

Cochenilletinktur.

6 g gepulverte gute Cochenille wird mit 500 ccm eines Gemenges von 300 ccm destillierten Wassers und 200 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert und sodann filtriert.

Nicht zu verwenden bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisen- und Thonerdesalzen.

Wird mit Säuren gelbrot, mit Alkalien violett-karminrot.

II. Teil. Die normalen und abnormen Harnbestandteile und deren Nachweis.

A. Die anorganischen Bestandteile des Harns.

1. Natrium und Kalium. Na und K.

Von diesen beiden Basen erscheint im normalen Harne das Natrium stets in etwas grösserer Menge, als das Kalium, besonders bei eiweissarmer Nahrung, so dass im normalen Harne das Verhältnis von Na:K sich etwa wie 5:3 stellt. Ein Erwachsener scheidet in 24 Stunden im Durchschnitt 4—6 g Natriumoxyd und 2—3 g Kaliumoxyd aus. Während das Natrium zum grössten Teile in Form von Chlornatrium vorhanden ist, so dass bei der gewöhnlichen Prüfung mit der Chlorbestimmung eine annähernde Natriumbestimmung ausgeführt ist, ist das Kalium in Verbindung mit der Phosphorsäure als phosphorsaures Kali zugegen; ein nur kleiner Teil wird als Chlorkalium ausgeschieden.

In pathologischen Fällen wird von Fiebernden mehr Kali wie Natron, von Rekonvaleszenten mehr Natron wie Kali ausgeschieden. Durch Medikamente kann durch Kaliumsalze die Kaliausscheidung, durch Natronsalze die Abscheidung von Natron gesteigert werden, im Falle diese abführend wirken. Im Hunger sinkt die Alkaliausscheidung und wird mehr Kali wie Natron im Harne entleert, da die Kochsalzzufuhr fehlt.

Qualitativer Nachweis.

Natrium.

In der Asche durch die Flammenreaktion (gelb).

Kalium.

1. Man verdunstet 100—200 ccm Harn auf ca. 10—15 ccm und versetzt das Filtrat mit einer konz. Weinsäurelösung im Überschuss; beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystalle von saurem weinsaurem Kali ab.
2. Kaliumsalze färben die Flamme violett, welche Farbe durch Natronsalze verdeckt und erst sichtbar wird, wenn man die gefärbte Flamme durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, das die gelben Strahlen des Natriums nicht durchlässt.

Quantitative Bestimmung.

Von den vielen empfohlenen Methoden geben nur die im nachstehenden mitgeteilten genaue Resultate; nach diesen werden die Alkalien nach Abscheidung aller anderen Substanzen in Chloride verwandelt, diese gewogen und das Kali als Kaliumplatinchlorid bestimmt; nach Abzug des aus diesem berechneten Chlorkaliums von der Summe der Gesamtchloride erhält man die Menge des Chlornatriums; ferner kann man nach der indirekten Methode den Chlorgehalt der Gesamtchloride ermitteln und aus diesem und dem Gewichte der Chloride die Menge des Kali und Natron berechnen.

Ausführung.

1. Man dampft nach Lehmann,¹⁾ je nach Konzentration 20—100 ccm Harn in einer Platinschale unter Zusatz von 3—4 g Ammonsulfat zur Trockne ein und verascht den Rückstand. Wird die Asche nicht ganz weiss, so raucht man dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure ab und glüht. Die Asche wird in heisser, verdünnter Salzsäure aufgelöst, filtriert, ausgewaschen und die heisse Lösung mit Chlorbarium solange versetzt, als ein Niederschlag entsteht; dann wird bis zur stark alkalischen Reaktion Barytwasser hinzugefügt, filtriert und ausgewaschen. Aus dem Filtrate wird durch Ammoniak und kohlen-saures Ammon der vorhandene Baryt ausgefällt, wieder filtriert und ausgewaschen, das gesammelte Filtrat zur Trockne verdunstet und zur Entfernung der Ammonsalze schwach geglüht. Der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, allenfalls ungelöst Bleibendes abfiltriert, das Filter gut ausgewaschen und das zur Trockne eingedampfte Filtrat schwach geglüht und gewogen. Diesen Rückstand — Gesamtchloride des Ka-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 8. 508.

liums und Natriums — löst man in wenig Wasser und giebt soviel Platinchloridlösung hinzu, bis ein kleiner Überschuss vorhanden ist. Man konzentriert dann die Flüssigkeit ziemlich stark auf dem Wasserbade, giebt absoluten Alkohol und Äther hinzu, lässt einige Zeit stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen 3 Stunden in einem Wägegöläschen getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit Alkohol aus, trocknet bei 100—110° 3 Stunden lang und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator; aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid berechnet man die entsprechende Menge Chlorkalium. 100 Teile K_2PtCl_6 enthalten 30,771 KCl. Das gefundene Chlorkalium zieht man von der Gesamtmenge der Chloralkalien ab, der Rest ist Chlornatrium.

$$KCl \times 0,6317 = K_2O.$$

$$NaCl \times 0,5302 = Na_2O.$$

2. Nach der indirekten Methode zur Bestimmung von Kali und Natron geht man von den geglühten Chloriden aus (Gesamtchloride). Man löst die Salzmasse in Wasser und füllt in einem Messkolben zu 100—200 ccm auf. Hiervon pipettiert man 10 ccm ab und titriert nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung (S. 44), bis eine rötliche Färbung (Bildung von Silberchromat) eintritt (Methode von Mohr). (S. 46.)

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Silberlösung} = 0,00355 \text{ Cl.}$$

Oder man bestimmt, das Chlor in der Lösung der Chloride gewichtsanalytisch, indem man die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt und dann mit einer klaren mit Salpetersäure stark angesäuerten Silberlösung fällt. Man giesst nach einigem Stehen — bis sich die Flüssigkeit geklärt hat — diese erst für sich durch ein Filter, wäscht den Rückstand mehrere Male durch Dekantieren gut aus und bringt zuletzt diesen auf das Filter. Man trocknet Filter mit Niederschlag, bringt den Inhalt möglichst vom Filter weg in einen gewogenen Porzellantiegel, verascht dann das Filter, befeuchtet Tiegelinhalt (Chlorsilber und Filterasche) mit Königswasser, trocknet und erhitzt endlich das Chlorsilber, bis es geschmolzen ist. Nach dem Erkalten des Tiegels im Exsikkator wird gewogen

$$100 \text{ Teile Chlorsilber} = 24,729 \text{ Cl.}$$

Berechnung von Kalium und Natrium:

$$\text{KCl} = 4,63489 \cdot \text{S} - 7,64707 \cdot \text{Cl.}$$

S = Summa der Chloride.

Cl = Menge des gefundenen Chlors.

NaCl findet man durch Differenz.

Wahl der Methode.

Sind sämtlich brauchbar und zu empfehlen.

2. Ammonium. Ammoniak. NH_3 .

Im normalen Menschenharn ist immer Ammoniak enthalten (0,6—0,8 g in der 24stündigen Harnmenge), das durch Nahrungsmittel und Getränke, sowie Einatmen ammoniakhaltiger Luft dem Körper zugeführt wird. Durch den Genuss von Rettigen kann die ausgeschiedene Ammoniakmenge gesteigert werden, ebenso durch Einatmen einer mit Tabaksrauch erfüllten Luft; auch Ammonsalze enthaltende Arzneien werden im Urin ausgeschieden.

Eine weitere Quelle des Ammoniaks liegt in dem Eiweisszerfall innerhalb des Organismus. Zufuhr von Säuren erhöht die Ausscheidung, Alkalien setzen diese herab.

In pathologischen Verhältnissen findet bei akuten fieberhaften Krankheiten, bei Infektionskrankheiten (Typhus), bei Diabetes mellitus Vermehrung des Ammoniaks statt.

Qualitativer Nachweis.

Versetzt man eine Ammonsalze enthaltende Lösung mit Kalkmilch, so wird Ammonium aus seinen Verbindungen ausgeschieden und kann an folgenden Reaktionen und Eigenschaften erkannt werden. Man versetzt in einem Becherglas Harn mit Kalkmilch oder Kalilauge und bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas, an dessen unterer Seite sich ein feuchtes Curcumapapier befindet (Braunfärbung desselben — Ammoniak); beim Darüberhalten eines in verdünnte Salzsäure getauchten Glasstabes über das Becherglas entwickeln sich am Glasstabe Nebel (Chlorammonium).

Quantitative Bestimmung.

1. Nach Schloesing-Neubauer¹⁾ werden 25 ccm frischen filtrierten Harnes in einer flachen Krystallisierschale mit 10 ccm Kalkmilch versetzt, auf die Schale ein Glasdreieck gelegt und

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 64. 177.

auf dieses eine zweite mit 10 ccm Normal- ($\frac{1}{10}$ -Normal genügt auch) Schwefelsäure gefüllte Schale gestellt. Das Ganze stellt man auf eine mattgeschliffene Glasplatte, bedeckt mit einer gut schliessenden Glasglocke und titriert nach 3- bis 4tägigem Stehen die Schwefelsäure, die alles Ammoniak absorbiert hat, mit $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{10}$ -Normalkali unter Umrühren mit einem Glasstabe und unter Verwendung von Lackmus- oder Cochenilletinktur zurück.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Schwefelsäure} = 0,0017 \text{ NH}_3.$$

Beurteilung.

Bei eiweisshaltigen und konzentrierten Harnen braucht es öfters längere Zeit, bis alles Ammoniak aus dem Harn entwichen ist; man wechselt deshalb die Schwefelsäure gegen eine andere, um sicher zu sein, den Versuch nicht zu früh abubrechen. Die Methode giebt sonst ganz gute brauchbare Resultate und zeichnet sich durch ihre Einfachheit aus.

2. Wurster¹⁾ destilliert das durch Barytwasser freigemachte Ammoniak im Vakuum ab und leitet dasselbe in eine Lösung von $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure, in der das Ammoniak, wie eben angegeben, bestimmt wird. Der Versuch ist nach $\frac{1}{4}$ Stunde beendigt. Man evakuiert mit einer gut gehenden Wasserluftpumpe.

3. Schmiedeberg²⁾ fällt aus Harn (20 ccm) mit Platinchloridlösung und dem 5—6fachen Volumen eines Gemisches aus 2 Vol. absoluten Alkohol und 1 Vol. Äther das Ammoniak und das Kali aus. Der nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Äther-Alkohol ausgewaschen. Samt Filter wird der getrocknete Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit circa 30 ccm Wasser übergossen, einige Tropfen Salzsäure, einige Stückchen Zink hinzugegeben und in mässiger Wärme reduziert. Man filtriert die farblose Flüssigkeit vom abgeschiedenen Platin in einen Destillierkolben (siehe Kjeldahl'sche Bestimmung), wäscht das Filter gut aus, giebt einige Gramme Magnesia usta dazu, schüttelt gut durch, verbindet den Kolben mit dem Destillierapparat und fängt das Destillat in einem gemessenen Volumen $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure (25—50 ccm) auf. Der Überschuss an Säure wird mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge zurücktitriert und, wie schon ausgeführt, berechnet.

¹⁾ Centrbl. Physiol. 1887. 485.

²⁾ Archiv exp. Pathol. 7. 166.

Beurteilung.

Die Resultate sollen mit denen nach Schloesing-Neubauer übereinstimmen; andererseits wird behauptet, dass auch andere stickstoffhaltige Substanzen durch Platinchlorid gefällt werden, die bei der Reduktion Ammoniak geben.

Wahl der Methode.

Das Schloesing'sche Verfahren giebt genaue Resultate, die Methode ist einfach, doch etwas zeitraubend; das Wurster'sche Verfahren ist bald erledigt; man wird, wenn das Resultat bald gewünscht wird, die letztere Methode, im anderen Falle die erstere wählen.

3. Calcium und Magnesium. Ca, Mg.

Die alkalischen Erden sind im Harn hauptsächlich an Phosphorsäure, nur geringe Mengen sind an Schwefelsäure, Oxalsäure, Kohlensäure gebunden. Die phosphorsauren Salze werden im Harn durch die saure Reaktion des Harnes und die Temperatur, sowie die übrigen Harnbestandteile in Lösung gehalten; beim Alkalischerwerden oder nach Zusatz von Alkali scheidet sich der grösste Teil der Erden in Form von phosphorsauerm Kalk, phosphorsaurer Magnesia, als oxalsaurer Kalk ab. Erfolgt diese Abscheidung innerhalb der Harnwege, so führt dieses zur Bildung der Harnkonkremente, Harnsteine.

Die in 24 Stunden ausgeschiedene Gesamtmenge der Erdphosphate beträgt ca. 1,2 g, die des phosphorsauren Kalkes allein 0,31—0,37, die der phosphorsauren Magnesia im Durchschnitt 0,64.

Die Grösse der Kalk- und Magnesiaausscheidung hängt vom Körpergewicht, vom Kalkgehalte der Nahrung und der Verdauungskraft des Darmes ab. Vermehrte Ausscheidung der Kalksalze ist beobachtet bei Phthise, bei Diabetes mellitus, bei Nierenkrankheiten, verminderte bei Fieber, Schwangerschaft.

Über Magnesiaausscheidung im Harn ist wenig bekannt.

Qualitativer Nachweis.

Man löst den durch Zusatz von Ammoniak zum Harn erhaltenen Niederschlag (phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia) in Essigsäure, setzt etwas Chlorammonium und dann eine Lösung von oxalsauerm Ammon hinzu; es wird oxalsaurer Kalk ausgefällt; im Filtrat wird die Magnesia nachgewiesen durch Zusatz

von Ammoniak, wodurch wieder phosphorsaure Ammoniakmagnesia ausgeschieden wird.

1. Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung.

a) Des Kalkes.

100—200 ccm des filtrierten Harnes giebt man in ein Becherglas, versetzt mit Ammoniak und löst den hierdurch ausgeschiedenen Niederschlag wieder in wenig Essigsäure; nun giebt man oxalsaures Ammon hinzu und filtriert den nach 10—12stündigem Stehen an einem warmen Platze abgesetzten Niederschlag von oxalsaurem Kalk ab, indem man den Rückstand erst mit warmem Wasser durch Dekantieren auswäscht und dann aufs Filter bringt. Das Filtrat dient zur Magnesiabestimmung. Das getrocknete Filter mit Niederschlag wird im Platintiegel verascht, der Platintiegel dann auf dem Gebläse $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Rückstand = Calciumoxyd, CaO .

1 g $\text{CaO} = 1,845 \text{ g } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

b) Der Magnesia.

Zum Filtrat von der Kalkbestimmung giebt man circa $\frac{1}{3}$ Volumen 10 % Ammoniak, lässt 12 Stunden stehen und sammelt die nach dieser Zeit abgeschiedene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia auf einem Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser ($\frac{2}{3}$ Wasser, $\frac{1}{3}$ 10 % Ammoniak) aus und trocknet. Vom getrockneten Filter entfernt man den Niederschlag, bringt ihn in einen Platintiegel, verascht das Filter in der Platinspirale, bringt die Filterasche zum Niederschlag und glüht über einer gewöhnlichen Flamme, zuletzt einige Minuten auf dem Gebläse. Der Platintiegel mit Inhalt wird nach dem Erkalten gewogen; der Inhalt ist pyrophosphorsaure Magnesia ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

100 Teile $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 36,024 \text{ MgO}$.

Stark eiweisshaltiger Harn muss vorher verascht werden. Man nimmt die Asche mit heisser Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Ammoniak und nimmt in der Lösung die Bestimmung des Kalks und der Magnesia, wie angegeben, vor.

2. Bestimmung des Kalkes und der Magnesia auf maassanalytischem, titrimetrischem Wege.

Der Kalk wird, wie angegeben, ausgefällt und geglüht. Den Tiegelinhalt — CaO — (oder wenn er nur über der Flamme geglüht wurde $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$) bringt man in ein Becher-

glas, spritzt den Tiegel aus und giebt nun 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure zu. Man lässt stehen oder erwärmt höchstens sehr schwach (da Salzsäure etwas flüchtig ist), bis die Kohlensäure entfernt und bis Lösung erfolgt ist; man titriert dann unter Zusatz von Phenolphthalein oder Lackmus als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge den Überschuss an Säure zurück. Die verbrauchten Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge werden von den zugegebenen 20 ccm Säure abgezogen und der Rest auf Kalk (CaO) berechnet.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Säure} = 0,0028 \text{ g CaO} = 0,005136 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2.$$

Die Magnesia wird, wie bei der quantitativen Bestimmung ausgeführt, gefällt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Der mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in ein Becherglas gespritzt, in Essigsäure gelöst und in der Flüssigkeit die Phosphorsäure nach der S. 59 angegebenen Methode bestimmt.

$$\text{Gefundene Phosphorsäure} \times 0,566 = \text{MgO.}$$

$$\text{„ „ „} \times 1,569 = \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7.$$

Man kann den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniakmagnesia auch mit $\frac{1}{10}$ -Säure titrieren; zu diesem Zwecke muss aber aus dem Niederschlag das vom Auswaschen mit verdünntem Ammoniak noch vorhandene Ammoniak entfernt werden, was man durch Übergießen des Niederschlages mit Alkohol erreicht. Man giebt dann den Niederschlag in ein Becherglas, suspendiert in Wasser, fügt Cochenilletinktur hinzu und titriert mit der $\frac{1}{10}$ -Säure oder Normalsäure, bis die violettrote Farbe in gelbrot umschlägt.

$$1 \text{ ccm Normalsäure} = 0,01995 \text{ MgO.}$$

Wahl der Methode.

Wenn nicht eine Wage fehlt zum Abwiegen der Platintiegel, dann wird man sich der quantitativen Bestimmung, die sehr schnell erledigt ist, bedienen.

4. Eisen. Fe.

Der Eisengehalt ist im normalen Harn ein geringer und schwankt in der 24 stündigen Harnmenge von 0,005—0,015 g. Im allgemeinen ist der Nachtharn reicher an Eisen als der Tagesharn. In an Eiweiss reichem Harne, bei Diabetes mellitus und perniziöser Anämie wurde eine Steigerung der Eisenausscheidung beobachtet. Bei Einnehmen von Eisen-

präparaten kann der Gehalt des Harns an Eisen mehr oder weniger ansteigen, je nachdem die Eisenpräparate mehr oder weniger resorbiert werden; für die Beurteilung der Resorption von Eisenpräparaten wäre demnach die Eisenbestimmung im Harn von Wert.

Qualitativer Nachweis.

1. Man löst die Asche in eisenfreier Salzsäure und prüft einen Teil der Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und nach dem Kochen mit Rhodankalium — blutrote Färbung;
2. den anderen Teil versetzt man nach dem Kochen mit Salpetersäure mit Ferrocyankalium — Entstehung einer Blaufärbung bei Anwesenheit von Eisen und Abscheidung eines blauen Niederschlages (Berlinerblau) nach einiger Zeit.

Quantitative Bestimmung.

Man bestimmt das Eisen am sichersten und einfachsten titrimetrisch oder quantitativ nach A. Jolles in der Harnasche.

1. Titrimetrisch. 200—500 ccm Harn werden in einer Platin- oder Porzellanschale eingedampft, im Luftbade bei ca. 180° noch getrocknet und dann mit kleiner Flamme verascht, bis die organischen Stoffe möglichst verkohlt sind. Man zieht die gut zerriebene Kohle mit kochendem Wasser aus und filtriert durch ein kleines quantitativem Zwecken dienendes Filter. Nach dem Auswaschen wird das Filter mit Rückstand in die Platinschale gegeben, dieser getrocknet und von neuem verascht. Zur Asche giebt man das Filtrat, dampft zur Trockne ein und glüht den Rückstand nochmals, bis eine weisse Asche erhalten ist.

Die Asche wird mit einigen Kubikcentimetern einer Mischung von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung spült man in ein mit einem Bunsen'schen Ventil versehenes Kölbchen (Fig. 16), giebt einige Körnchen chemisch reines eisenfreies Zink hinzu und erwärmt.

Unter Wasserstoffentwicklung findet Reduktion statt; die farblos gewordene Lösung giesst man



Fig. 16.

in ein grosses, heisses Wasser enthaltendes Becherglas, spült das Kölbchen mit heissem Wasser aus und titriert nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure (Überschuss) mit der Kaliumpermanganatlösung (1:1000) bis zur bleibenden Rosafärbung (S. 41).

Nach A. Jolles¹⁾ dampft man 500 ccm Harn auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale (Platinschalen werden beim Veraschen stark angegriffen) ein und trocknet die Schale mit Inhalt in einem Luftbad bei 180° C., bis die Masse gänzlich aufhört sich aufzublähen. Beginnt die Masse zu trocknen, dann befeuchtet man sie mit absolutem Alkohol und bringt letzteren zur Entflammung, wodurch die Veraschung wesentlich beschleunigt wird. Nunmehr wird der Rückstand direkt über der Bunsenflamme zuerst mit kleinerer, dann mit voller Flamme erhitzt und zwar solange, als noch Dämpfe aufsteigen; hierauf lässt man die Schale erkalten, zerreibt die schwarzgraue Masse mittels eines Porzellanpistills in der Schale vorsichtig zu einer möglichst feinen Masse und bringt das Pulver mittels eines Pinsels in einen Glühtiegel von Porzellan. Um die letzten Reste der Aschenkruste aus der Schale herauszubringen, wird das Erhitzen der Porzellanschale und das nachherige Pulverisieren mit dem Pistill noch ein- bis zweimal wiederholt. Das Hineinbringen der pulverisierten Aschenteile in den Tiegel muss möglichst schnell vor sich gehen, da die Aschenkrusten sehr hygroskopisch sind. Die letzten festgebrannten Reste der Aschenkruste werden mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, dann mit heissem destilliertem Wasser gespült und mit Hilfe eines mit einem Stück Kautschukschlauch überzogenen Glasstabes mechanisch zerrieben und in den Tiegel gespült.

Die in den Tiegel gebrachte feuchte Aschenmasse wird zuerst auf dem Wasserbade zur Trockene, dann im Luftbade und zuletzt über voller Bunsenflamme erhitzt, bis die Asche vollkommen trocken ist; den Tiegel bringt man in den Muffelofen und glüht den Tiegelinhalt mehrere Stunden hindurch, nach welcher Zeit die Asche völlig weiss gebrannt erscheint.

Die weisse Harnasche wird nun mit siedendem Wasser so lange extrahiert, bis das wässrige Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr zeigt. Hierbei wird eine bedeutende

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1897. 36. 149.

Menge von Harnsalzen, darunter auch die bei der Titration mit Kaliumpermanganat störend wirkenden Chloride, entfernt. Der Filtrerrückstand samt Filter wird in einen Platintiegel oder Platinschale gebracht, verascht und der Rückstand mit wasserfreiem saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen; man lässt den Tiegel oder Schale erkalten, bringt diese in ein Gefäß (Becherglas) mit heissem Wasser, um die Lösung der Masse zu erzielen, nimmt dann Tiegel oder Schale heraus, spült ab und giebt die Lösung in das mit dem Bunsen'schen Ventil versehene Kölbchen. Nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und 2 g chemisch reinem Zink wird der Kolben mit dem Ventil verschlossen, auf dem Wasserbade bis zum Lösen des Zinks erwärmt und dann mit Kaliumpermanganat, wie bei der Titerstellung angegeben, titriert.

Da nach Versuchen von A. Jolles das chemisch reinste Zink Spuren Eisen enthält, und diese Spuren im Harn, wo es sich um relativ minimale Eisenmengen handelt, eine Rolle spielen, so bringt man den vorher ermittelten Eisengehalt des Zinks von dem gefundenen in Abzug. Man stellt in einer bestimmten Menge des Zinks den Eisengehalt (durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure im Bunsen'schen Ventilkölbchen und Titrieren der Lösung mit Permanganat) fest und verwendet zur Reduktion der Harnaschelösung bestimmte Mengen (2 g) Zink; den dieser Zinkmenge entsprechenden Eisengehalt bringt man, wie erwähnt, von dem gefundenen Eisengehalt in Abzug.

Titerstellung einer Kaliumpermanganatlösung.

Die Kaliumpermanganatlösung muss vorher mit metallischem Eisen eingestellt werden.

0,03—0,05 g feinsten, nicht rostigen, eventuell erst noch mit Glaspapier abgeriebenen Klavierdraht wird in dem Bunsen'schen Ventilkölbchen in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird in ein mindestens 1000 ccm fassendes Becherglas gegeben, das Kölbchen mit warmem Wasser ausgespült, mit kochend heissem, durch längeres Sieden vollkommen luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure im grossen Überschusse versetzt und dann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette von der Permanganatlösung (1 : 1000 ccm Wasser) bis zur bleibenden Rosafärbung zugegeben. Die angewandte Menge Eisen dividiert durch die verbrauchten Kubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung ergibt die Menge Eisen, der 1 ccm Permanganatlösung entspricht.

Die für das im Harn vorhandene Eisen verbrauchten Kubikcentimeter Permanganatlösung werden mit dem Titer dieser Lösung multipliziert.

Beispiel.

0,05 Klavierdraht erforderten 28,25 ccm Permanganat;
1 ccm der Lösung = 0,0017 g Fe.

Für den Versuch sind verbraucht 5 ccm Permanganat;

diese entsprächen 0,0085 g Eisen; in Abzug zu bringen wäre noch der für die 2 g Zink allein (S. 41) ermittelte Eisengehalt.

2. Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens.

Prinzip.

Das Eisen wird aus salzsaurer Lösung durch eine konzentrierte Nitroso- β -Naphtollösung in 50—52% Essigsäure als Ferrinitrosonaphtol $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO.O} \rightarrow \text{Fe}$ abgeschieden. (G. v. Knorre.¹⁾

A. Jolles²⁾ wendet diese Bestimmung für die Harnanalyse an.

Erforderliche Lösungen.

1. Nitroso- β -Naphtol.

1,2 g Nitroso- β -Naphtol krystallisiert (das nicht krystallisierte grüne Pulver ist unbrauchbar), werden in 100 ccm 50% Essigsäure unter Erwärmen auf ca. 90° C. gelöst. Von einem eventuell auftretenden minimalen Rückstande wird abfiltriert.

2. Essigsäure.

250 ccm des reinen Eisessigs werden mit 150 ccm destilliertem Wasser vermischt. Die erhaltene Lösung hat ein spez. Gew. von 1,0631.

Ausführung.

Die vollkommen weisse Harnasche wird mit Wasser extrahiert und das darin Unlösliche in wenig konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst; das Eisen geht vollständig in Lösung. Der eventuell nochmals filtrierten Lösung wird dann in der Kälte das Nitroso- β -Naphtol so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bei Veraschung von 500 ccm Harn, welche ca. 2—5 mg Eisen enthalten, sind 5—10 ccm Reagens erforderlich. Nach erfolgter Fällung rührt man mit einem Glasstabe um, lässt 5 Minuten absitzen, bringt den Niederschlag auf ein mit 50% Essigsäure befeuchtetes Filter, wäscht mit 50% Essigsäure noch aus und verascht den getrockneten Niederschlag mit Filter im Platin- oder Porzellantiegel. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Eisenoxyd gewogen.

Gefundenes $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7 = \text{Fe}$.

5. Salzsäure. Chlornatrium. HCl, NaCl.

Die bei weitem grösste Menge der im Harne ausgeschiedenen Salzsäure ist an Natrium gebunden, weshalb man auch allgemein von einem Kochsalz- oder Chlornatriumgehalte des

¹⁾ Berl. Berichte 20. 283.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1897. 36. 149; Pharm. Post 1897. 30. 59.

Harns spricht. Ein nur kleiner Teil des Chlors wird als Chlorkalium abgeschieden.

Nach A. Berlioz und E. Lepinois¹⁾ ist Chlor auch in Form von organischen Chlorverbindungen vorhanden und zwar in wechselnden Mengen von 10—40% des Gesamtchlors.

Unter normalen Verhältnissen ist die Ausscheidung des Kochsalzes abhängig von der mit den Speisen eingeführten Menge; so ist auch die Ausscheidung der Chloride am stärksten nach Mahlzeiten, am geringsten in der Nacht; sie wird vermehrt durch körperliche Bewegung, vermindert durch Ruhe.

Die vom gesunden Menschen abgeschiedene Kochsalzmenge beträgt zwischen 10—15 g.

In pathologischen Verhältnissen wird eine Verminderung — und zwar zum Teil eine sehr beträchtliche — der Ausscheidung der Chloride herbeigeführt bei allen akuten fieberhaften Krankheiten durch Zerstörung von Organeiwiss und Überführung in cirkulierendes Eiweiss, das einen Teil des im Blutplasma cirkulierenden Kochsalzes in Anspruch nimmt; das Blut bewahrt sich aber einen möglichst gleichmässigen Kochsalzgehalt und scheidet erst Kochsalz aus, wenn es selbst die genügende Menge besitzt. Die Thatsache, dass bei allen akuten fieberhaften Krankheiten die Ausscheidung der Chloride ganz bedeutend abnimmt, ja die Chloride zum Teil ganz verschwinden, ist besonders für die klinische Diagnostik von Wert und ist somit auch die quantitative Bestimmung wohl häufiger geboten.

Weiter ist eine Verminderung vorhanden bei den mit Albuminurie einhergehenden Nierenerkrankungen und bei der Entstehung seröser Transsudate in der Körperhöhle, weil hier Kochsalz im Blut, in den Geweben und im Transsudate zurückgehalten wird.

Bei chronischen Krankheiten ist die quantitative Bestimmung des Chlornatriums aus dem Grunde wichtig, weil sie Aufschluss über die Verdauungskräfte des Kranken giebt.

Qualitativer Nachweis.

Wird in einem Reagensglase ein mit Salpetersäure an-

gesäuerter Harn mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein flockiger Niederschlag von Chlorsilber aus.

Eiweisshaltiger Harn ist vorher von dem Eiweiss zu befreien.

Quantitative Bestimmung des Chlors.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann im Harne nicht direkt durch Ausfällen mit Silbernitratlösung, sei es auf gewichtsanalytischem oder auf titrimetrischem Wege, vorgenommen werden, weil der Harn mehr oder weniger andere Stoffe enthält, welche durch Silbernitrat gefällt werden.

Die schnelle Bestimmung des Chlors im Harne direkt wird nach der von Arnold¹⁾ und Salkowski²⁾ modifizierten Methode von Volhard³⁾ ausgeführt; in der Asche des Harns kann die Titration auch nach der gewöhnlichen Mohr'schen Methode vorgenommen werden.

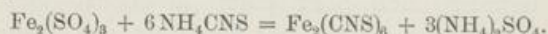
1. Verfahren nach Volhard.

Prinzip der Methode.

Fliesst in eine saure Silberlösung, die etwas Ferrisulfat enthält, eine Rhodanammiumlösung, so wird Silber als käsiges Rhodanid gefällt.



Gleichzeitig tritt stets blutrote Färbung durch Bildung von Eisenrhodanid ein.



Diese Rotfärbung verschwindet aber zunächst immer wieder, indem das Eisenrhodanid sich mit dem Silbersalz umsetzt:



Die blutrote Färbung bleibt aber erst dann bestehen, wenn sämtliches Silber als Rhodanid gefällt ist.

Erforderliche Lösungen.

1. $\frac{1}{10}$ -Silberlösung. Man löst 17 g Silbernitrat in einem Literkolben in Wasser und füllt genau bis zur Marke auf. (Man kann auch 10,8 g reines metallisches Silber in Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. lösen, die salpetrige Säure verjagen und nach dem Erkalten zum Liter verdünnen.)

2. Eisenoxydammoniakalaun. Kalt gesättigte Lösung.

3. $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung. Man löst ca. 8 g Rhodanammium in einem Liter Wasser und ermittelt den wahren Gehalt dieser Lösung mittels der $\frac{1}{10}$ -Silberlösung wie folgt:

10 ccm der Silberlösung giebt man in ein Becherglas, fügt 5 ccm der Eisenaunlösung und 50 ccm Wasser, dann soviel Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisensalzes verschwindet und lässt nun unter Umschütteln oder Umrühren die Rhodanlösung zufließen, bis bleibend schwachrötliche Färbung eintritt.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1881. 5. 81.

²⁾ Ebenda. 1881. 5. 290.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 9. 217.

Gesetzt man habe hierbei 9,8 ccm Rhodanlösung verbraucht, so hätte man 980 ccm der Lösung auf 1000 ccm zu verdünnen, um eine wirkliche $\frac{1}{10}$ -Normallösung zu erhalten; mit dieser Lösung wiederholt man die Prüfung, es müssen dann für 10 ccm Silberlösung genau 10 ccm Rhodanlösung gebraucht werden. Übrigens ist es gar nicht nötig, dass die Rhodanlösung genau $\frac{1}{10}$ -normal ist; man stellt den Wirkungswert mit der ganz genau stimmenden Silberlösung fest und bringt den Titer in Rechnung.

Ausführung der Bestimmung.

Von dem zu prüfenden Harn, der eiweissfrei (S. 20) sein muss, werden 10 ccm in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen abpipettiert, 20—30 Tropfen einer 30 % reinen Salpetersäure und 2 ccm der Eisenalaunlösung hinzugegeben. Ist der Harn sehr dunkel gefärbt, so ist es zweckmässig 3—4 Tropfen einer konz. Kaliumpermanganatlösung (1:30) zuzusetzen. Nach mehrmaligem Umschwenken ist die Farbe in weingelb übergegangen. Nun lässt man aus einer Bürette oder Pipette eine bestimmte Menge der Silberlösung im Überschusse (30 ccm) zufließen. Man füllt bis zur Marke (100 ccm) mit destilliertem Wasser auf, schüttelt kräftig um, filtriert und titriert in 50 ccm des Filtrates, die man abpipettiert hat, das überschüssig zugesetzte Silber zurück, bis Rotfärbung entsteht.

Die verbrauchten Kubikcentimeter Rhodanlösung mit 2 multipliziert, werden von den zugegebenen Kubikcentimetern der Silberlösung (30 ccm) in Abzug gebracht und aus dem Reste der Gehalt an Chlor resp. Chlornatrium berechnet.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm Silberlösung} &= 0,00355 \text{ g Chlor,} \\ &= 0,00585 \text{ g Chlornatrium.} \end{aligned}$$

Ist die Rhodanlösung nicht genau $\frac{1}{10}$ -normal, so muss dies in Rechnung gezogen werden. Z. B.

$$10 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Silberlösung} = 9,6 \text{ ccm Rhodanlösung.}$$

Zum Zurücktitrieren in 50 ccm des Filtrates = 15 ccm Silberlösung enthaltend, sind verbraucht 6 ccm, für die 100 ccm also 12 ccm Rhodanlösung. Da nach dem Titre 9,6 ccm Rhodanlösung = 10 ccm Silberlösung entsprechen, so müssen statt der 12 ccm 12,5 ccm von den 30 ccm Silberlösung in Abzug gebracht werden, denn:

$$\begin{aligned} 9,6 \text{ ccm Rhodanlösung: } 10 \text{ ccm Silberl.} &= 12,0 \text{ ccm : } x, \\ x &= 12,5 \end{aligned}$$

$$12,5 \cdot 0,00585 = 0,0731 \text{ Chlornatrium in 10 ccm oder } 0,731 \%.$$

2. Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann auch in der Asche des mit Soda und Salpeter eingedampften Harnes ausgeführt werden. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Thatsache, dass Chlor auch in Form organischer Chlorverbindungen vorhanden sein soll, würde nur die Chlorbestimmung

in der Asche in der folgenden Form vollkommen richtige Zahlen geben. 10 ccm Harn werden mit 2 Teilen Salpeter und 1 Teil Soda in einer Platinschale eingedampft und vorsichtig verascht. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, bis schwach saure Reaktion eingetreten ist und neutralisiert wieder mit kohlensaurem Natron (aber genau).

Zur Flüssigkeit setzt man einige Tropfen einer Kaliumchromatlösung (10 g K_2CrO_4 : 100 ccm Wasser) und titriert mit der $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, bis eine rötliche Färbung entsteht (Methode von Mohr).

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm Silberlösung} &= 0,00355 \text{ g Chlor,} \\ &= 0,00585 \text{ g Chlornatrium.} \end{aligned}$$

Diese Methode beruht darauf, dass in der neutralen Lösung eines chlorwasserstoffsäuren Salzes durch Silber erst alles Chlorsilber ausgefällt wird; in dem Momente, wo dies geschehen, wird erst rotes chromsaures Silber ausgeschieden, erkenntlich an der roten Farbe.

Oder man säuert die gelöste Schmelze mit Salpetersäure an und titriert wie in 1. angegeben, nach der Methode Volhard. Ich möchte letzteren Gang noch mehr empfehlen.

Eiweisshaltiger Harn wird am besten in der angegebenen Weise verascht und in der Asche die Chlorbestimmung vorgenommen.

Sind Jodide oder Bromide vorhanden, so verfährt man nach der nachfolgend mitgetheilten Methode.

Nachweis und quantitative Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom.

1. Zum Nachweis im Harn direkt werden nach A. Jolles¹⁾ etwa 10 ccm Harn mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und hierauf mittels einer Pipette 2—3 Tropfen einer schwachen Chlorkalklösung in der Weise hinzugefügt, dass sie längs der Glaswandung herablaufen. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Jodmengen entsteht an der Überschichtungsstelle ein braungelber Ring, welcher sich nach Zusatz von Stärkelösung intensiv blau färbt.

2. Man verascht den Harn — selbstverständlich grössere Mengen — in der angegebenen Weise. Zu der wässerigen, in einem Scheidetrichter befindlichen filtrierten Lösung der Schmelze fügt man eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali oder eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, säuert bei Anwendung von salpetrigsaurem Kali mit

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1896. 35. 543.

chlorfreier verdünnter Schwefelsäure stark an und schüttelt mit 10—20 ccm rektifiziertem Schwefelkohlenstoff tüchtig durch. Den gefärbten Schwefelkohlenstoff lässt man in einen Erlenmeyerkolben abfließen und schüttelt den Inhalt im Scheidetrichter nochmals mit Schwefelkohlenstoff aus.

Man giebt auch diese Schwefelkohlenstoffmenge zu der ersten.

Der violett gefärbte Schwefelkohlenstoff wird mit Wasser durch kräftiges Schütteln ausgewaschen und das Wasser vorsichtig durch ein kleines angeässtes Filter abfiltriert; allenfalls auf das Filter gelangte Schwefelkohlenstofftröpfchen spült man in den Erlenmeyer zurück, giebt eine Lösung von Natriumbikarbonat hinzu (25 ccm einer 0,5 % Lösung) und titriert das Jod mit unterschwefligsaurem Natron (man verwendet hier zweckmässig $\frac{1}{100}$ -Thiosulfatlösung) bis zur Entfärbung des Schwefelkohlenstoffes.

1 ccm $\frac{1}{100}$ -Thiosulfatlösung = 0,00127 Jod.

Aus der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, einschliesslich des Waschwassers vom Schwefelkohlenstoff, fällt man vorhandenes Brom und Chlor in Form ihrer Silberverbindung und bestimmt das Brom durch die Gewichtsabnahme beim Erhitzen gewogener Portionen des Brom-Chlorsilbers im Chlorstrom, wie S. 49 angegeben. Zum Nachweis von Brommetallen neben Jodmetallen entfernt man erst letzteres, wie eben erörtert, giebt zu der vom Jod befreiten Flüssigkeit vorsichtig Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff und schüttelt am besten in einem Scheidetrichter gut um. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich, wenn Brom vorhanden ist, gelb.

3. Nach H. Sandlund¹⁾ nimmt man eine quantitative Bestimmung des Jods allein im Harn in folgender Weise vor.

25—50 ccm des filtrierten Harnes — bei sehr geringem Jodgehalt entsprechend mehr — werden nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung (1:20) gefällt und das Becherglas mit Niederschlag im Wasserbade noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde digeriert. Den Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und bringt Filter samt Niederschlag in

¹⁾ Archiv Pharm. 1894. Heft 3; Pharm. Centralhalle. 1894. 35. 320.

einen 100—200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben; nach Zugabe von 8 ccm Wasser, 4 ccm Salzsäure (25 %) und 2 g Zinkum pulverat. wird behufs Reduktion vorsichtig erwärmt (im Wasserbade). Nach beendeter Reduktion filtriert man heiss durch ein Filter in einen passenden Destillationskolben von etwa 100 ccm Inhalt — zur Ausführung der weiteren Bestimmung eignet sich am besten der Bunsen'sche Braunsteinbestimmungsapparat — und spült Kolben und Filter mit kleinen Mengen heissen Wassers nach, bis alles Zinkjodid in Lösung ist, was bei 35—40 ccm Flüssigkeit im Kölbchen erreicht ist. Man fügt dann 3—4 g krystallisiertes Eisenchlorid in Substanz zu, verbindet das Kölbchen mit einem passenden Ableitungsrohr, — das Ableitungsrohr muss mit dem Kölbchen fest verbunden sein, was am besten dadurch erreicht wird, dass dasselbe in den Hals des Kölbchens eingeschliffen ist — das in eine ca. 1 g Jodkalium enthaltende Lösung taucht. Der auf einem Drahtnetz stehende Kolben wird mit der Flamme vorsichtig erhitzt (die Flüssigkeit schäumt leicht), die Vorlage gut gekühlt und die Destillation bei gleicher Flamme so lange fortgesetzt — ein Verringern des Erhitzens hat leicht ein Zurücksteigen des Inhaltes in der Vorlage zur Folge —, bis noch etwa 12—15 ccm im Destillationskölbchen vorhanden sind. Man nimmt dann das Ableitungsrohr und Kölbchen auseinander, löscht jetzt erst die Flamme unterm Kölbchen aus und titriert nach Abspülen des Destillationsrohres im Destillat das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -Normal-Thiosulfatlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{100}\text{-Thiosulfat} = 0,00127 \text{ Jod.}$$

Das Füllen und Abfiltrieren des Silberniederschlags führt man alsbald aus, um die Abscheidung von Harnsäure zu verhindern, die die Reduktion beeinträchtigt.

Man kann diese Bestimmung auch noch in der Asche des mit Soda eingedampften Harnes vornehmen; die Asche muss möglichst weiss gebrannt sein und darf keine organischen Teile mehr enthalten; man löst diese mit wenig Wasser, spült die Lösung in das Destillierkölbchen und die Schale einige Male mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit auch 30—40 ccm beträgt und erwärmt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, um die Kohlensäure zu vertreiben. Dann giebt man 3—4 g kryst. Eisenchlorid hinzu und destilliert wie bereits erwähnt.

Beurteilung.

Diese Methode giebt sichere Resultate.

Wahl der Methode.

Die für die quantitative Bestimmung angegebenen Methoden sind sämtlich empfehlenswert; durch Einfachheit zeichnet sich Methode 2 aus.

Bestimmung von Brom neben Chlor.

Man bestimmt AgCl und AgBr gewichtsanalytisch und glüht einen genau abgewogenen Teil davon im Chlorstrom gelinde; aus der auf die ganze Menge AgCl und AgBr umgerechneten Differenz wird die Brommenge berechnet

$$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgBr} - \text{AgCl}} = \frac{188}{188 - 143,5} = 4,22.$$

Der Gewichtsverlust mit 4,22 multipliziert = dem durch Chlor zersetzten AgBr.

6. Fluorwasserstoff. HFL.

Ist im Harne nur in Spuren vorhanden.

7. Schwefel. Schwefelsäure. S. H_2SO_4 (SO_3 Anhydrit).

Im Harne kommt der Schwefel in zwei Hauptgruppen vor, als vollkommen oxydierter in der Schwefelsäure und als unvollkommen oxydierter oder neutraler Schwefel.

Zu der letzten Gruppe gehören die unterschweiflige Säure, die Rhodanwasserstoffsäure und der Gallenschwefel (Abkömmlinge des Taurins und Cystins); diese lassen sich sämtlich — die beiden ersten schon durch einfache Oxydation mit Chlor oder Brom — beim Schmelzen mit Soda und Salpeter in die Sulfate umwandeln. Die Menge des unoxydierten Schwefels ist eine geringe und treffen von der Gesamtmenge des Schwefels ca. 15 % auf diese Gruppe. Durch Behinderung des Gallenabflusses bei Carcinom, bei Gallenstein-
kolik, bei chronischem Ikterus kann die Menge des neutralen Schwefels etwas vermehrt werden.

Die Schwefelsäure kommt im Harne in zwei verschiedenen Formen und Verbindungen vor, nämlich in Form der schwefelsauren Salze (Sulfatschwefelsäure, präformierte Schwefelsäure) und in Verbindung mit aromatischen Alkoholen, wie Phenol, Indoxyl, Brenzkatechin, als Ätherschwefelsäure (gebundene, gepaarte, abspaltbare Schwefelsäure). Die Gesamtmenge der Schwefelsäure beträgt in der 24stündigen Harnmenge des Erwachsenen 1,5 bis

3 g SO_3 und steigt und fällt mit der Menge der im Körper umgesetzten Eiweisssubstanz. Das Verhältnis der präformierten Schwefelsäure zu der in Gestalt der Ätherschwefelsäuren vorhandenen ist im normalen Harn durchschnittlich 10 : 1.

Die im Harn vorkommende Schwefelsäure, mit Ausnahme der mit der Nahrung in Form von Salzen eingeführten, ist ein Produkt des Eiweisszerfalls und gewährt bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Harnstoffausscheidung ein Bild dieses Zerfalls, da die Schwefelsäuremenge mit der Stickstoffausscheidung in einem sich ziemlich gleichbleibenden Verhältnis steht ($\text{N} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 : 1$).

Wieviel von der vorhandenen Schwefelsäure im Organismus an die aromatischen Paarlinge gebunden ist, hängt von den die abnormale und normale Bildung dieser letzteren beeinflussenden Momenten ab.

Was die Grösse der Ausscheidung der Sulfate betrifft, so sinkt diese bei geringer Nahrungszufuhr.

Die gepaarten Schwefelsäuren werden vermehrt durch Einführung von Phenol, Kresol, Resorcin etc., ausserdem bei vermehrter Darmfäulnis, eiterigen Abscessen, so dass ein ganz anderes Verhältnis zur präformierten Schwefelsäure eintritt, das von Bedeutung sein kann, wenn eine grössere Verschiebung des angegebenen Verhältnisses stattfindet, vorausgesetzt, dass keine Phenole dem Körper zugeführt wurden.

Qualitativer Nachweis.

Chlorbarium verursacht in dem mit Salzsäure angesäuerten Harn eine weisse Fällung von Bariumsulfat.

1. Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Bei der Analyse muss die in 2 Formen im Harn erscheinende Schwefelsäure berücksichtigt werden. Die Bestimmung und Trennung der beiden Schwefelsäuren nach der Methode Baumann¹⁾ beruht darauf, dass die in Form der schwefelsauren Salze vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium nach dem Ansäuern mit Essigsäure in mässiger Wärme gefällt wird, während die in Gestalt der Ätherschwefelsäure vorhandene Schwefelsäure (gepaarte Schwefelsäure) erst nach dem Kochen mit Mineralsäuren abgespalten und durch Bariumchlorid ausgefällt wird.

a) Sulfate.

50—100 ccm des filtrierten Harnes werden nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser mit Essigsäure an-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1. 70.

gesäuert, mit Chlorbariumlösung im Überschuss versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Der Niederschlag wird auf einem aschefreien Filter¹⁾ gesammelt, mit heissem Wasser gut gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist, und das Filter im Platintiegel verascht und geglüht.

Da das ausgefällte Bariumsulfat durch organische Substanzen verunreinigt sein kann, so ist der geglühte schwefelsaure Baryt möglicherweise teilweise reduziert worden; man befeuchtet den Tiegelrückstand mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet vorsichtig, glüht abermals und wiegt dann.

100 T. Bariumsulfat = 34,331 SO_3 .

Menge der in Gestalt von schwefelsauren Salzen im Harn vorhandenen Schwefelsäure im Mittel 0,2—0,25% SO_3 .

b) Gepaarte Schwefelsäure.

Das Filtrat von obiger Bestimmung wird zur Ermittlung derjenigen Schwefelsäuremenge, die in Gestalt von Ätherschwefelsäuren vorhanden ist, mit Salzsäure stark angesäuert, einige Zeit zum Kochen erhitzt und ebenfalls mit Bariumchlorid die Schwefelsäure abgeschieden. Der Niederschlag wird abfiltriert und wie angegeben, behandelt.

Die aus beiden Bestimmungen ermittelten Schwefelsäuremengen addiert geben die Gesamtschwefelsäure, die auch im Harn direkt nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Hitze durch Ausfällen mit Chlorbarium erhalten werden kann. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, gesammelt und behandelt.

2. Bestimmung der Gesamtschwefelsäure durch Titrieren.

Man setzt zu einer abgemessenen Menge Harn, der mit Salzsäure stark angesäuert und erhitzt ist, soviel von einer Chlorbariumlösung von bekanntem Gehalt, bis einige Tropfen der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit durch die Chlorbariumlösung ebenso stark getrübt werden, wie durch eine der Chlorbariumlösung äquivalente Lösung von schwefelsaurem Kali.

Erforderliche Lösungen.

1. Man löst 30,5 g lufttrockenes reines Chlorbarium im Liter Wasser; 1 ccm = 0,01 SO_3 ;
2. Man löst 21,778 g reines bei 100° getrocknetes schwefelsaures Kali im Liter Wasser; diese Lösung muss der von 1 äquivalent sein.

¹⁾ Die Befürchtung, dass das schwefelsaure Barium beim Filtrieren durchs Filter gehen könnte, ist behoben, seit zum Abfiltrieren derartiger Niederschläge von der Firma Schleicher & Schüll besondere Filter fabriziert worden sind, die ein Durchgehen solcher Niederschläge durchs Filter vollkommen unmöglich machen.

Zur Ausführung der Bestimmung misst man 50—100 ccm Harn in ein Becherglas, setzt 5—10 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde zum Kochen. Man giebt von der in einer Bürette befindlichen Chlorbariumlösung so lange zu (1 ccm nach dem anderen), bis man keine deutliche Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt mehr beobachtet. Von der klaren Flüssigkeit nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen heraus und prüft mit Chlorbariumlösung. Entsteht noch eine stärkere Fällung, so setzt man aus der Bürette noch zuletzt 0,1 ccm Chlorbariumlösung zu, bis in der Flüssigkeit erst nach einigen Sekunden ein Niederschlag entsteht; giebt eine weitere Probe des herausgenommenen Tropfens auch mit der Kaliumsulfatlösung nach einigen Sekunden eine schwache Trübung, so ist die Titrierung beendet. Einen grösseren Zusatz von Chlorbariumlösung kann man durch Kaliumsulfatlösung zurücktitrieren; bei der Berechnung müssen die von letzterer Lösung gebrauchten Kubikcentimeter von denen der Chlorbariumlösung in Abzug gebracht werden.

Eine Bestimmung der Sulfat- und der Ätherschwefelsäure nach der Titriermethode kann unter Befolgung der bei der quantitativen Bestimmung angegebenen Trennungsweise (Essigsäure — Salzsäure) auch vorgenommen werden.

Wahl der Methode.

Die quantitative gewichtsanalytische Bestimmung ist selbstverständlich als die sichere und genauere vorzuziehen.

3. Die Bestimmung des neutralen Schwefels geschieht am besten auch bei Gegenwart der unterschwefligen Säure in der Weise, dass man Harn mit Soda und Salpeter versetzt zur Trockene verdunstet, den Rückstand verascht und in der Schmelze nach dem Auflösen derselben in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium ausfällt u. s. w.

In einem anderen Teile des Harnes bestimmt man direkt die Gesamtschwefelsäure; diese von der in der Schmelze gefundenen Schwefelsäure abgezogen, ergibt als Rest die Menge Schwefelsäure, die aus den anderen schwefelhaltigen Substanzen des Harnes gebildet worden ist.

8. Unterschweifige Säure. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Diese ist einmal im Menschenharn (bei Typhus) von Strümpell angetroffen worden. Im Harn der Katzen ist sie konstant enthalten.

Qualitativer Nachweis.

1. Bei Zusatz von Silbernitrat entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen sofort schwarz wird (Schwefelsilber).
2. Auch trübt sich der Harn nach Zusatz von Säure nach einiger Zeit milchig vom ausgeschiedenen Schwefel.
3. Nach Salkowski¹⁾ wird Harn mit 0,1 Volumen Salzsäure (1,12 spez. Gew.) destilliert; es tritt beim Vorhandensein dieser Säure der freigewordene Schwefel in Form eines fingerbreiten Beschlages — bei Spuren nur als ein bläulichweisser Hauch — am oberen Teile des Kühlrohres auf. Im Destillat ist schweflige Säure, die man in verdünnter Jodlösung (Jod in Jodkalium) auffangen und zu Schwefelsäure oxydieren kann, vorhanden. Erhitzt man nach Zusatz von etwas Salzsäure das Destillat zur Verflüchtigung des Jods und giebt etwas Bariumchlorid zu, so entsteht eine Fällung von Bariumsulfat.

9. Rhodanwasserstoff, Sulfocyanwasserstoff. CN.SH.

Rhodanwasserstoff soll ein Bestandteil des normalen Harnes sein und stammt vielleicht aus den Xanthinkörpern oder aus dem Speichel. Im Liter sind 0,035—0,11 g Sulfocyankalium vorhanden.

Nachweis.

1. Nach Munk²⁾ wird der mit Salpetersäure angesäuerte Harn mit salpetersaurem Silber ausgefällt; der abfiltrierte Niederschlag wird in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit destilliert.
Das Destillat versetzt man mit einer eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, macht mit Kalilauge alkalisch und säuert mit Salzsäure an; beim Erwärmen bildet sich Berlinerblau, wenn Rhodan im Harn vorhanden war.
2. Mit Zink und Salzsäure liefert der Rhodanwasserstoff Schwefelwasserstoff.
3. Beim Versetzen eines Rhodansalzes mit Eisenchlorid entsteht eine blutrote Farbe, die auf Zusatz von

¹⁾ Pflüger's Archiv 1886. 39. 213. 221.

²⁾ Deutsch. med. Wochenschr. 1876. 46.

Salzsäure nicht verschwindet (Unterschied von essig- und ameisensaurem Eisenoxyd).

Es empfiehlt sich zum Nachweis den Rhodanwasserstoff nach 1. zu isolieren und mit dem Destillate die Reaktionen anzustellen.

Eine quantitative Bestimmung könnte kolorimetrisch durch Vergleich mit einer Probe von bestimmtem Gehalte an Rhodankalium mit der Eisenchloridreaktion vorgenommen werden.

10. Schwefelwasserstoff. H_2S .

Gewöhnlich tritt der Schwefelwasserstoff nicht ins Blut ein; wenn aber dieser bei der Fäulnis von Eiweiss im Dünndarm entsteht, so tritt er in den Blutstrom ein und geht somit in den Harn über. Es besteht in solchen Fällen dann gewöhnlich Cystitis und ist der Harn trüb; ist er klar, so kann fertig gebildetes Gas aus dem mit stagnierendem Kot erfüllten Darne u. s. w. in den Harn gelangt sein (Hydrothionurie). Bei trübem Harn soll die Ursache der Schwefelwasserstoffanwesenheit auch in dem Vorhandensein von Pilzen, die schwefelhaltige Bestandteile des Harnes zerlegen, zu suchen sein.

Meistens hat sich Schwefelwasserstoff erst nach der Entleerung des Harnes durch Gärung oder Fäulnis aus Eiweissstoffen oder anderen Schwefelverbindungen entwickelt. Man muss deshalb bei der Prüfung des Harnes auf Schwefelwasserstoff sich versichern, dass der Harn vollkommen frisch und nicht vielleicht erst längere Zeit gestanden ist.

Nachweis.

1. Ausser durch den Geruch weist man Schwefelwasserstoff nach an seiner Eigenschaft, essigsaures Blei zu schwärzen.

Man giesst in einen Kolben Harn und verschliesst mit einem Kork, in dessen unterem Ende ein mit Bleiessig getränktes Stückchen Filtrierpapier eingeklemmt ist. Das Papier wird bei Anwesenheit von H_2S gebräunt oder geschwärzt, zumal wenn man den Kolben mit Inhalt auf einem Wasserbade bis 50° noch erwärmt.

2. Ein weiterer Nachweis und zugleich die quantitative Bestimmung wird in nachstehender Weise erbracht:

Man füllt einen Liter Harn in einen Kolben, verschliesst diesen mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dessen Durchbohrungen je ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr sich befindet, wovon der Schenkel des einen bis fast auf den Boden des Kolbens, also durch den Harn reicht, während der Schenkel des anderen unmittelbar unter dem Kork abgeschnitten ist. Der Schenkel über dem Kork vom kurzen Rohr wird mit einer mit verdünnter Natronlauge beschickten Waschflasche verbunden, ebenso der andere Schenkel. Man saugt dann mittels der Saugpumpe Luft durch den Kolben, der auf einem Wasserbade auf ca. 50° erwärmt wird, ca. 1 Stunde lang. In der ersten Flasche wird die Luft gewaschen, die aus dem Kolben den H_2S mitnimmt, der in der zweiten Flasche von der Lauge absorbiert wird; in dieser Lauge wird er durch Bleilösung oder Nitroprussidnatrium nachgewiesen. Letztere, die frisch bereitet und nur schwach gelblich sein soll, färbt sich mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung oder in alkalischer Verbindung schön violettrot.

Zur quantitativen Bestimmung kann man das auf Zusatz von Bleilösung ausgefällte Schwefelblei auf einem Filter sammeln, trocknen, in einem Porzellantiegel verbrennen, den Rückstand in etwas Salpetersäure lösen, einige Tropfen Schwefelsäure dazugeben und vorsichtig eintrocknen. Man glüht endlich über der Flamme und wiegt.

Die gefundene Menge Bleisulfat mit 0,1122 multipliziert ergibt die Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffes.

11. Phosphorsäure. H_3PO_4 (P_2O_5 Anhydrit).

Die Phosphorsäure findet sich im Harn in den Alkali- (Natrium, Ammoniak) und Erdphosphaten (Calcium, Magnesium) und zwar in Form einfacher und zweifach saurer Salze, je nach der Stärke der sauren Reaktion des Harnes vor. Im sauren Harn kommen circa 60 % der Gesamtposphorsäure als zweifach saures und circa 40 % als einfach saures Salz vor. In geringer Menge kann die Phosphorsäure als Glycerinphosphorsäure und in Verbindung mit Neurin als Lecithin in den Harn übergehen.

Die Phosphorsäure des Harnes stammt aus den mit den Nahrungsmitteln (Fleisch, Cerealien, Leguminosen) eingeführten phosphorsauren Salzen, ferner, wenn auch zum kleineren Teile, aus den der Verbrennung unterliegenden organischen Substanzen, Lecithin, Nuclein, welche gleichfalls Bestandteile der Nahrung sind.

Die durchschnittliche Menge der im Tag im Harn entleerten Phosphorsäure eines Erwachsenen beträgt im Mittel 3,5 g P_2O_5 und sind hiervon $\frac{2}{3}$ an Alkalien, $\frac{1}{3}$ an Erdalkalien gebunden.

Die Ausscheidungsmenge der Phosphorsäure ist abhängig von der absoluten Menge der in der Nahrung zugeführten Phosphorsäure (durch Hunger fällt die Phosphorsäure stark), ferner von den Schwankungen der Körpertemperatur, von der Menge der zugeführten Erden und der lösend wirkenden Alkalisalze.

In pathologischen Fällen kann die Ausscheidung der Phosphorsäure im Harn erniedrigt werden in den meisten Fällen von akuten Infektionskrankheiten, bei Nervenleiden, bei Nierenkrankheiten, Rhachitis, Gicht, chronischem Rheumatismus. Erhöht kann der Phosphorsäuregehalt im Harn sein bei Diabetes mellitus. Reichlich ist die Ausscheidung bei Phosphaturie, worunter man die Ausscheidung eines durch nicht gelöste Phosphate getrüben Harnes versteht; der anfangs klare Harn kann sich erst nach einigem Stehen trüben. Die Reaktion eines solchen Harnes ist häufig alkalisch oder nur wenig sauer oder neutral. Das Sediment besteht grösstenteils aus Erdphosphaten (Tripelphosphat). Die Entstehung wird teils auf den ungenügenden Säuregehalt des Blutes, teils auf eine Sekretionsneurose der Niere zurückgeführt. Das Auftreten der Phosphaturie ist von nervösen Symptomen begleitet.

Qualitativer Nachweis.

Als zweibasische Säure bildet die Phosphorsäure 3 Reihen von Salzen; die Phosphate der Alkalien sind sämtlich in Wasser löslich und zwar die primären PO_4H_2X mit saurer Reaktion, die beiden anderen, das sekundäre PO_4HX_2 und das tertiäre PO_4X_3 mit alkalischer Reaktion. Von den Phosphaten der alkalischen Erden sind nur löslich die primären Salze $(PO_4H_2)_2X$ mit saurer Reaktion. Die sekundären PO_4HX und die tertiären $(PO_4)_2X_3$ sind sehr schwer oder nur in ganz geringer Menge

löslich. Die Löslichkeit dieser im Harnwasser wird durch gewisse Salze (primäres Alkaliphosphat, Chlornatrium) erhöht und durch die sauren Salze werden sie im Harn in Lösung gehalten.

Wird daher der Harn spontan alkalisch oder wird er alkalisch gemacht, so scheidet sich Phosphorsäure mit Kalk als phosphorsaurer Kalk und die Magnesia als phosphorsaure Magnesia, als phosphorsaure Ammoniakmagnesia aus.

Phosphorsäure wird gefällt:

1. durch Silbernitrat aus neutraler Lösung;
2. durch Chlorcalcium oder Chlorbarium;
3. durch Magnesiamixtur;
4. durch Uransalze in essigsaurer Lösung;
5. durch eine salpetersaure Lösung von Ammonmolybdat.

Versetzt man Harn mit Kalilauge oder Ammoniak und erhitzt zum Kochen, so fallen die Erdphosphate aus, die Alkaliphosphate bleiben in Lösung; die letzteren weist man nach, indem man die Erdphosphate abfiltriert und das Filtrat mit Magnesiamischung oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Uranacetat oder Nitrat versetzt; im ersteren Falle entsteht eine weisse Fällung, im letzteren ein gelber Niederschlag.

1. Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann in der hergestellten Asche mittels der Molybdänmethode gewichtsanalytisch vorgenommen werden.

Erforderliche Lösungen:

1. Molybdänlösung. 100 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst und diese Lösung unter Umrühren in 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. gegossen.
2. Konzentrierte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat im Liter.
3. Verdünnte Ammonnitratlösung. 150 g Ammonnitrat im Liter.
4. Magnesiamixtur. 55 g krystallisiertes Chlormagnesium, 70 g Chlorammonium werden im Liter $2\frac{1}{2}\%$ Ammonflüssigkeit (oder 650 ccm Wasser und 350 ccm 10% Ammoniak) gelöst.
5. Ammoniakflüssigkeit. $2\frac{1}{2}\%$ oder 1 Teil 10% Ammoniak + 3 Teile Wasser.

Ausführung im Harn.

20 ccm Harn werden in einer Platinschale mit 0,5—1 g

eines Gemisches von 1 T. Salpeter und 3 T. Soda versetzt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird verascht, die Asche mit warmem Wasser und etwas Salpetersäure behandelt, in ein Becherglas filtriert, Filter gut ausgewaschen und mit der vorhandenen Kohle verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge im Becherglase gegeben.

Hierzu giebt man 50 ccm der Ammonmolybdatlösung und 15 ccm der gesättigten Ammonnitratlösung, rührt um und lässt die Mischung an einem warmen Platze (60°) circa 6 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit vom gelben Niederschlag (Ammoniumphosphomolybdat) durch ein kleines Filter, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung gut aus, indem man stets den Niederschlag absitzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst. Dann löst man den Niederschlag im Becherglase mit 2½-prozentigem Ammoniak auf und filtriert durch dasselbe Filter, durch welches vorher die abgegossenen Flüssigkeitsmengen filtriert wurden. Man wäscht das Becherglas und das Filter mit Ammoniak aus, giebt zum Filtrate 15 ccm Chlorammoniumlösung (1:8) und 15 ccm Magnesiamischung, rührt mit einem Glasstabe um und lässt den entstehenden Niederschlag 12 Stunden lang stehen und absitzen.

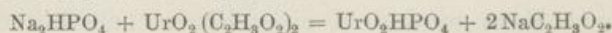
Man filtriert nach dieser Zeit den aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestehenden Niederschlag durch ein Filter vom bekannten Aschengehalte und wäscht den Niederschlag mit 2½% Ammoniak aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der Niederschlag wird auf dem Filter gut getrocknet und dann in einem gewogenen Platintiegel verbrannt; nach dem Erkalten befeuchtet man den aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Tiegelinhalt mit Salpetersäure, verdampft diese mit kleiner Flamme, glüht den Tiegel und lässt ihn im Exsikkator erkalten.

$$100 \text{ Teile } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 63,97 \text{ P}_2\text{O}_5.$$

2. Bestimmung der Phosphorsäure maassanalytisch.

Prinzip.

Kommen Phosphate in heisser essigsaurer Lösung mit einer Lösung von Uranacetat oder Urannitrat zusammen, so wird die Phosphorsäure vollständig als Uranphosphat ausgeschieden.



Urannitratlösung behält ihren Titer länger als Uranacetat; damit bei der Verwendung der ersteren Lösung die freiwerdende Salpetersäure von dem gefällten Uranphosphat nichts löst, wird essigsaures Natron hinzugesetzt. Als Indikator wird die Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium, das mit dem Uran einen rotbraunen Niederschlag von Uranferrocyanid giebt, angewendet.

Erforderliche Lösungen.

1. Natriumphosphatlösung, welche 0,1 g P_2O_5 in 50 ccm Lösung enthalten soll. Man löst 10,085 g reines neutrales Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) in 1 l Wasser auf.

Der Gehalt der Lösung muss, da das Natriumphosphat in seiner richtigen Zusammensetzung — entweder enthält es frisch umkrystallisiert noch Mutterlauge oder es ist schon verwittert — schwer zu erhalten ist, gewichtsanalytisch bestimmt werden. Man fällt 50 ccm der Lösung mit 15 ccm der Magnesiamischung und behandelt den Niederschlag nach S. 58. Im Falle 0,12 g P_2O_5 (man wird der Vorsicht halber 2 Bestimmungen ausführen) in 50 ccm der Lösung vorhanden sind, so müsste die Lösung verdünnt werden:

$$0,1 : 50 = 0,12 : x; \quad x = 60.$$

Es müssten deshalb 50 ccm auf 60, also 500 ccm auf 600 ccm verdünnt werden.

Enthielte die Lösung nur 0,09 g P_2O_5 , so würde man dieselbe konzentrieren müssen:

$$0,1 : 50 = 0,09 : x; \quad x = 45.$$

Es müssten deshalb 500 ccm auf 450 ccm durch Eindampfen konzentriert werden.

Man kann die Lösung auch aus dem gewöhnlichen Natriumphosphat darstellen und die richtige Konzentration vermittelst der Eigenschaft des einfach sauren Phosphates, durch Säuren in das zweifach saure überzugehen, erreichen. Man macht eine Phosphatlösung von einer Konzentration, dass 40 ccm = 11,25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure oder Schwefelsäure verbrauchen; als Indikator dient Methylorange; das Ende der Reaktion ist da, wenn die braune Farbe durch einen Tropfen der $\frac{1}{10}$ -Säure in rot umgewandelt ist.

2. Essigsaure Natriumacetatlösung. 100 g essigsaures Natron werden in 800 ccm Wasser gelöst, 100 ccm 30% Essigsäure hinzugesetzt und zum Liter aufgefüllt.

3. Lösung von Urannitrat oder Uranacetat.

Man löst circa 35 g krystallisiertes Urannitrat oder Uranacetat in einem Liter Wasser.

4. Lösung von Blutlaugensalz in Wasser (10:100).

Einstellung der Uranlösung.

Man misst 50 ccm der Natriumphosphatlösung in einen Erlenmeyerkolben, giebt 5 ccm der essigsauren Natriumacetatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Man lässt nun von der Urannitratlösung solange zufließen, als das Entstehen des Niederschlages noch deutlich wahrnehmbar ist, dann prüft man von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ ccm einen Tropfen der Flüssigkeit im Kolben mit Ferrocyankalium, ob die Endreaktion eingetreten ist. Man bringt zu diesem Zwecke auf eine weisse Porzellanplatte oder Teller mehrere Tropfen der Ferrocyankaliumlösung und giebt diesen Tropfen mit einem Tropfen der mit einem Glasstabe entnommenen Flüssigkeit zusammen; das Entstehen einer schwach rötlichbraunen Färbung an der Berührungsstelle der beiden Tropfen deutet das Ende des Versuches an. Man wiederholt diesen Versuch.

(C. Malot¹⁾ hat zur Erkennung der Endreaktion statt des Ferrocyankaliums den Zusatz von Cochenillelösung empfohlen, die mit Uran eine gefärbte Lösung liefert. Man giebt so lange Uranlösung hinzu, bis die umgeschüttelte und wieder erhitzte Mischung dauernd schwach grün geworden ist und die zuerst hervorgerufene bläulichgrüne Färbung nicht mehr verschwindet.)

Die Uranlösung, die man stets anfangs etwas stärker macht, wird nun so verdünnt, dass genau 20 ccm für die 50 ccm Natriumphosphatlösung verbraucht werden, dass also 20 ccm Uranlösung 0,1 g P_2O_5 entsprechen.

Gesetzt, es würden für die 50 ccm Natriumphosphat 19,5 ccm Uranlösung verbraucht, so müssten 195 ccm auf 200 ccm verdünnt werden; im umgekehrten Falle, wenn man mehr als 20 ccm Uranlösung braucht, hat man die Lösung zu konzentrieren.

Ausführung im Harn.

Man verfährt hier genau wie bei der Einstellung. 50 ccm Harn und 5 ccm essigsäure Natriumlösung werden mit Urannitrat titriert u. s. w.

Der Harn muss eiweissfrei sein; eiweisshaltiger Harn muss mit Natriumkarbonat und Salpeter eingedampft und in der Asche die Bestimmung der Phosphorsäure vorgenommen werden.

Bei genaueren Bestimmungen fällt man in 50 ccm Harn die Phosphorsäure mit Magnesiamischung, sammelt nach 12 Stunden den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak aus und löst den Niederschlag in Essigsäure; man verdünnt auf 50 ccm, setzt 5 ccm essigsäure Natriumacetatlösung zu und titriert wie angegeben. Zur Erzielung genauer und gleicher Resultate muss man immer in den gleichen Mengenverhältnissen die Prüfung vornehmen

1 ccm Urannitrat oder -acetat = 0,005 g P_2O_5 .

Wahl der Methode.

Die gewichtsanalytische wie titrimetrische kann empfohlen werden.

Bestimmung des zweifach- (Monophosphat) und des einfach-sauren Phosphates (Diphosphat) nebeneinander, zugleich Aciditätsbestimmung im Harn.

1. Methode von Maly und F. Hofmann.

Prinzip.

Man ermittelt die Menge Alkalilauge, die nötig ist, um die beiden Phosphate in das normale Triphosphat überzuführen, ferner die Gesamtphosphorsäure.

Das erstere erreicht man, dass man den Harn oder die Flüssigkeit mit einem bestimmten Überschuss der titrierten $\frac{1}{10}$ -Lauge versetzt, die Phosphorsäure (nun normales Salz) durch Chlorbarium ausfällt und den Überschuss der Lauge mit $\frac{1}{10}$ -Säure (Salzsäure) zurücktitriert. Man erfährt hierdurch die zur Umwandlung des vorhandenen Mono- und Diphosphates

¹⁾ Chem. Centrbl. 1887. 873 u. 1181.

in Triphosphat nötige Menge Natron und kann, wenn die Menge der Gesamtphosphorsäure bestimmt ist, die sowohl im zweifach (Monophosphat), wie einfach sauren Phosphate (Diphosphat) enthaltene Menge Phosphorsäure berechnen.

Erforderliche Lösungen.

1. $\frac{1}{4}$ -Normalnatronlauge; 1 ccm = 0,01775 P_2O_5 (auf zweifach saures Phosphat berechnet);
2. $\frac{1}{4}$ -Normalsalzsäure;
3. ca. $\frac{3}{4}$ -Normalchlorbariumlösung (142,8 $BaCl_2$, $2H_2O$:1 l).

Die Lösungen 1 und 2 stellt man sich durch entsprechende Verdünnung aus den Normallösungen her (S. 28 u. 29).

Ausführung.

Man bestimmt zuerst den Gesamtphosphorsäuregehalt des Harnes in der angegebenen Weise; dann pipettiert man in einen 100 ccm fassenden Messkolben 50 ccm Harn ab und setzt für je 0,01 g der gefundenen Phosphorsäure 1,2 ccm Lauge und 0,6 ccm Chlorbariumlösung hinzu. Man füllt bis zur Marke (100 ccm) auf, schüttelt tüchtig um und filtriert; vom Filtrat misst man 50 ccm ab und titriert mit der Salzsäure den Überschuss der zugesetzten Lauge zurück (Tüpfeln auf Lackmuspapier bis zur neutralen Reaktion).

Man verdoppelt die verbrauchten Kubikcentimeter Säure und zieht diese von der zugesetzten Menge Lauge ab; Rest ist die für die beiden Phosphate zur Überführung in das normale Salz verbrauchte Lauge.

Berechnung.

50 ccm Harn enthalten z. B. 0,20 g P_2O_5 .

Für 50 ccm Harn wurden hinzugegeben 20,1,2 ccm Lauge = 24 ccm; zum Rücktitrieren für 50 ccm des Filtrates verbraucht 3,5 ccm Säure,

also für die 50 ccm Harn = 7 ccm.

Für die beiden Phosphate wurden zur Überführung in das normale Salz verbraucht $24 - 7 = 17$ ccm Lauge.

1 ccm der Lauge entspricht = 0,01775 g P_2O_5 (auf Monophosphat berechnet),

$$17 \cdot 0,01775 = 0,30175 \text{ g } P_2O_5,$$

$$0,30175 - 0,200 = 0,1017,$$

$$0,200 - 0,1017 = 0,0983.$$

Es waren also von den im Harn enthaltenen 0,20 g P_2O_5 0,1017 im Mono- und 0,0983 im Diphosphat enthalten.

Beurteilung.

Der Wert für die im Monophosphate vorhandene Phosphorsäure im Harne

fällt allerdings etwas zu hoch aus, der für die im Diphosphate vorhandene zu niedrig; doch giebt die im zweifach sauren Phosphat auf diese Weise gefundene Phosphorsäure ein richtiges Maass der Acidität des Harnes ab, wie das S. 7 durch das Titrieren des Harnes gewonnene Resultat, wenn auch diese Berechnung vielleicht nicht unter allen Umständen gerechtfertigt erscheint.

Der etwas zu hoch gefundene Gehalt der Phosphorsäure hat seine Ursache in der Fällung der in den sauren Salzen enthaltenen Kohlensäure, Harnsäure, Oxalsäure u. s. w., wodurch die an Wasserstoff gebundenen Anteile der Säuren dieser sauren Salze mit der Phosphorsäure bestimmt werden.

Aus diesen Gründen wurden weitere auf dem geschilderten Principe beruhende Bestimmungsmethoden ausgearbeitet; doch auch V. Lieblein¹⁾, der die zur Bestimmung der Acidität im Harn angegebenen Verfahrensweisen geprüft hat, betrachtet die Bestimmung der im Monophosphat vorhandenen Phosphorsäure als richtiges Maass der Acidität im Harn. Lieblein empfiehlt hierzu das nachstehende Verfahren.

2. Methode von E. Freund.²⁾

Prinzip.

Dieselbe gründet sich darauf, dass Bariumchlorid mit einfach-sauren Phosphaten unlösliches phosphorsaures Barium bildet, während es mit zweifach-phosphorsauren Salzen keinen unlöslichen Niederschlag giebt und somit ein Mittel darstellt, einfach-saures Phosphat von zweifach-saurem Phosphat zu trennen.

Ausführung.

Man ermittelt zunächst in dem Harn (50 ccm) in der S. 59 angegebenen Weise durch Titrieren mit Uranlösung die Gesamtphosphorsäure, fällt dann in einer anderen Probe desselben Harnes (50 ccm) die Phosphorsäure des einfach-sauren Phosphats mit 10 ccm einer 10% Chlorbariumlösung aus, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates den in Lösung gebliebenen Teil der Phosphorsäure, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese letzteren 50 ccm nur 41,6 ccm Harn entsprechen. —

Diese letztgefundene Zahl stellt die Menge des Phosphorsäuregehaltes der zweifach-sauren Phosphate (Monophosphate) dar; zieht man diese Menge von der gefundenen Gesamtphosphorsäure ab, so bleibt als Differenz die in Form einfach-saurer Phosphate vorhandene Phosphorsäure.

Beurteilung.

Die gefundenen Werte bedürfen nach V. Lieblein einer Korrektur, da beim Ausfällen von einfach-sauren Phosphaten mit Chlorbarium etwa 3% der Phosphorsäure als zweifach-saures Salz in Lösung bleiben; es ist deshalb der gefundene Phosphorsäurewert des einfach-sauren Salzes um diese Grösse zu erhöhen (man zählt der gefundenen Phosphorsäure des einfach-sauren Phosphates 3% Phosphorsäure hinzu) und die gleiche Zahl von dem gefundenen Phosphorsäuregehalt des zweifach-sauren Phosphates in Abzug zu bringen.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 20. 52.

²⁾ Centrbl. med. Wissenschaft. 1892. 689.

Als Ausdruck für das absolute Maass der Acidität im Harn könnte die Phosphorsäure im zweifach-sauren Phosphat dienen; es wäre aber nach Lieblein wohl richtiger, nur zwei Drittel dieser Phosphorsäure für die Acidität des Harns in Rechnung zu setzen, da ein Drittel dieser Phosphorsäure an fixe Basis gebunden ist.

Wahl der Methode.

Für die Bestimmung der Acidität des Harns für gewöhnliche vergleichende Zwecke sind die geschilderten Verfahren allerdings zu kompliziert und zeitraubend und man wird sich mit der S. 7 angegebenen einfachen Methode behelfen. Für besondere Fälle müsste die eine der Methoden in Anwendung kommen.

Trennung der Erdphosphate von den Alkaliphosphaten.

Bezweckt man eine getrennte Bestimmung der an die Alkalien oder an die alkalischen Erden gebundenen Phosphorsäure, so versetzt man 100—200 ccm Harn mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, sammelt den nach 12 stündigem Stehen ausgeschiedenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Man spritzt den Niederschlag, nachdem man das Filter mit einem Glasstab durchstossen hat, in ein Becherglas, löst ihn unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure, verdünnt mit Wasser bis auf 50 ccm, fügt 5 ccm essigsaures Natron hinzu und titriert mit Uranlösung, wie angegeben. Resultat: Phosphorsäure an Kalk und Magnesia gebunden. Im Filtrate fällt man nach Zugabe von Magnesiamischung die an die Alkalien gebundene Phosphorsäure, sammelt nach 12 stündigem Stehen den Niederschlag und verfährt wie oben angegeben. Resultat: Phosphorsäure an Alkalien gebunden.

12. Kieselsäure. SiO_2 .

Kieselsäure wurde zu 0,03 g im Liter Harn gefunden.

Nachweis und quantitative Bestimmung.

Die mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossene Schmelze der Harnasche wird in Salzsäure gelöst und die Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft. Man erwärmt die Schale mit Inhalt noch eine Stunde bei 140°C. , versetzt mit etwas Salzsäure und Wasser und sammelt die abgeschiedene Kieselsäure auf einem Filter. Nach dem Auswaschen des Rückstandes wird das Filter mit Niederschlag im Platintiegel geglüht und der Tiegel nach dem Erkalten gewogen.

Gewicht = Kieselsäure. SiO_2 .

Qualitativer Nachweis.

Giebt in der Boraxperle das bekannte Skelett, ist weder in Säuren, noch Wasser löslich.

13. Salpetersäure. HNO_3 (N_2O_5 Anhydrit).

Salpetersaure Salze enthält jeder Harn in geringer Menge, die wahrscheinlich aus dem Trinkwasser und der Nahrung stammen. Mit der Zunahme der Harnfäulnis verschwindet die Salpetersäure, die zu 0,05—0,1 g in der täglichen Harnmenge gefunden wurde.

Nachweis.

Man konzentriert Harn mit Kaliumhydroxydlösung und behandelt dann mit Schwefelsäure; aus den im Rückstande befindlichen Chloriden und Nitraten wird durch Schwefelsäure Chlor und Untersalpetersäure entwickelt, welche Dämpfe darüber gehaltenes Jodkaliumpapier bläuen und Indigopapier entfärben.

14. Salpetrige Säure. HNO_2 .

Diese ist im Harn nachweisbar, wenn derselbe in Gärung übergegangen war und entsteht hauptsächlich durch Reduktion der salpetersauren Salze.

Nachweis.

1. Säuert man Harn mit etwas Schwefelsäure oder Essigsäure an und giebt etwas Jodkalium und einige Kubikcentimeter Stärkekleister hinzu, so entsteht bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine tiefblaue Färbung.
2. Bringt man in ein Proberöhrchen etwa 0,02—0,03 g kristallisierte Naphthionsäure oder noch besser 10 Tropfen einer filtrierten Lösung von 2 g chemisch reinem Natriumnaphthionat und 1 g β -Naphtholpuriss. in 200 ccm destilliertem Wasser, 5—6 ccm des Harnes, schüttelt gut durch, fügt 2—3 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu und schüttelt abermals während einer Minute kräftig durch, so tritt auch bei Spuren von HNO_2 beim langsamen Einfließenlassen von 20—30 Tropfen Ammoniak in das schief gehaltene Probierröhrchen an der Berührungsstelle ein rosa gefärbter Ring auf; beim Schütteln wird die Flüssigkeit rosa oder dunkelrot je nach der Menge der salpetrigen Säure. Man betrachtet die Farbenercheinung ferner im durchfallenden Lichte, da sehr

verdünnte Lösungen von Naphtionsäure veilchenblau fluoreszieren (E. Riegler).¹⁾

15. Wasserstoffsuperoxyd. H_2O_2 .

Dasselbe wurde von Schönbein im Harne nachgewiesen.

Der Nachweis ist schwierig, da die für H_2O_2 gebräuchlichen Reaktionen durch andere im Harne vorhandene Stoffe gestört werden; zudem ist das Wasserstoffsuperoxyd nur in unendlich geringen Mengen vorhanden.

16. Gase im normalen Harn.

Nach Untersuchungen von Plana und Morin sind die beim Kochen von Harn entweichenden Gasmengen hauptsächlich Kohlensäure und beträgt die innerhalb 24 Stunden im Harne ausgeschiedene Menge zwischen 50—200 ccm. In geringer Menge befinden sich auch Sauerstoff und Stickstoff im Harn. Nach anstrengenden Gängen, durch Steigerung der Herz- und Atmungsthätigkeit nimmt der Gehalt an Kohlensäure zu.

In besonderen Fällen bei Pneumaturie ist das Gas als solches frei, nicht gelöst vorhanden und entweicht dasselbe beim Entleeren des Harnes mit hörbarem Geräusch; derartiges Entweichen von Gas wurde auch bei Diabetikern schon beobachtet; hier wird wohl der Zucker durch eine Gärung in der Blase zum Teil zersetzt worden sein.

Nachweis der Kohlensäure.

Dieselbe weist man dadurch nach, dass man durch Kalilauge getrocknete Luft durch den Harn leitet und diese Luft wieder durch klares Barytwasser, aus reinstem von NaOH freien Ätzbaryt hergestellt, streichen lässt. Eine Trübung des letzteren zeigt Kohlensäure an.

B. Organische Stoffe.

1. Aceton. Dimethylketon. $CH_3-CO-CH_3$.

Zu 0,01 g soll das Aceton in der Tagesmenge Urin von Gesunden ausgeschieden werden. Der Acetongehalt wird aber im Harne ganz beträchtlich vermehrt bei solchen Krankheiten, bei solchen pathologischen Prozessen, die einen vermehrten

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1896. 35. 677 und 1897. 36. 377.
Spaeth, Untersuchung des Harnes.