлить всей сѣры мочи. Но этотъ методъ имѣетъ одно существенное достоинство, выгодно отличающее его отъ методовъ Salkowsk'аго, Liebig'a, Mohr'a и др.—Онъ чрезвычайно простъ, несложенъ, отнимаетъ очень мало времени.

Г. Причину, почему при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ по способу Schulz'a всегда получается сѣры меньше, чѣмъ по другимъ методамъ, и даже иногда меньше, чѣмъ сѣры окисленной, Konschegg видитъ, какъ указано выше, въ томъ, что въ мочѣ недостаточно оснований для того, чтобы связать всю образующуюся сѣрную кислоту, вслѣдствіе чего часть ея остается свободной и улетучивается при нагреваніи. Чтобы пополнить этотъ недостатокъ оснований, Konschegg¹⁾ нѣсколько видоизмѣнилъ методъ Schulz'a. Онъ опредѣленіе общаго количества сѣры въ мочѣ производитъ въ общемъ такъ же, какъ и Schulz, но передъ нагреваніемъ съ азотной кислотой прибавляетъ къ мочѣ, на каждые пять куб. сант. ея, 1—2 куб. сант. 20% воднаго раствора химически чистой калийной селитры. Послѣ сжиганія, растворивъ остатокъ въ водѣ и прибавивъ соляной кислоты, Konschegg еще разъ выпариваетъ растворъ почти досуха, послѣ чего вторично растворяетъ остатокъ въ водѣ и кипятитъ растворъ для осажденія образовавшейся сѣрной кислоты съ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія. Авторъ, между прочимъ, не совѣтуетъ выпаривать жидкость досуха, такъ какъ при этомъ часто лопаются колбы.

Этотъ методъ почти такъ-же простъ и удобенъ, какъ и методъ Schulz'a.

¹⁾ l. c.

Чтобы доказать точность этого метода, K_on_schegg сравниваетъ полученные съ помощью его результаты съ результатами опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ по способу Schulz'a и при сплавленіи мочи съ смѣсью соды и селитры. Я цѣликомъ приведу три небольшія таблицы автора.

Подъ А помѣщены результаты опредѣленія общаго количества сѣры мочи по методу Schulz'a, подъ В₁—по методу автора съ прибавленіемъ 1 куб. сант. 20% раствора калийной селитры, подъ В₂—по методу автора, съ прибавленіемъ 2 куб. сант. того же раствора калийной селитры, и подъ С—результаты опредѣленія сѣры путемъ сплавленія мочи съ смѣсью соды и селитры.

Таблица I (у автора II).

Опре- дѣле- ніе.	А (5 куб. сант.)		В ₁ (5 куб. сант.)		В ₂ (5 куб. сант.)		С (25 куб. сант.)	
	BaSO ₄ .	S.	BaSO ₄ .	S.	BaSO ₄ .	S.	BaSO ₄ .	S.
I	0,1880	0,0258	0,2794	0,0384	0,2864	0,0394	1,4270	0,1961
II	0,1428	0,0196	0,2039	0,0280	0,2018	0,0277	1,0858	0,1492
III	0,1006	0,0138	0,2003	0,0275	0,2055	0,0282	1,1160	0,1533
IV	0,0780	0,0107	0,0916	0,0126	0,0839	0,0115	0,4628	0,0636
V	0,0803	0,0110	0,1171	0,0161	0,1167	0,0160	0,6164	0,0847
VI	0,0672	0,0092	0,1055	0,0145	0,1045	0,0144	0,5634	0,0774

Процентное содержаніе сѣры въ мочѣ приводится авторомъ въ слѣдующей таблицѣ.

Таблица II (у автора III).

Опредѣленіе	I	II	III	IV	V	VI
A.	0,516	0,392	0,396	0,214	0,220	0,184
B ₁ .	0,768	0,560	0,550	0,252	0,322	0,290
B ₂ .	0,788	0,554	0,564	0,230	0,320	0,288
C.	0,784	0,597	0,613	0,254	0,338	0,299

Сопоставляя среднее изъ опредѣленій В₁ и В₂ съ С, K_on_schegg отмѣчаетъ между ними слѣдующую разницу:

Таблица III (у автора IV).

Опредѣленіе	I	II	III	IV	V	VI
Среднее изъ В ₁ и В ₂	0,778	0,557	0,557	0,241	0,321	0,239
C.	0,784	0,597	0,613	0,254	0,338	0,299
Разница	0,006	0,040	0,044	0,013	0,017	0,060

Разсматривая эти таблицы, я долженъ сдѣлать слѣдующіе выводы: Безспорно, методъ Konschegg'a даетъ результаты болѣе точные, чѣмъ методъ Schulz'a. Въ то время, какъ разница между количествомъ сѣры, опредѣленнымъ въ мочѣ по методу Schulz'a и путемъ сплавленія той же мочи съ смѣсью соды и селитры равна въ процентахъ (см. табл. II) 0,168%, 0,205%, 0,217%, 0,040%, 0,138% и 0,115%,—разница между количествомъ сѣры, опредѣленнымъ по способу Konschegg'a и по способу Salkowsk'аго не превышаетъ, какъ видно изъ таблицы II, —0,060%. Но съ другой стороны, признавая преимущества этого метода передъ методомъ Schulz'a, я долженъ отмѣтить, что и онъ не даетъ достаточно точныхъ результатовъ. Мнѣ кажется, что разница въ количествѣ сѣры, опредѣленномъ по методу Konschegg'a и по методу Salkowsk'аго, въ шесть сотыхъ процента очень велика для того, чтобы признать этотъ методъ точнымъ.

У другихъ авторовъ я не нашелъ провѣрки и оцѣнки метода Konschegg'a, а поэтому непосредственно перехожу къ своимъ собственнымъ опредѣленіямъ.

И по этому методу, какъ и по методу Salkowsk'аго и Schulz'a, мной были произведены двухъ родовъ опредѣленія сѣры, а именно: въ растворахъ роданистаго калия, чистомъ и въ присутствіи мочевины, фосфорнокислаго натра и поваренной соли,—и въ мочѣ. При этомъ были получены слѣдующіе результаты.

I. Произведено опредѣленіе сѣры по способу Konschegg'a въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, содержащемъ 0,725% сѣры (опредѣлено титрованіемъ). Къ каждому 5 куб. сант. раствора прибавлялось 2 куб. сант. 20% воднаго раствора свободной отъ сѣры калийной селитры и 5 куб. сант. дымящейся азотной кислоты. Отстоявшійся осадокъ сѣрноокислаго барія отбивался и промывался на центробѣжной машинѣ.

Опре- дѣле- ніе.	Взято куб. сант.раств.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О.			Отклоненіе (въ %) отъ	
		BaSO ₄ .	S.	% сод. S.	вычисленн.	средняго.
I	5	0,2649	0,036392	0,7278	+0,0028	+0,0041
II	5	0,2598	0,035691	0,7138	0,0112	—0,0099
III	5	0,2633	0,036172	0,7234	—0,0016	—0,0003
IV	5	0,2565	0,035238	0,7048	—0,0202	—0,0189
V	10	0,5449	0,074858	0,7481	+0,0236	+0,0249
Въ средн-мъ				0,7237	0,0013	

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = 0,0152\%$$

II. Точно также, какъ и въ первомъ рядѣ, произведено опредѣленіе сѣры въ чистомъ водномъ растворѣ роданистаго калия, въ которомъ было опредѣлено путемъ титрованія 0,6393% сѣры, по методу Salkowsk'аго (среднее изъ 20 опредѣленій) 0,6389% и по методу Schulz'a (среднее изъ 13 опредѣленій) 0,6191%.

Опре- дѣле- ніе.	Взято куб. сант. расѣв.	О П Р Е Д Ѣ Л Е Н О.			ОТКЛОНЕНІЕ (ВЪ %) ОТЪ		
		BaSO ₄	S.	% сод. S.	опред. по мет. Salk.	вычисленн.	средняго.
I	5	0,2359	0,032408	0,6482	+0,0093	+0 0089	+0,0026
II	5	0,2357	0,032380	0,6476	+0,0087	+0,0083	+0,0020
III	5	0,2322	0,031900	0,6380	—0,0009	—0,0013	—0,0076
IV	5	0,2318	0,031745	0,6349	—0,0040	—0,0044	—0,0107
V	10	0,4696	0,064514	0,6451	+0,0032	+0,0058	—0,0005
VI	10	0,4802	0,065970	0 6597	+0,0208	+0 0204	+0,0141
VII	10	0,4701	0,064582	0,6458	+0,0069	+0,0065	+0,0002
Въ среднемъ				0,6456	+0,0067	+0,0063	

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ

$$\Sigma = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = 0,0105\%.$$

Изъ этихъ двухъ таблицъ мы видимъ, что по методу Kongscheegg'a нельзя точно опредѣлить сѣру въ чистомъ водномъ раствороѣ роданистаго калия. Обыкновенно получается довольно значительная ошибка, довольно рѣзкое отклоненіе опредѣленнаго по этому методу количества сѣры отъ вычисленнаго и опредѣленнаго по методу Salkowsk'аго. Въ отдѣльныхъ случаяхъ эти отклоненія достигаютъ очень значительныхъ величинъ. Maximum отклоненія отъ вычисленнаго равенъ +0,0236% (табл. I, опред. V) и—0,0202% (табл. I, опред. IV); maximum отклоненія отъ количества сѣры, опредѣленнаго по методу Salkowsk'аго достигаетъ +0,0208% (табл. II, опред. VI) и—0,0040% (табл. II, опред. IV). Что касается отклоненій результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій

отъ средняго, то они также довольно велики, хотя и не такъ значительны, какъ при опредѣленіи сѣры въ чистыхъ водныхъ растворахъ роданистаго калия по методу Schulz'a. Здѣсь maximum отклоненія равенъ $+0,0249\%$ (табл. I, опред. V) и $-0,0189\%$ (табл. I, опред. IV').

III. Произведено опредѣленіе сѣры по методу K^on^schegg'a въ водномъ растворѣ роданистаго калия, въ которомъ было опредѣлено сѣры путемъ титрованія $0,6393\%$, по методу Salkowsk'аго (въ среднемъ) $0,6389\%$ и по методу Schulz'a $0,6191\%$. Къ каждому 5 куб. сант. раствора передъ началомъ опредѣленія прибавлялся равный объемъ раствора смѣси изъ мочевины, поваренной соли и фосфорнокислаго натрія и по 2 куб. сант. 20% воднаго раствора не содержащей сѣры калийной селитры. Дымящейся азотной кислоты приливалось количество, равное по объему количеству взятаго для анализа раствора роданистаго калия.

Опре- дѣле- ніе.	Взято куб. сант. раств.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н О .			ОТКЛОНЕНИЕ ВЪ $\%$ ОТЪ		
		BaSO ₄ .	S.	$\%$ сод S	опред. по мет. Salk.	вычисленн.	средняго
I	5	0,2309	0,031721	0,6344	-0,0045	-0,0049	-0,0061
II	5	0,2303	0,032639	0,6528	+0,0139	+0,0135	+0,0123
III	5	0,2290	0,031460	0,6292	-0,0097	-0,0101	0,0113
IV	10	0,4681	0,064296	0,6430	+0,0041	+0,0037	+0,0025
V	10	0,4645	0,063873	0,6387	-0,0002	-0,0006	0,0018
VI	15	0,7044	0,096770	0,6451	+0,0062	+0,0058	+0,0046
Въ среднемъ				0,6405	+0,0017	+0,0012	

Вѣроятная ошибка, вычисленная по формулѣ:

$$\Sigma - \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + n^2}{n-1}}, = \pm 0,00845\%.$$

Нужно отмѣтить, что, какъ видно изъ этой таблицы, при опредѣленіи по способу K^on^schegg'a сѣры въ растворѣ роданистаго калия въ присутствіи мочевины, фосфорнокислаго натрія и поваренной соли получаются результаты болѣе точные, чѣмъ при опредѣленіи по этому методу сѣры въ чистомъ растворѣ роданистаго калия. Въ этихъ опредѣленіяхъ отклоненіе опредѣленнаго количества сѣры отъ вычисленнаго не превышаетъ maximum $\pm 0,0135\%$ (опред. II) и $-0,0101\%$ (опред. III), отъ количества сѣры,

опредѣленнаго по методу Salkowsk'аго—maximum + 0,0139% (опред. II) и—0,0097% (опред. III) и, наконецъ, отъ средняго maximum + 0,0123% (опред. II) и—0,0113% (опред. III).

IV. Произведенъ рядъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ чловѣка. На каждыя 5 куб. сант. мочи прибавлялось, согласно указаніямъ Konschegg'a, 2 куб. сант. 20% раствора калийной селитры (свободной отъ сѣры) и 5 куб. сант. дымящейся азотной кислоты. Во всемъ остальномъ я также строго придерживался указаній автора. Отстоявшійся сначала на водяной банѣ, а потомъ при комнатной температурѣ, осадокъ сѣрнокислаго барія отбивался и промывался на центробѣжной машинѣ.

МОЧА	уд. в.	% содерж. окислен. S.	Общее колич. S, опредѣл. по мет. Salk. о/о	Средѣлено по методу Konschegg'a					Отклоненіе въ ‰ отъ	
				Въ куб. сант. мочи.	BaSO ₄	S.	% сод. S.	Въ средн.	опред. по методу Salkowsk	Средняго.
I	уд. в. 1012	0,0517	0,0703	5	0,0223	0,003064	0,0613	0,0613	—0,0090	—0,0010
				10	0,0447	0,006141	0,0614		—0,0089	—0,0009
				25 ¹⁾	0,1171	0,016087	0,0643		—0,0060	+0,0020
II	уд. в. 1011	0,0422	0,0558	5	0,0168	0,002308	0,0462	0,0496	—0,0096	—0,0034
				10	0,0370	0,005083	0,0508		—0,0050	+0,0012
				25	0,0945	0,012982	0,0519		—0,0039	+0,0023
III	уд. в. 1020	0,0541	0,0689	5	0,0223	0,003064	0,0613	0,0619	—0,0076	—0,0006
				10	0,0453	0,006223	0,0622		—0,0067	+0,0003
				25	0,1131	0,015538	0,0622		—0,0067	+0,0003
IV	уд. в. 1026	0,1102	0,1443	5	0,0535	0,007350	0,1470	0,1345	+0,0027	+0,0125
				10	0,0920	0,012639	0,1264		—0,0179	—0,0081
				25	0,2366	0,032504	0,1300		—0,0143	—0,0045
V	уд. в. 1022	0,0787	0,1034	5	0,0327	0,004492	0,0898	0,0911	—0,0146	—0,0013
				10	0,0160	0,009077	0,0908		—0,0126	—0,0003
				25	0,1689	0,023203	0,0928		—0,0106	+0,0017
VI	уд. в. 1025	0,0962	0,1218	5	0,0422	0,005797	0,1159	0,1118	—0,0059	+0,0041
				10	0,0810	0,011128	0,1113		—0,0105	—0,0005
				25	0,1971	0,027078	0,1083		—0,0135	—0,0035
VII	уд. в. 1020	0,0765	0,0904	5	0,0276	0,003792	0,0758	0,0784	—0,0146	—0,0026
				10	0,0570	0,007831	0,0783		—0,0121	—0,0001
				25	0,1474	0,020250	0,0810		—0,0094	+0,0024
VIII	уд. в. 1020	0,0862	0,1058	5	0,0246	0,004753	0,0951	0,0965	—0,0107	—0,0016
				10	0,0718	0,009864	0,0986		—0,0072	+0,0021
				25	0,174	0,023099	0,0958		—0,0100	—0,0007
IX	уд. в. 1011	0,0378	0,0533	10	0,0314	0,004314	0,0431	0,0465	—0,0102	—0,0034
				12	0,0356	0,004891	0,0489		—0,0044	+0,0024
				25	0,0789	0,011839	0,0474		—0,0059	+0,0009
X	уд. в. 1021	0,0785	0,1010	5	0,0298	0,004094	0,0819	0,0949	—0,0191	—0,0130
				10	0,0697	0,010575	0,1058		+0,0048	+0,0109
				25	0,1762	0,024206	0,0969		—0,0041	+0,0020

1) Къ 25 куб. с. мочи прибавлялось 15 куб. с. HNO_3 .

Изъ приведенной таблицы результатовъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ по методу K^on^schegg'a ясно, что этотъ методъ обладаетъ большей точностью, чѣмъ методъ Schulz'a, хотя и не настолько точенъ, какъ методъ сплавленія мочи съ смѣсью соды и селитры. Въ то время, какъ разница между общимъ количествомъ сѣры, опредѣленнымъ въ мочѣ по методу Schulz'a и по методу Salkowsk'аго, въ отдѣльныхъ анализахъ достигаетъ maximum — 0,0292% (см. таблицу на стр. 307), разница между результатами опредѣлений по методу K^on^schegg'a и по методу Salkowsk'аго не превышаетъ maximum — 0,0191% и + 0,0039% (моча X). Отклоненіе результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по способу K^on^schegg'a отъ средняго (изъ трехъ опредѣленій) достигаетъ maximum + 0,0125% (моча IV) и — 0,0130% (моча X), — отклоненія болѣе значительныя, чѣмъ при примѣненіи метода Schulz'a (см. стр. 307).

Но, признавая относительную точность метода K^on^schegg'a, мы должны отмѣтить, что съ помощью его почти всегда опредѣляется сѣры меньше, чѣмъ по методу Salkowsk'аго, т. е. почти никогда не удастся опредѣлить всей сѣры мочи.

Этотъ методъ несравненно проще, чѣмъ методъ Salkowsk'аго, и не менѣе простъ и удобенъ, чѣмъ методъ Schulz'a, что даетъ право особенно настойчиво рекомендовать его примѣненіе въ клиникѣ, гдѣ при химическихъ изслѣдованіяхъ, при выборѣ метода обыкновенно болѣе обращается вниманія на быстроту и простоту производства опредѣленія, чѣмъ на абсолютную точность его результатовъ.

Г. Сравнительно рѣдко прибѣгаютъ при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ къ методу Carius'a.

Сущность этого метода состоитъ въ томъ, что въ тугоплавкую стеклянную трубку, около 50 сант. длины и 2 сант. въ діаметрѣ, при толщинѣ стѣнокъ въ 2 милим., тщательно высушенную путемъ нагрѣванія и просасыванія воздуха и запаянную съ одного конца, вводится опредѣленное количество изслѣдуемаго вещества, — въ данномъ случаѣ мочи, и азотной кислоты, послѣ чего трубка запаивается и съ другого конца и нагрѣвается обычнымъ путемъ ¹⁾ до 200—300° С. По окончаніи сжиганія содержимое

¹⁾ l. c.

трубки для удаленія азотной кислоты нѣсколько разъ выпаривается съ соляной кислотой, разбавляется водой, и сѣрная кислота осаждается избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.

Помимо очевидной сложности и кропотливости этого метода, нужно отмѣтить, что онъ, давая хорошіе результаты при опредѣленіи сѣры въ другихъ сѣрусодержащихъ веществахъ, не даетъ достаточно точныхъ результатовъ при опредѣленіи сѣры въ мочѣ. По крайней мѣрѣ Mohr ¹⁾ говоритъ: „Diese Methode ist aber nicht bei allen Substanzen anzuwenden. Sie wird fehlerhaft bei Oxydation von Substanzen, die Glas angreifen, wie z. B. der Harn, hauptsächlich der von Pflanzenfressern, welcher nicht nur im ursprünglichen alkalischen Zustande, sondern auch nach dem Versetzen mit Salpetersäure, beim Erhitzen die betreffenden Röhren sehr stark angreift. Auch werden die Glasröhren, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, beim blossen Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nicht unbedeutend angegriffen, und es entsteht dadurch eine weitere Fehlerquelle“. Mohr, послѣ нагреванія въ стеклянныхъ трубкахъ 10 куб. сант. дистиллированной воды съ 10 же куб. сант. дымящейся азотной кислоты, послѣ обычной при опредѣленіи сѣры обработки содержамаго трубокъ, могъ найти въ немъ отъ 0,00046 до 0,0014 гр. BaSO₄. По мнѣнію Mohr'a, ошибка должна быть больше въ случаѣ кипяченія въ стеклянной трубкѣ мочи съ азотной кислотой.—У того же автора мы находимъ результаты ряда опредѣленій общаго количества сѣры мочи, произведенныхъ по способу Carius'a. Я приведу ихъ полностью, видоизмѣняя ихъ только въ томъ отношеніи, что процентное содержаніе сѣры буду рассчитывать до десятитысячныхъ процента (авторъ органичивается вычисленіемъ только сотыхъ долей процента).

I. Въ мочѣ человѣка, въ которой по методу Liebig'a опредѣлено 0,0649% сѣры, Mohr въ 10 куб. сант. по методу Carius'a, нашель:

0,04648 гр. Ba SO ₄	=0,00636776 гр. S	=0,0637% S	} 0,0638% S.
0,04698 „	=0,00643626 „	=0,0644 „	
0,04528 „	=0,00620336 „	=0,0620 „	
0,04748 „	=0,00650476 „	=0,0650 „	

¹⁾ I. с.

II. Въ 10 куб. сант. мочи человѣка, въ которой по собственному методу Mohr опредѣлить 0,07535% S, по методу Carius'a было найдено:

0,06148 гр. Ba SO ₄	=0,00842276 гр. S	=0,0842% S	} 0,08375% S.
0,06118 "	=0,00838166 "	=0,0838 "	
0,06098 "	=0,00835426 "	=0,0835 "	
0,06098 "	=0,00835426 "	=0,0835 "	

III. Въ 10 куб. сант. мочи человѣка, въ которой найдено по методу Liebig'a 0,06285% сѣры и по методу Mohr'a—0,0516%, послѣдній по методу Carius'a опредѣлил:

0,04548 гр. BaCO ₃	=0,00623076 гр. S	=0,0623% S.	} 0,0632% S.
0,04618 "	=0,00632666 "	=0,0633 "	
0,04738 "	=0,00649106 "	=0,0643 "	
0,04548 "	=0,00623076 "	=0,0623 "	

Какъ видно изъ этихъ таблицъ, колебанія между результатами отдѣльных опредѣлений по методу Carius'a сѣры въ одной и той же мочѣ очень не велики: они не превышаютъ maximum—0,0018% (табл. I) и +0,0017% (табл. III). Разница между средними результатами опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, полученными по методамъ Liebig'a и Carius'a, не превышаетъ 0,0011% (табл. III), отдѣльные же результаты отклоняются maximum на +0,00205% и --0,0029% (табл. III, опред. 3 и таб. I, опред. 3).

Schulz¹⁾ въ одной и той же мочѣ взрослого, уд. в. 1020, опредѣлил:

По методу Carius'a

въ 5 куб. с. 0,0260 гр. BaSO₄=0,0036 гр. S=0,0714% S.

По методу Salkowsk'аго

въ 10 куб. с. 0,0498 гр. BaSO₄= 0,168 " =0,0684 "

Разница равна 0,0030% сѣры.

На основаніи этихъ данныхъ можно признать методъ Carius'a достаточно точнымъ.

Благодаря сложности и кропотливости этого метода, онъ почти не примѣняется въ лабораторіи, особенно, когда требуется произвести цѣлый рядъ анализовъ. Тѣмъ болѣе рѣдко прибѣгаютъ къ этому методу въ клиникѣ.

¹⁾ I. с.

Третью группу составляют тѣ методы опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, при которыхъ въ качествѣ окисляющаго вещества пользуются перекисью натрія. Сюда относится методъ Modrakowsk'аго, Abderhalden'a и Funk'a и методъ Folin'a.

Н. Предложенный Modrakowsk'имъ ¹⁾ методъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, какъ указываетъ самъ авторъ, является только видоизмѣненіемъ метода Asboth'a ²⁾, предложеннаго послѣднимъ для опредѣленія сѣры вообще въ органическихъ соединеніяхъ. Раньше Modrakowsk'аго для опредѣленія сѣры въ мочѣ этимъ методомъ воспользовался Lang ³⁾.

Modrakowski предлагаетъ слѣдующій ходъ анализа.

Въ никелевый тигель, къ 1—2 грам. перекиси натрія, медленно, по каплямъ, приливается изъ пипетки 50 куб. сант. мочи. Реакція протекаетъ довольно спокойно, только съ умѣреннымъ образованіемъ пѣны. Тигель подогревается на водяной банѣ, пока смѣсь не пріобрѣтетъ сиропообразной консистенціи, послѣ чего осторожно, небольшими порціями, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляются слѣдующіе 2—3 грамма перекиси натрія. Когда сначала энергичная реакція становится болѣе спокойной, тигель снимается съ водяной бани и подогревается на слабомъ, а когда прекратится видимое выдѣленіе паровъ, на болѣе сильномъ спиртовомъ пламени, „если понадобится, при вторичномъ прибавленіи 2—3 гр. перекиси натрія“. Масса при этомъ образуетъ бурья капли и въ заключеніе становится густотянучей, что указываетъ на конецъ реакціи. Сплавъ охлаждается, растворяется въ горячей водѣ, фильтруется, слабо подкисляется соляной кислотой и, въ заключеніе, образовавшаяся сѣрная кислота осаждается небольшимъ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.—Фильтратъ долженъ быть абсолютно прозрачнымъ, какъ вода.

Авторъ рекомендуетъ этотъ методъ, какъ „точный, удобный и очень скоро выполнимый“.

¹⁾ l. c.

²⁾ Chemiker-Zeitung, 1895, Nr. 27, S. 599 (Цитир. по Modrakowsk'ому).

³⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXIX, S. 305 (Цитир. по Modrakowsk'ому).

Дѣйствительно, способъ Modrakowsk'аго отнимаетъ сравнительно очень немного времени, если не считать выпариванія, котораго обычно приходится ожидать нѣсколько часовъ. Что же касается точности результатовъ, получаемыхъ съ помощью этого метода, то она, какъ само собой ясно, зависитъ отъ того, насколько совершенно произошло окисленіе сѣры, что, въ свою очередь, прежде всего зависитъ отъ количества прибавленной къ мочѣ перекиси натрія. Къ сожалѣнію, насколько я могъ убѣдиться при производствѣ по этому методу опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ, установить, сколько нужно прибавить въ томъ или другомъ случаѣ перекиси натрія,—не легко. Самъ авторъ, какъ видно изъ приводимой имъ таблицы, при различномъ содержаніи сѣры въ мочѣ прибавлялъ одинаковое число граммовъ перекиси натрія, а иногда, даже при меньшемъ содержаніи сѣры, перекиси натрія прибавлялось больше, чѣмъ къ другой мочѣ, болѣе богатой сѣрой,—и это на результатахъ опредѣленій повидимому не отражалось.

Я къ каждой порціи мочи (50 куб. сант.) прибавлялъ въ общей сложности 5—6 гр. перекиси натрія, получалъ, повидимому, хорошіе сплавы, но въ концѣ опредѣленія, при подкисленіи раствора соляной кислотой, нерѣдко наблюдалось выдѣленіе сѣроводорода, что указывало на недостаточность окисленія сѣры. Можетъ быть этой трудностью установить необходимое въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ количество перекиси натрія объясняется тотъ фактъ, что я всегда въ одной и той же мочѣ по методу Modrakowsk'аго опредѣлялъ сѣры меньше, чѣмъ по методу сплавленія съ смѣсью соды и селитры.

Modrakowski сравниваетъ результаты опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по его методу, съ результатами, полученными при сплавленіи мочи съ смѣсью соды и селитры. Онъ постоянно бралъ изъ суточного количества мочи различныхъ лицъ 50 куб. сант. и при этомъ получилъ слѣдующія данныя (подъ А приведены результаты опредѣленія общаго количества сѣры мочи по методу Salkowsk'аго, а подъ В—по методу Modrakowsk'аго).

№ анали. за.	BaSO ₄ .		SO ₃ .		Примѣчаніе къ В.
	А.	В.	А.	В.	
III	0,2635	0,2649	0,0903	0,0908	Приб. Na ₂ O ₂ 5 гр.
IV	0,1834	0,1864	0,0629	0,0639	» » 4 »
VIII	0,3725	0,3752	0,1277	0,1286	» » 4 »
IX	0,2050	0,2034	0,0703	0,0697	» » 5 »
X	0,2500	0,2531	0,0857	0,0867	» » 5 »

Какъ видно изъ этой таблицы, разниа между результатами опредѣлений общаго количества сѣры въ мочѣ по указаннымъ двумъ методамъ у Modrakowsk'аго сравнительно не велика. Она не превышаетъ $+0,0020\%$ (въ 50 куб. сант. мочи— $0,0010$ гр. SO_3).

Я, опредѣляя въ мочѣ человѣка общее количество сѣры по методу Modrakowsk'аго, при этомъ строго выполняя всѣ его указанія, получилъ слѣдующіе результаты.

Моча уд. в.	Опредѣл. окислен. сѣры.	Общ. кол. S по мет. Salk.	Кубич. сант. мочи	Опредѣлено по методу Modrakowsk'аго.				Оглон. отъ опред. по Salk. (‰)	Оглон. отъ средняго.
				BaSO ₄	S	‰ сол. S.	Въ средн. ‰ S.		
I уд. в. 1020	0,0765	0,0904	50	0,2972	0,040829	0,0817	0,08045	—0,0087	±0,00125
II уд. в. 1020	0,0862	0,1058	50	0,2881	0,039580	0,0792	0,0792	0,0112	
III уд. в. 1011	0,0378	0,0533	50	0,3571	0,049058	0,0981	0,09835	—0,0077	±0,00025
IV уд. в. 1021	0,0785	0,1010	50	0,3587	0,049278	0,0986	0,0986	—0,0072	
V уд. в. 1022	0,0807	0,1009	50	0,1575	0,021637	0,0433	0,0430	—0,0100	±0,0003
VI уд. в. 1025	0,0785	0,1220	50	0,1553	0,021335	0,0427	0,0427	—0,0106	
VII уд. в. 1015	—	0,0704	50	0,3294	0,045253	0,0905	0,09015	—0,0105	±0,00035
VIII уд. в. 1104	—	0,05185	50	0,3267	0,044882	0,0898	0,0898	—0,0112	
IX уд. в. 1021	—	0,1275	50	0,3494	0,048001	0,0960	0,0957	—0,0049	±0,0003
			50	0,3471	0,047685	0,0954	0,0954	—0,0055	
			50	0,3059	0,042025	0,0840	0,0839	—0,0380	±0,0001
			50	0,3050	0,041901	0,0838	0,0838	—0,0382	
			50	0,2144	0,029454	0,0589	0,0589	—0,0115	—0,0009
			50	0,2295	0,031529	0,0631	0,0598	—0,0073	±0,00033
			25	0,1045	0,014356	0,0574	0,0574	—0,0130	—0,0024
			50	0,1754	0,024096	0,0482	0,0482	—0,00365	±0,0001
			50	0,1752	0,024069	0,0481	0,0481	—0,00375	±0,0000
			25	0,0875	0,012021	0,0481	0,0481	—0,00375	±0,0000
			50	0,480	0,057425	0,1148	0,1145	—0,0127	±0,0003
			50	0,4189	0,057548	0,1151	0,1151	—0,0124	±0,0006
			25	0,2069	0,028424	0,1137	0,1137	—0,0138	—0,0008

Въ этой таблицѣ прежде всего обращаетъ на себя вниманіе тотъ фактъ, что по методу Modrakowsk'аго мнѣ постоянно удавалось опредѣлить только часть всей сѣры мочи. Во всѣхъ анализахъ количество сѣры, опредѣленное по этому методу, меньше, чѣмъ то, которое было опредѣлено въ той же мочѣ по методу Salkowsk'аго (Modrakowski чаще наблюдалъ обратное отношеніе — см. таблицу на стр. 318), причемъ разница колебалась въ очень широкихъ предѣлахъ, отъ $-0,00365\%$ до $0,0382\%$ S. Съ другой стороны нужно отмѣтить, что результаты отдѣльныхъ опредѣленій очень хорошо совпадаютъ между собою, отклоняясь maximum на $+0,0033\%$ и $-0,0024\%$ S.

Сравнивая этотъ методъ съ другими, раньше мной описанными методами опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, я долженъ отмѣтить слѣдующее. По точности результатовъ этотъ методъ стоитъ ниже метода сплавленія мочи съ смѣсью соды и селитры и метода Konschegg'a, хотя часто даетъ результаты не ниже послѣдняго. Далѣе, этотъ методъ въ среднемъ даетъ такіе же результаты, какъ и методъ Schulz'a, хотя обыкновенно оказывается точнѣе его. Методъ Modrakowsk'аго болѣе сложенъ, чѣмъ методъ Schulz'a и Konschegg'a, и проще метода Salkowsk'аго. Производство опредѣленія особенно затрудняется, какъ это отмѣчено выше, невозможностью установить, достаточно ли въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ прибавлено перекиси натрія.

Можетъ быть въ болѣе опытныхъ рукахъ этотъ методъ дастъ болѣе точные результаты.

I. Въ самое послѣднее время Abderhalden и Funk ¹⁾ предложили новый методъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ путемъ сжиганія ея съ прекисю натрія. Онъ представляетъ, какъ указываютъ авторы, видоизмѣненную форму разработаннаго Pringsheim'омъ ²⁾ метода опредѣленія съ помощью Na_2O_2 галоидовъ, сѣры, фосфора и мышьяка.

Abderhalden и Funk рекомендуютъ производить опредѣленіе сѣры въ мочѣ слѣдующимъ образомъ.

Въ никелевомъ тиглѣ выпаривается досуха на водяной банѣ 10 куб. сант. мочи, къ которой прибавлено „немного“ соды и

¹⁾ I. c.

²⁾ Pringsheim, Hans. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XII Jahrg. № 17. 1908 г. Стр. 4267.

0,4 гр. чистаго молочнаго сахара. Остатокъ тщательно перемѣшивается съ помощью платиноваго шпателя съ 6,4 гр. перекиси натрія. Послѣ этого тигель погружается на $\frac{3}{4}$ своей высоты въ холодную воду, налитую въ фарфоровую чашку, покрывается крышкой съ отверстіемъ посрединѣ, и содержимое его зажигается раскаленной проволокой. По охлажденіи тигель опрокидывается въ той же фарфоровой чашкѣ, которая быстро покрывается часовымъ стекломъ. Жидкость обычнымъ путемъ подкисляется соляной кислотой, и образовавшаяся сѣрная кислота осаждается небольшимъ избыткомъ насыщеннаго воднаго раствора хлористаго барія.

Этотъ методъ предлагается авторами его, какъ дающій очень точные результаты и быстро выполнимый.

Я долженъ прежде всего отмѣтить нѣкоторыя неудобства, которыя представляетъ методъ Abderhalden'a и Funk'a. Такъ, выпариваніе смѣси мочи, соды и молочнаго сахара на водяной банѣ (авторы не рекомендуютъ пользоваться съ этой цѣлью сушильнымъ шкафомъ или эксикаторомъ) досуха требуетъ очень много времени. Я часто черезъ 12—20 часовъ находилъ остатокъ еще влажнымъ ¹⁾. Далѣе, даже совершенно сухой остатокъ трудно хорошо смѣшать съ перекисью натрія. Остаются болѣе или менѣе значительные кусочки остатка, которые при послѣдующемъ сжиганіи не сгораютъ цѣликомъ, почему растворъ нерѣдко оказывается не совсѣмъ чистымъ: имѣетъ желтоватый цвѣтъ и содержитъ частицы угля. При подкисленіи, наконецъ, раствора соляной кислотой часто выдѣляется сѣроводородъ, что указываетъ на неполноту окисленія. Все это дѣлаетъ методъ Abderhalden'a и Funk'a недостаточно удобнымъ и скорымъ и является причиной того, что по этому методу мной были получены результаты, не совпадающіе съ результатами опредѣленія сѣры въ мочѣ путемъ сплавленія ея съ смѣсью соды и селитры.

Перехожу къ аналитическимъ доказательствамъ точности этого метода.

Abderhalden и Funk всегда получали по этому методу сѣры больше, чѣмъ по методу Schulz'a, причемъ полученные ими числа приблизительно совпадаютъ съ результатами опредѣленій сѣры въ той же мочѣ по методу Salkowsk'аго. Такъ они нашли:

¹⁾ Количество прибавленной къ мочѣ соды не оказываетъ, какъ я могъ убѣдиться, замѣтнаго вліянія на скорость выпариванія.

	куб. сант.	гр.	гр. S въ 10 куб. с. м.
I—по методу Salkowsk'aro	20 мочи	0,2152 BaSO ₄	0,0147
II—по предлагаемому ими методу	10 "	0,1082 "	0,0148
I—по методу Salkowsk'aro	20 "	0,0912 "	0,0062
II—по методу Abderh. и Funk'a	10 "	0,0448 "	0,0061
I—по методу Salkowsk'aro	20 "	0,1336 "	0,0091
II—по методу Abderhald. и Funk'a	10 "	0,0658 "	0,0090

Какъ видно изъ приведенныхъ результатовъ трехъ параллельныхъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ, методъ, предлагаемый Abderhalden'омъ и Funk'омъ, давалъ въ рукахъ его авторовъ достаточно точные результаты. Разница между результатами опредѣленій сѣры по этому методу и по методу Salkowsk'aro въ тысячныхъ доляхъ процента, причемъ наблюдаются отклоненія какъ въ положительную, такъ и въ отрицательную сторону.

Я при опредѣленіи общаго количества сѣры въ мочѣ по методу Abderhalden'a и Funk'a бралъ мочи, перекиси натрія и молочнаго сахара количества, какія рекомендуютъ упомянутые авторы. Сода прибавлялось отъ 1 до 3 граммовъ. Во всемъ остальномъ я такъ же строго придерживался указаній авторовъ метода. При этомъ мной были получены слѣдующіе результаты.

Моча уд. вѣса.	Опредѣлено окисл. S %	Общ. колич. сѣры по мет. Salkowsk. %	Опредѣлено по методу Abderhalden'a и Funk'a.				Отклоненіе въ % отъ	
			BaSO ₄ .	S.	% сод. S	Въ средн. % сод. S.	опред. по мет. Salk.	средняго.
I	0,0765	0,0904	0,0569	0,007817	0,0782	0,08045	— 0,0122	± 0,00225
уд. в. 1020			0,0602	0,008270	0,0827		— 0,0077	
II	0,0862	0,1058	0,0722	0,009919	0,0992	0,0985	— 0,0066	± 0,0007
уд. в. 1020			0,0712	0,009781	0,0978		— 0,0080	
III	0,0378	0,0533	0,0313	0,004300	0,0430	0,04185	— 0,0103	± 0,00115
уд. в. 1011			0,0296	0,004066	0,0407		— 0,0126	
IV	0,0785	0,1010	0,0680	0,009342	0,0934	0,0952	— 0,0076	± 0,0018
уд. в. 1021			0,0706	0,009699	0,0970		— 0,0040	
V	0,0807	0,1009	0,0693	0,009520	0,0952	0,09645	— 0,0057	± 0,00125
уд. в. 1022			0,0711	0,009768	0,0977		— 0,0032	
VI	0,0785	0,1220	0,0935	0,012845	0,1285	0,1292	+ 0,0065	± 0,0007
уд. в. 1025			0,0945	0,012982	0,1299		+ 0,0079	
VII	—	0,0704	0,0434	0,005962	0,0596	0,0614	— 0,0108	+ 0,0006
уд. в. 1015			0,0451	0,006196	0,0620		— 0,0084	
			0,0456	0,006265	0,0627	0,0614	— 0,0077	+ 0,0013
			0,0341	0,004685	0,0469		— 0,00495	
VIII	—	0,05185	0,0450	0,006182	0,0618	0,0531	+ 0,00995	+ 0,0087
уд. в. 1014			0,0369	0,005069	0,0507		— 0,00115	
IX	—	0,1275	0,0864	0,011870	0,1187	0,1153	— 0,0088	+ 0,0034
уд. в. 1021			0,0831	0,011416	0,1142		— 0,0133	
			0,0824	0,011320	0,1132		— 0,0143	— 0,0021

Изъ этой таблицы ясно, что методъ Abderhalden'a и Funk'a, въ отношеніи точности получаемыхъ посредствомъ его результатовъ, въ общемъ долженъ быть поставленъ рядомъ съ методомъ Modrakovsk'ago. И здѣсь, какъ и въ таблицѣ анализовъ мочи по методу Modrakovsk'ago (см. стр. 319) почти всегда наблюдается отклоненіе отъ результатовъ, полученныхъ по методу Salkowsk'ago, въ отрицательную сторону, причемъ оно достигаетъ до $-0,0143\%$. Отклоненіе въ положительную сторону наблюдается только въ трехъ анализахъ изъ 21. Если этотъ методъ и не даетъ такихъ большихъ отклоненій отъ результатовъ опредѣленій сѣры въ мочѣ по методу Salkowsk'ago, какія были получены въ исключительныхъ анализахъ (моча VI, табл. на стр. 319), по методу Modrakovsk'ago, то за то здѣсь колебанія между результатами отдѣльныхъ опредѣленій болѣе значительны. Отклоненія отъ средняго здѣсь достигаютъ до $+0,0087\%$ и $-0,0062\%$.

Вообще, сравнительно съ методомъ Modrakovsk'ago, методъ Abderhalden'a и Funk'a едва ли имѣетъ какія нибудь преимущества, какъ съ точки зрѣнія удобства своего выполненія, такъ и съ точки зрѣнія точности получаемыхъ съ помощью его результатовъ. Онъ также является болѣе простымъ, чѣмъ методъ Salkowsk'ago, и болѣе сложнымъ, чѣмъ методы Schulz'a и Konchegg'a.

Л. Къ сожалѣнію, я не могъ ознакомиться съ методомъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ съ помощью перекиси натрія, предложеннымъ Folin'омъ, такъ какъ въ библиотекѣ нашего университета не оказалось „Journ. of Biolog. Chem“, I, 1906 г., въ которомъ этотъ методъ описанъ своимъ авторомъ.

Osterberg и Wolf¹⁾ отмѣчаютъ, что сотни опредѣленій сѣры, произведенныя ими по этому методу, дали результаты, лучше которыхъ нельзя ожидать. Тѣ же авторы существенный недостатокъ этого метода видятъ въ томъ, что онъ отнимаетъ очень много времени, — цѣлыхъ 48 часовъ.

Подводя итогъ всему сказанному, я долженъ, на основаніи литературныхъ данныхъ, а главнымъ образомъ на основаніи результатовъ многочисленныхъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ, произведенныхъ мной по разнымъ, предложеннымъ съ этой цѣлью, методамъ, — сдѣлать слѣдующіе выводы.

1) Л. С.

Самымъ точнымъ методомъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ, безспорно, является старый методъ сплавления съ смѣсью соды и селитры. Отрицательная его сторона—сложность и то, что онъ отнимаетъ очень много времени.

То же, повидимому, нужно сказать и о методѣ Liebig'a, по которому я лично не работалъ, но который технически тождественъ съ методомъ Salkowsk'аго.

Менѣ другихъ точенъ методъ Schulz'a. Онъ всегда даетъ очень низкіе результаты. Этотъ общепризнанный недостатокъ этого метода не окупается его чрезвычайной простотой и несложностью.

Методъ Konschegg'a (видоизмѣненный Schulz'a) такъ же простъ, какъ и методъ Schulz'a, но болѣе его точенъ.— Онъ съ полнымъ правомъ можетъ быть примѣняемъ въ клиникѣ, гдѣ не требуется абсолютной точности и гдѣ при всѣхъ изслѣдованіяхъ пользуются предпочтительно простѣйшими методами.

Методъ Mohr'a по точности долженъ быть поставленъ ниже метода Salkowsk'аго и немного выше метода Konschegg'a. Отрицательная сторона его—это сложность. Въ этомъ отношеніи онъ мало чѣмъ уступаетъ методу Salkowsk'аго и невыгодно отличается отъ методовъ Schulz'a и Konschegg'a.

О методѣ Carius'a я не могу сказать ничего опредѣленнаго, такъ какъ въ литературѣ я могъ найти относительно его только очень немного замѣчаній. Несомнѣнно однако, что онъ очень трудно примѣнимъ при опредѣленіи сѣры въ мочѣ, а можетъ быть и не совсѣмъ точенъ.

Методъ Modrakowsk'аго проще, чѣмъ методы Salkowsk'аго, Liebig'a, Mohr'a и Carius'a и сложнѣе методовъ Schulz'a и Konschegg'a. Существенный недостатокъ этого метода—его неопредѣленность. Съ нимъ трудно работать точно. Но во всякомъ случаѣ онъ по точности результатовъ стоитъ только немного ниже метода Konschegg'a.

О методѣ Abderhalden'a и Funk'a можно сказать почти то же, что сказано о методѣ Modrakowsk'аго.

Итакъ, во всѣхъ случаяхъ, когда требуется произвести вполнѣ точное опредѣленіе общаго количества сѣры въ мочѣ, можетъ быть примѣняемъ только методъ Salkowsk'аго,—методъ сплавления мочи съ смѣсью соды и селитры. Для опредѣленія

же общаго количества сѣры въ мочѣ въ клиникѣ, у постели больного, когда абсолютной точности опредѣленія не требуется, можно рекомендовать методъ Konschegg'a, какъ методъ очень простой и дающій достаточно удовлетворительные результаты.

Для удобства сравненія приведенные выше результаты моихъ опредѣленій сѣры, произведенныхъ по различнымъ методамъ, какъ въ искусственныхъ растворахъ, такъ и въ мочѣ человѣка, сгруппированы въ прилагаемыхъ сравнительныхъ таблицахъ.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА

результатовъ опредѣленій сѣры по способамъ Schulz'a (I) и Konschegg'a (II) въ чистомъ водномъ растворѣ KNCS, содержащемъ 0,7250% сѣры.

‰ содержание S.		Отклоненіе отъ вычислен- наго въ ‰.		Отклоненіе отъ средняго въ ‰.	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
0,6559	0,7278	—0,0391	+0,0028	— 0,0268	+0,0041
0,6891	0,7138	—0,0359	— 0,0112	—0,0064	—0,0099
0,6223	0,7234	—0 1027	— 0,0016	—0,0604	— 0,0003
0,7067	0,7048	—0,0183	—0,0202	+0,0240	—0,0189
0,6754	0,7486	— 0,0496	+0,0236	— 0,0073	+0,0249
0,6557	—	—0 0693	—	—0,0270	—
0,6873	—	—0,0377	—	—0,0054	—
0,7184	—	— 0,0066	—	+0,0357	—
0,6875	—	— 0,0375	—	+0,0048	—
0,7289	—	— 0,0039	—	+0,0462	—

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА

результатов определений сѣры по способу Salkowsk'ago (I), Schulz'a (II) и Konschegg'a (III) въ
 чистомъ водномъ растворѣ KNCS содержащемъ 0,6393^{0/0} сѣры.

°/о содержаніе S.			Отклоненіе отъ вычисленнаго въ °/о.			Отклоненіе отъ средняго въ °/о.			Отклоненіе отъ ср. °/о сод. S, опредѣл. по Salk.		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	II	III	II
0,6347	0,5836	0,6482	-0,0046	-0,0457	+0,0089	-0,0035	-0,0266	+0,0023	-0,0553	+0,0093	
0,6402	0,5852	0,6476	+0,0009	-0,0541	+0,0083	+0,0020	-0,0250	+0,0020	-0,0537	+0,0087	
0,6391	0,6201	0,6380	-0,0002	-0,0192	-0,0013	+0,0009	+0,0099	-0,0076	-0,0188	-0,0009	
0,6363	0,6281	0,6349	-0,0030	-0,0112	-0,0044	-0,0019	+0,0179	-0,0107	-0,0108	-0,0040	
0,6394	0,6236	0,6451	+0,0001	-0,0157	+0,0058	+0,0012	+0,0134	-0,0005	-0,0153	+0,0062	
0,6359	0,6035	0,6597	-0,0034	-0,0358	+0,0204	-0,0023	-0,0067	+0,0141	0,0354	+0,0208	
0,6350	0,6273	0,6458	-0,0043	-0,0120	+0,0065	-0,0032	+0,0171	+0,0002	0,0116	+0,0069	
0,6406	—	—	+0,0013	—	—	+0,0024	—	—	—	—	
0,6410	—	—	+0,0017	—	—	+0,0028	—	—	—	—	
0,6396	—	—	+0,0003	—	—	+0,0014	—	—	—	—	

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА

результатовъ опредѣлений сѣры по способу Salkowsk'ago (I), Schulz'a (II), и Kopschegg'a (III) въ водномъ растворѣ KNCS, содержащемъ 0,6393% сѣры. — Передъ началомъ опредѣленія къ раствору KNCS прибавлялся равный объемъ раствора $\text{CO} < \text{NH}_2$, NaCl и Na_2HPO_4 .

% содержание S.			Отклоненіе отъ ввчисленнаго въ ‰			Отклоненіе отъ средняго въ ‰			Отклоненіе отъ средняго, опредѣленнаго по мет. Salkowsk.		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	II	III	III
0,6385	0,6210	0,6344	— 0,0008	— 0,0183	— 0,0049	— 0,0010	— 0,0071	— 0,0061	— 0,0179	— 0,0015	
0,6402	0,6270	0,6528	+ 0,0009	— 0,0123	+ 0,0135	+ 0,0007	— 0,0011	+ 0,0123	— 0,0119	+ 0,0139	
0,6377	0,6269	0,6292	— 0,0016	— 0,0124	— 0,0101	— 0,0018	— 0,0012	— 0,0113	— 0,0120	— 0,0097	
0,6388	0,6297	0,6430	— 0,0005	— 0,0096	+ 0,0037	— 0,0007	+ 0,0016	+ 0,0025	— 0,0092	+ 0,0041	
0,6396	0,6325	0,6357	+ 0,0003	— 0,0068	— 0,0006	+ 0,0001	+ 0,0044	— 0,0018	— 0,0064	— 0,0002	
0,6394	0,6312	0,6451	+ 0,0001	— 0,0081	+ 0,0058	— 0,0001	+ 0,0031	+ 0,0046	— 0,0077	+ 0,0062	
0,6399	—	—	+ 0,0006	—	—	+ 0,0004	—	—	—	—	
0,6406	—	—	+ 0,0013	—	—	+ 0,0011	—	—	—	—	
0,6402	—	—	+ 0,0009	—	—	+ 0,0007	—	—	—	—	
0,6407	—	—	+ 0,0014	—	—	+ 0,0012	—	—	—	—	

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА

результатовъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по методу Salkowsk'аго (I), Schulz'a (II) и Konschegg'a (III).

МОЧА	Моча содер. окис. S. %	% содержание общ. кол. S.			Отклоненіе отъ сред- няго въ %.			Отклон. отъ ср. % сол. S., опр. по Salkowsk.	
уд. вѣса.		I	II	III	I	II	III	II	III
I	0,0514	0,0713	0,0599	0,0613	+0,0010	-0,0018	-0,0010	-0,0104	-0,0090
уд. в. 10.2	0,0520	0,0698	0,0628	0,0614	-0,0005	+0,0011	-0,0009	-0,0075	-0,0089
		0,0698	0,0623	0,0643	-0,0005	+0,0006	+0,0020	-0,0080	-0,0060
II	0,0425	0,0565	0,0440	0,0462	+0,0007	-0,0029	-0,0034	-0,0118	0,0096
уд. в. 10.11	0,0418	0,0564	0,0477	0,0508	+0,0006	+0,0008	+0,0012	-0,0081	-0,0050
		0,0544	0,0490	0,0519	0,0014	+0,0021	+0,0023	-0,0068	-0,0039
III	0,0541	0,0703	0,0577	0,0613	+0,0014	-0,0014	-0,0006	-0,0112	-0,0076
уд. в. 10.20	0,0541	0,0681	0,0585	0,0622	-0,0008	-0,0006	+0,0003	-0,0104	-0,0067
		0,0682	0,0612	0,0622	-0,0007	+0,0021	+0,0003	-0,0077	-0,0067
IV	0,1101	0,1444	0,1228	0,1470	+0,0001	-0,0009	+0,0025	-0,0215	+0,0027
уд. в. 10.26	0,1103	0,1443	0,1187	0,1264	±0,0000	-0,0050	-0,0081	-0,0256	-0,0179
		0,1443	0,1297	0,1300	±0,0000	+0,0060	-0,0045	-0,0146	-0,0143
V	0,0787	0,1033	0,0882	0,0898	±0,0000	-0,0036	-0,0013	-0,0152	-0,0146
уд. в. 10.22	0,0786	0,1034	0,0920	0,0908	+0,0001	+0,0002	-0,0003	-0,0114	-0,0126
		0,1033	0,0951	0,0928	±0,0000	+0,0033	+0,0017	-0,0083	-0,0106
VI	0,0962	0,1217	0,1030	0,1159	-0,0001	-0,0018	+0,0041	-0,0188	-0,0059
уд. в. 10.25	0,0962	0,1219	0,1065	0,1113	+0,0001	+0,0017	-0,0005	-0,0153	-0,0105
		0,1217	0,1049	0,1083	-0,0001	+0,0001	-0,0035	-0,0169	-0,0135
VII	0,0761	0,0909	0,0723	0,0758	+0,0005	-0,0021	-0,0026	-0,0181	0,0146
уд. в. 10.20	0,0768	0,0918	0,0753	0,0783	+0,0014	+0,0009	-0,0001	-0,0151	-0,0121
		0,0885	0,0757	0,0810	-0,0019	+0,0013	+0,0026	-0,0147	-0,0094
VIII	0,0854	0,1050	0,0962	0,0951	-0,0001	-0,0014	-0,0014	-0,0096	-0,0107
уд. в. 10.20	0,0869	0,1060	0,0985	0,0986	+0,0002	+0,0009	+0,0021	-0,0073	-0,0072
		0,1058	0,0981	0,0958	±0,0000	+0,0005	-0,0007	-0,0077	-0,0100
IX	0,0393	0,0530	0,0475	0,0431	-0,0003	+0,0061	-0,0034	-0,0058	-0,0102
уд. в. 10.11	0,0362	0,0542	0,0385	0,0489	+0,0009	-0,0029	+0,0024	-0,0048	-0,0044
		0,0528	0,0384	0,0474	-0,0005	-0,0030	+0,0009	-0,0049	-0,0059
X	0,0780	0,1018	0,0745	0,0819	+0,0008	+0,0006	-0,0130	-0,0265	-0,0191
уд. в. 10.21	0,0790	0,1007	0,0753	0,1058	-0,0003	-0,0014	+0,0109	-0,0257	+0,0048
		0,1005	0,0718	0,0969	-0,0005	-0,0021	+0,0020	-0,0292	-0,0041

СПРАВНИТЕЛЬ

результатовъ опредѣленій общаго количества сѣры въ мочѣ по способу
sk'aro (IV), Abderhalden'a

МОЧА уд. вѣса.	Моча содер. окси S.	% содержание сѣры.						Отклоненіе	
		I	II	III	IV	V	VI	I	II
I	0,0761	0,0909	0,0723	0,0758	0,0817	0,0782	—	+0,0005	—0,0021
уд. в. 1020	0,0768	0,0919	0,0753	0,0783	0,0792	0,0827	—	+0,0014	+0,0009
—	0,0885	0,0757	0,0810	—	—	—	—	—0,0019	+0,0013
II	0,0854	0,1057	0,0962	0,0951	0,0981	0,0992	—	—0,0001	—0,0014
уд. в. 1020	0,0869	0,1060	0,0985	0,0986	0,0986	0,0978	—	+0,0002	+0,0009
—	0,1058	0,0981	0,0958	—	—	—	—	±0,0000	+0,0005
III	0,0393	0,0530	0,0475	0,0431	0,0433	0,0430	—	—0,0003	+0,0061
уд. в. 1011	0,0362	0,0540	0,0385	0,0489	0,0427	0,0407	—	+0,0009	—0,0029
—	0,0528	0,0384	0,0474	—	—	—	—	—0,0005	—0,0030
IV	0,0780	0,1018	0,0745	0,0819	0,0905	0,0934	—	+0,0008	+0,0006
уд. в. 1021	0,0790	0,1007	0,0757	0,1058	0,0898	0,0970	—	—0,0003	+0,0014
—	0,1005	0,0718	0,0969	—	—	—	—	—0,0005	—0,0021
V	0,0799	0,1019	—	—	0,0960	0,0952	0,0919	+0,0010	—
уд. в. 1022	0,0815	0,1000	—	—	0,0954	0,0977	0,0949	—0,0009	—
—	0,1008	—	—	—	—	—	0,0901	+0,0001	—
VI	0,0780	0,1230	—	—	0,0840	0,1285	0,1132	+0,0010	—
уд. в. 1025	0,0790	0,1211	—	—	0,0838	0,1299	0,1167	—0,0009	—
—	0,1218	—	—	—	—	—	0,1197	+0,0002	—
VII	—	0,0702	—	—	0,0589	0,0596	0,0630	—0,0002	—
уд. в. 1015	—	0,0704	—	—	0,0631	0,0620	0,0623	±0,0000	—
—	0,0705	—	—	—	0,0574	0,0627	0,0634	+0,0001	—
VIII	—	0,0523	—	—	0,0482	0,0469	0,0484	+0,00055	—
уд. в. 1014	—	0,0516	—	—	0,0481	0,0618	0,0437	—0,00025	—
—	0,0517	—	—	—	0,0481	0,0507	0,0398	—0,00015	—
IX	—	0,1255	—	—	0,1148	0,1187	0,1109	—0,0020	—
уд. в. 1026	—	0,1286	—	—	0,1151	0,1142	0,1095	+0,0011	—
—	0,1284	—	—	—	0,1137	0,1132	0,1112	+0,0009	—

НАЯ ТАБЛИЦА

Salkowsk'aro (I), Schulz'a (II), Konschegg'a (III), Modrakow-
и Funk'a (V) и Mohr'a (VI).

отъ средняго въ ‰.				Отклоненіе отъ средняго ‰ содерж. S., опредѣлен- наго по мѣт. Salkowsk'aro.				
III	IV	V	VI	II	III	IV	V	VI
—0,0026	±0,00125	±0,00225	—	—0,0181	—0,0146	—0,0087	—0,0122	—
—0,0001	—	—	—	—0,0151	—0,0121	—0,0112	—0,0077	—
+0,0026	—	—	—	—0,0147	—0,0094	—	—	—
—0,0014	±0,00025	±0,0007	—	—0,0096	—0,0107	—0,0077	—0,0066	—
+0,0021	—	—	—	—0,0073	—0,0072	—0,0072	—0,0080	—
—0,0007	—	—	—	—0,0077	—0,0100	—	—	—
—0,0034	±0,0003	±0,00115	—	—0,0058	—0,0102	—0,0100	—0,0103	—
+0,0024	—	—	—	—0,0043	—0,0044	—0,0106	—0,0126	—
+0,0009	—	—	—	—0,0049	—0,0059	—	—	—
—0,0130	±0,00035	±0,0018	—	—0,0265	—0,0191	—0,0105	—0,0076	—
—0,0109	—	—	—	—0,0257	+0,0039	—0,0112	—0,0040	—
+0,0020	—	—	—	—0,0292	—0,0041	—	—	—
—	±0,0003	±0,00125	—0,0004	—	—	—0,0049	—0,0057	—0,0090
—	—	—	+0,0026	—	—	—0,0055	—0,0032	—0,0060
—	—	—	—0,0022	—	—	—	—	—0,0108
—	±0,0001	±0,0007	—0,0033	—	—	—0,0380	+0,0065	—0,0088
—	—	—	+0,0002	—	—	—0,0382	+0,0079	—0,0053
—	—	—	+0,0032	—	—	—	—	—0,0041
—	—0,0009	—0,0018	+0,0001	—	—	—0,0115	—0,0108	—0,0074
—	+0,0033	+0,0006	—0,0006	—	—	—0,0073	—0,0084	—0,0081
—	—0,0024	+0,0013	+0,0005	—	—	—0,0130	—0,0077	—0,0068
—	+0,0001	—0,0062	+0,0044	—	—	—0,00365	—0,00495	—0,00345
—	±0,0000	+0,0087	—0,0003	—	—	—0,00375	+0,00995	—0,00815
—	±0,0000	—0,0024	—0,0042	—	—	—0,00375	—0,00115	—0,01205
—	+0,0003	+0,0034	+0,0004	—	—	—0,0127	—0,0088	—0,0166
—	+0,0006	—0,0011	—0,0010	—	—	—0,0124	—0,0133	—0,0180
—	—0,0008	—0,0021	+0,0007	—	—	—0,0138	—0,0143	—0,0163

ЛИТЕРАТУРА,

которой я пользовался при составлении этой работы.

- Abderhalden, E. u. Funk, C. „Die Schwefelbestimmung im Urin“ Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 58, 4 Heft. 1909 г. стр. 331.
- Albu u. Neuberg. Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels. Berlin. 1906.
- Baumann, E. „Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn“. Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. I. 1—2 Heft. 1877—78. Стр. 70.
- Блюменталь. Патологія мочи у постели больного. Петербургъ, 1904 г.
- Düring, E. „Ueber Schwefelbestimmungen in verschiedenartigen animalischen Substanzen und in Haaren von Thieren verschiedenen Alters“. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. XXII 1896. Стр. 281.
- Frerichs, G. „Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von freier und gebundener Schwefelsäure“. Archiv der Pharmazie. Bd. CCXLI 1903. Стр. 159.
- Hess. „Methode zur Bestimmung des „neutralen“ Schwefels im Harn“. Berliner klinische Wochenschrift. № 31. 1908. Стр. 1452.
- Норре-Сейлер. Физиологическая химія. Петербургъ, 1875.
- Гулевичъ, В. Анализъ мочи. Москва, 1905.
- Konschegg, A. „Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn“. Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. CXXIII 4—6 Heft. 1908. Стр. 274
- Кошляковъ, Д., Анализъ мочи. Петербургъ, 1887.
- Крюгеръ, Ф. К., Примѣненіе центробѣжной машины для количественнаго опредѣленія трудно фильтрующихся осадковъ. Оттискъ изъ протоколовъ Общества Естествоиспытателей и Врачей при Импер. Томск. Унив. за 1898—99 гг.
- Крюгеръ, Ф. К. Краткій учебникъ Медицинской Химіи. Изд. 2-е. Томскъ. 1903.
- v., Lengyel, R. „Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn mittels alkoholischer Strontiumchloridlösung“. Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. CIV, 9—12 Heft. 1904. Стр. 514.

- Modrakowski, G. „Ueber die Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumperoxyd“. Zeitschrift für physiologische Chemie. Band XXXVIII 5—6 Heft. 1903. Стр. 562.
- Mohr, P. „Ueber Schwefelbestimmung im Harn“. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. XX, 6 Heft. 1894. Стр. 556.
- Mareigne, M. „Quelques observations relatives au dosage du soufre total urinaire“. Bulletin de la Société Chimique de Paris. XI—XII tomes. 1894. Стр. 975.
- Neubauer, C. u. Vogel, J. Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Wiesbaden, 1890.
- Neumann, A. u. Meinertz, J. „Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumperoxyd“. Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. XLIII, 1—2 Heft. 1904. Стр. 36.
- Österberg, E. u. Wolf, Ch. „Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn“. Biochemische Zeitschrift. Bd. IX, 1—2 Heft, 1908. Стр. 307.
- Pringsheim, H. „Ueber den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen“. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. XLI. Jahr, № 17. 1908. Стр. 4267.
- Salkowski, E. „Ueber die Entstehung der Schwefelsäure und das Verhalten des Taurins im tierischen Organismus“. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Bd. LVIII, 3—4 Heft. 1873. Стр. 460.
- Salkowski, E. „Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure im Harn“. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. X, 4 Heft. 1886. Стр. 346.
- Schulz H. „Eine Methode zur Bestimmung des gesammten Schwefelgehalts im Harn“. Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. LVII, 1—2 Heft. 1894. Стр. 57.
- Schulz, H. „Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn“. Archiv für die gesammte Physiologie. CXXI Bd, 1—2 Heft. 1907. Стр. 114.
- Treandwell, F. Курсъ аналитической химіи. Томъ II. Переводъ Комаровскаго, Одесса, 1906.
- Weintraud, Eulenburg и Kolle. Руководство къ клиническимъ способамъ изслѣдованія. Петербургъ, 1905.
- Чернышевъ. Къ вопросу о вліяніи хлористаго аммонія (5 грм). на усвоеніе и обмѣнъ азота и количество средней сѣры въ мочѣ у здоровыхъ людей. Дисс. Петербургъ. 1893.
- Якшъ Р. Клиническая діагностика внутреннихъ болѣзней. Перев. съ нѣмецк. Петербургъ. 1897.

Vergleichende Untersuchungen über den Werth einiger Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn.

Von stud. med. A. I. Ssobkewitsch.

Einer experimentellen Prüfung wurden von mir die von *Salkowski*, *Schulz*, *Mohr*, *Konschegg*, *Modrakowski* und *Abderhalden* und *Funk* in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels unterworfen, während ich mich bei einigen anderen (*Liebig*, *Carius*) mit einer kritischen Beleuchtung derselben auf Grund der in der Literatur verzeichneten Angaben begnügte.

Bei der Beurtheilung des Werthes der einzelnen Methoden richtete ich mein Augenmerk einerseits auf die durch sie erzielbare Genauigkeit, andererseits auf die Vorzüge, die sie in Bezug auf Zeitaufwand und Bequemlichkeit der Ausführung bieten. Letztere Momente kommen namentlich bei Untersuchungen zu klinischen Zwecken sehr in Betracht.

Meine Analysen führte ich in drei Reihen aus:

- 1) Schwefelbestimmungen in reinen Lösungen von bekanntem Gehalt an Rhodankalium und folglich auch an Schwefel.
- 2) in ebensolchen Lösungen mit Zusatz von Harnstoff, Kochsalz und phosphorsaurem Natrium und.
- 3) im Harn.

Nachdem ich mich von der Genauigkeit der Methode von *Salkowski*—der wahrscheinliche Fehler, berechnet aus zehn Analysen, betrug für reine Rhodankaliumlösungen $\pm 0,00243\%$, für Rhodankaliumlösungen mit Zusatz oben genannten Verbindungen nur $\pm 0,001\%$ —überzeugt hatte, benutzte ich zur Bewerthung der übrigen von mir geprüften Verfahren die nach *Salkowski* gewonnenen Resultate der Gesamtschwefelbestimmung im gleichen Harn. Die Hauptergebnisse meiner Untersuchungen sind in nebenstehender Tabelle wiedergegeben.

% S—Gehalt im Harn.						Abweichung von Salkowski.				
I	II	III	IV	V	VI	II	III	IV	V	VI
0,0909	0,0723	0,0758	0,0817	0,0782	—	—0,0181	—0,0146	—0,0057	—0,0122	—
0,0919	0,0753	0,0783	0,0792	0,0827	—	—0,0151	—0,0121	—0,0112	—0,0077	—
0,0885	0,0757	0,0810	—	—	—	—0,0147	—0,0094	—	—	—
0,1057	0,0962	0,0951	0,0981	0,0992	—	0,0096	—0,0107	—0,0077	—0,0066	—
0,1060	0,0985	0,0986	0,0986	0,0978	—	—0,0073	—0,0072	—0,0072	—0,0080	—
0,1058	0,0981	0,0958	—	—	—	—0,0077	—0,0100	—	—	—
0,0530	0,0475	0,0431	0,0433	0,0430	—	—0,0058	—0,0102	—0,0100	—0,0103	—
0,0540	0,0385	0,0489	0,0427	0,0407	—	—0,0048	—0,0044	—0,0106	—0,0126	—
0,0528	0,0384	0,0474	—	—	—	—0,0049	—0,0059	—	—	—
0,1018	0,0745	0,0819	0,0905	0,0934	—	—0,0265	—0,0191	—0,0105	—0,0076	—
0,1007	0,0757	0,1058	0,0898	0,0970	—	—0,0257	+0,0039	—0,0112	—0,0040	—
0,1005	0,0718	0,0969	—	—	—	—0,0292	—0,0041	—	—	—
0,1019	—	—	0,0960	0,0952	0,0919	—	—	—0,0049	—0,0057	—0,0090
0,1000	—	—	0,0954	0,0977	0,0949	—	—	—0,0055	—0,0032	—0,0060
0,1008	—	—	—	—	0,0901	—	—	—	—	—0,0108
0,1230	—	—	0,0840	0,1285	0,1132	—	—	—0,0380	+0,0065	—0,0088
0,1211	—	—	0,0838	0,1299	0,1167	—	—	—0,0382	+0,0079	—0,0053
0,1218	—	—	—	—	0,1197	—	—	—	—	—0,0041
0,0702	—	—	0,0589	0,0596	0,0630	—	—	—0,0115	—0,0108	—0,0074
0,0704	—	—	0,0631	0,0620	0,0623	—	—	—0,0073	—0,0084	—0,0081
0,0705	—	—	0,0574	0,0627	0,0634	—	—	—0,0130	—0,0077	—0,0068
0,0523	—	—	0,0482	0,0469	0,0484	—	—	—0,00365	—0,00495	—0,00345
0,0516	—	—	0,0481	0,0618	0,0437	—	—	—0,00375	+0,00995	—0,00815
0,0517	—	—	0,0481	0,0507	0,0398	—	—	—0,00375	—0,00115	—0,01205
0,1255	—	—	0,1148	0,1187	0,1109	—	—	—0,0127	—0,0088	—0,0066
0,1286	—	—	0,1151	0,1142	0,1095	—	—	—0,0124	—0,0133	—0,0180
0,1284	—	—	0,1137	0,1132	0,1112	—	—	—0,0138	—0,0143	—0,0163

Zur Erläuterung derselben sei bemerkt, dass die sub I angegebenen Zahlen nach *Salkowski*, sub II nach *Schulz*, sub III nach *Konschegg*, sub IV nach *Modrakowski*, sub V nach *Abderhalden* und *Funk* und, endlich, sub VI nach *Mohr* gewonnen sind. Im Uebrigen ist die Tabelle wohl ohne weitere Kommentare verständlich.

Meine Untersuchungen gestatten folgende Schlüsse:

1) *Als genaueste Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn ist die von Salkowski angegebene zu nennen. Sie hat aber den Nachtheil relativ kompliziert und zeitraubend zu sein. Dasselbe gilt offenbar auch für die Methode von Liebig.*

2) *Die Methode von Schulz besteht durch ihre Einfachheit, ist jedoch von allen von mir geprüften Methoden die am wenigsten genaue—sie gibt bedeutend zu niedrige Werthe.*

3) *Die Methode von Konschegg ist eine Modifikation der vorhergehenden. In der Ausführung ist sie ebenso einfach, gibt aber genauere Resultate, die jedoch auch ein wenig hinter den nach Salkowski gefundenen zurückbleiben.*

4) *In Bezug auf Genauigkeit nimmt die Methode von Mohr die Mitte zwischen der von Salkowski und der von Konschegg ein, ist jedoch viel zeitraubender und komplizierter, als letztere. Dasselbe muss auch von den Methoden von Modrakowski und Abderhalden und Funk gesagt werden.*

Nach Meinen Erfahrungen würde ich in allen Fällen, in denen es sich um möglichste Genauigkeit handelt, die Methode von Salkowski empfehlen, zu klinischen Zwecken jedoch, wo nicht absolute Genauigkeit verlangt wird, würde die von Konschegg modifizierte Schulz'sche Methode, als sehr einfache, wenig zeitraubende und relativ gute Resultate liefernde, in erster Linie in Betracht kommen.

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр.
И. Л. Вакуленко, О содержаніи роданистаго калия въ слюнѣ дѣтей	259
А. И. Собкевичъ, Сравнительная оцѣнка нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія общаго количества сѣры въ мочѣ	270

INHALT.

I. Wakulenko, Ueber den Rhodankaliumgehalt im Speichel von Kindern	269
A. Ssobkewitsch, Vergleichende Untersuchungen über den Werth einiger Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn.	271

„Труды медико-химической лабораторіи Императорскаго Томскаго Университета“ издаются въ неопредѣленные сроки выпусками въ 5—6 листовъ каждый, причемъ четыре выпуска составляютъ томъ.

Подписная цѣна за томъ 2 рубля съ пересылкой.

Съ требованіями просить обращаться къ редактору проф. Ф. К. Крюгеру—Томскъ, Университетъ.

Die „Arbeiten des medicinisch-chemischen Laboratoriums der Kaiserlichen Universität zu Tomsk“ erscheinen in zwanglosen Heften im Umfange von 5—6 Bogen. Vier Hefte bilden einen Band im Preise von M. 5.

Bestellungen sind an den Herausgeber Prof. Dr. Friedrich Krüger, Tomsk, Universität, zu richten.

