

I. Teil. Allgemeiner Teil.

A. Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften des Harnes.

Die Farbe des Harnes.

Die Farbe des normalen Harnes ist ein mehr oder weniger gesättigtes Gelb (Strohgelb, Goldgelb, Bernstein gelb); sie ist im allgemeinen außer von der Konzentration des Harnes von der geringeren oder größeren Menge der vorhandenen normalen Farbstoffe (vor allem von Urochrom, dann von Uroosein, Uroerythrin, Urobilin) abhängig mit Ausnahme des diabetischen Harnes, der auch bei starker Konzentration häufig hell gefärbt ist. Auch die Reaktion des Harnes beeinflusst die Farbe. Saure Harn sind stets intensiver gefärbt; alkalischer Harn erscheint, auch wenn er konzentriert ist, hellgelb, manchmal mit grünlichem Stiche. Beim Stehen an der Luft dunkelt der saure Harn gewöhnlich etwas nach, was davon herrührt, daß als Farbstoffe, deren mehrere vorhanden zu sein scheinen, auch Chromogene zugegen sind, die durch Oxydation, beim Stehen von Harn an der Luft, erst Farbstoffe liefern.

Nach Vogel unterscheidet man folgende neun Farbentöne im Harn:

- | | | |
|---------------------------------|---|---------------------|
| 1. blaßgelb, | } | blasse Harn, |
| 2. hellgelb, | | |
| 3. gelb, normal gefärbter Harn, | | |
| 4. rotgelb, | } | hochgestellte Harn, |
| 5. gelbbrot, | | |
| 6. rot, | | |
| 7. braunrot, | } | dunkle Harn. |
| 8. rotbraun, | | |
| 9. braunschwarz, | | |

Ein blasser Harn, der selten stark sauer, häufig neutral oder alkalisch reagiert, deutet auf eine größere Vermehrung des Harnes hin; eine blasse Färbung des Harnes läßt mit Sicherheit das Vorhandensein einer akuten fieberhaften Krankheit ausschließen. Ein vorübergehend blasser Harn kann bei Gesunden nach reichlichem Wassergenuß, nach Gebrauch harntreibender Mittel, nach Narkosen ausgeschieden werden.

Normal gefärbte Harne zeigen an, daß Krankheiten, die eine blasse oder stark gefärbte Farbe des Harnes veranlassen, nicht zugegen sind.

Dunkelgelbe bis braunrote, hochgestellte Harne sind in der Regel reich an festen Bestandteilen, reich an Harnstoff und nicht stark sauer; diese Harne sind häufig Begleiter von fiebernden Krankheiten, sie kommen jedoch auch bei Gesunden in den Fällen vor, in denen eine Wasserabscheidung durch die Nieren vermindert ist (nach reichlichen Mahlzeiten, nach starker Muskelarbeit, nach großen Märschen mit viel Schweißabsonderung, nach knapper Aufnahme von Getränken).

Eine abnorme Färbung des Harnes ist durch pathologische Zustände oder durch zufällige Farbstoffe, von Arzneien oder von ähnlichen Stoffen herrührend, bedingt.

Abnorm gefärbt sind Harne bei pathologischen Zuständen:

blaß (dauernd) bei Diabetes insipidus (mit sehr niedrigem spezifischem Gewichte), bei Diabetes mellitus (hier mit meist hohem spezifischem Gewichte), bei chronischer Nephritis, bei Schrumpfnieren, bei Anämischen, Chlorotischen, Nervenleidenden;

milchig infolge des Ausscheidens von Fett bei Chylurie (Filanose), bei eiterigen Erkrankungen (Vorhandensein von Eiter), bei Pyelitis, Cystitis, bei Hysterie mit Absonderung von Milch und Milchzucker. H. Kramer beobachtete milchige Harne infolge einer Eiweißemulsion bei sehr schwerer Nierenstörung unmittelbar vor dem Tode;

gelbrot, braunrot, burgunderrot, auch ziegelrot mit dem gleichen Sedimente (sedimentum lateritium, Urate), bei Digestionsstörungen und fieberhaften Krankheiten, bei Erkrankungen des Herzens (Stauungsharn), infolge starken Gehaltes an Urobilin und Uroerythrin, auch an Urorosein (besonders bei Pneumonie), bei Hämatoporphyrinurie;

rötliche (fleischwasserfarben oder blutrot), im reflektierten Lichte grünlische Farbe, kann auf einen Gehalt an Blut oder an gelöstem Hämoglobin deuten; solche Harne zeigen manchmal auch einen violetten Schimmer; meist finden sich hier Trübungen des Harnes vor (Blutkörperchen usw. im Sedimente), wodurch sich diese Harne in ihrer Farbe von Urobilin enthaltenden unterscheiden; bei starkem Urobilingealte (Urobiliniæterus, Lebercirrhose) kann der Harn dunkelgelbe bis braunrote Farbe annehmen;

gelbgrüne bis gelbbraune (bierbraune) Farbe mit gefärbtem Schaume kann durch Gallenfarbstoffe (bei Gelbsucht), durch Blut, Methämoglobin (nach Vergiftungen mit Arsenwasserstoff) bedingt sein; auch bei Cystinurie zeigt sich diese Färbung;

dunkelbraune bis schwarze Färbung ist veranlaßt durch beigemischte abnorme Pigmente, durch Blut, Methämoglobin, Melanin (letzteres bei Pigmentkrebs, bei melanitischen Tumoren); alkaptonhaltige Harne (s. d.) dunkeln durch Oxydation nach; dunkle Farbe zeigt Harn bei Skorbut;

Blaufärbung des Harnes, Ausscheidung von bläulich schillernden Häutchen auf der Oberfläche des Harnes oder von blauen Kryställchen im Sedimente ist veranlaßt durch Indicanausscheidung (Indigo) bei Indicanurie, Cholera, Typhus;

grüne oder grünblaue Färbung eines Harnes kann durch Indican oder durch Indigo und Urobilin oder durch das Vorhandensein des *Bacillus pyocyaneus* (bei Entzündungen der Blase vorkommend) bedingt sein.

Nach dem Gebrauche von Arzneien oder von anderen Stoffen kann eine Färbung des Harnes stattfinden, und zwar:

eine goldgelbe, nach Zusatz von Alkalien rote, bei dem Gebrauche von Rheum, Senna, Frangula, Cascara, Santonin, nach dem Einnehmen von viel Salicylsäure; Santoninharn zeigt meist eine safrangelbe Farbe mit grünlichem Schimmer;

eine gelbrote bis blutrote nach Antipyringenuß, nach Genuß von Antifebrin, Analgen, Sulfonal, Trional, Tetronal, Purgatin; eine rötliche Färbung tritt auch nach dem Einnehmen von Istizin auf;

eine nach Zusatz von Alkali dunkelrote nach dem Einnehmen von Phenolphthaleinpräparaten, Purgin;

eine rosarote nach dem Einnehmen von Pyramidon; eine Rotfärbung veranlaßt nach Becker der reichliche Genuß von Reizkerpilzen; der rote Farbstoff wird gleich dem Blutfarbstoffe bei der Hellerschen Probe mitgerissen und könnte scheinbaren Blutharn vortäuschen; auch nach dem reichlichen Genuße anderer Pilze (Wacholdermilchling) wurde nach kurzer Zeit von v. Notthafft dunkelrotbraune Färbung des Harnes beobachtet;

rosafarbiger, fluorescierender Harn wurde nach dem Essen von mit Eosin gefärbten Bonbons wiederholt gefunden;

eine grünlichgelbe bis grünlichschwarze nach dem Gebrauche von Thallin, Cephalantin, Aspidium filix mas;

eine grüne nach dem Gebrauche von Cytisin, von der Pipitzahoinsäure der Rad. Perezia, von Bulbine bulbosa; nach dem Einnehmen eines Geheimmittels, das Methylenblau enthielt, wurde Grünfärbung des Harnes beobachtet;

eine blaue, grünblaue bis dunkelblaue beim Gebrauche von Methylenblau;

eine rotbraune bis schwarze nach dem Einnehmen von Azobenzol, Phenokoll, Guajacol;

eine sofort oder nach dem Stehen braune bis braunschwarze nach innerlichem und äußerlichem Gebrauche von Phenol, Kresol, Brenzkatechin, Thymol, Resorcin, Gerbsäure, Naphthalin und dessen Verbindungen; braune Farbe nimmt der Harn auch an nach Chinin- und Kairingenuß;

eine dunkelgrüne bis schwarzgrüne nach dem Einnehmen von Bromoformium, Salol, Pyrogallol, Arbutin;

eine olivengrüne Färbung erhielt z. B. Harn von Personen, die sich in Räumen aufhielten, deren Böden mit tetralinhaltiger Bodenwischse gebohnt waren (Naphtholderivate).

Endlich sind in der Literatur Fälle bekannt, wo nach dem Genusse von mit Anilinfarben gefärbten Zuckerwaren gefärbte Harne entleert wurden; auch die Pigmente von Krapp, Rüben, Heidelbeeren sollen unter Umständen in den Harn übergehen können.

Bestimmung der Harnfarbe.

Zur Bestimmung der Harnfarbe füllt man eine entsprechende Menge vorher filtrierten Harnes in ein weißes Glas von 5–10 cm Durchmesser und betrachtet bei durchfallendem Lichte die Harnfarbe am besten durch Vergleichen mit einem normalen Harne, von dem man die gleiche Menge in ein Gefäß von gleichem Durchmesser gefüllt hat; man bezeichnet die Farbe des Harnes nach den angegebenen Farbentönen.

Sonstige Beschaffenheit des Harnes.

Klarheit. Durchsichtigkeit. Fluorescenz.

Normaler, eben entleerter Harn zeigt meist eine fast klare, durchsichtige Beschaffenheit (nur ein unmittelbar nach einer Mahlzeit entleerter Harn ist hie und da weniger durchsichtig, er kann auch getrübt sein) und eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Fluorescenz; blaßgelber Harn hat gewöhnlich eine bläuliche, rotgelber eine mehr grünliche oder gelbliche. Beim eiweißhaltigen und beim ammoniakalisch gewordenen Harne tritt die Fluorescenz mehr in Erscheinung wie beim normalen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich in der oberen Hälfte des Glases, wenn man den Harn in ein Sedimentierglas gegeben hat, kleine, sich allmählich zu Boden senkende zarte Wölken — *nubeculae* — Blasenschleim aus. Sie stammen aus den Harnwegen (von der Oberfläche der Blasen- und Harnröhrenschleimhaut) und bestehen mikroskopisch betrachtet aus Mucin, Schleimkörperchen als rundlich granulierten Zellen, aus Plattenepithelien der Blase und der Urethra.

Bei längerem Stehen (24 Stunden) an einem kühlen Orte setzt sich, wenn der Harn nicht ein sehr verdünnter ist, ein krystallinischer, sandiger, nicht selten rötlich gefärbter Niederschlag ab, der aus harnsauren Salzen besteht, auch Harnsäure und oxalsaurer Kalk enthalten kann und der sich bei gelindem Erwärmen löst.

Wird der Harn schon trübe entleert oder tritt die Trübung bald nach der Entleerung auf, so kann es sich um eine krankhafte Veränderung handeln; das Sediment ist dann in der am Schlusse angegebenen Weise genau (besonders mikroskopisch) zu prüfen.

Aufschluß über die Art der Trübung kann man oft durch einige Vorproben gewinnen. Wenn der Harn durch Erwärmen im Wasserbade oder über kleiner Flamme (im Reagenzglas) sich klärt, so ist die Trübung meist durch harnsaure Salze bedingt; tritt keine vollständige Klärung ein, dann können, zumal wenn bei weiterem Erhitzen eine noch stärkere Trübung erfolgt, Eiweiß (auch Phosphate) mit den harnsauren Salzen zugleich vorhanden sein. Setzt man 10–20 Tropfen Essigsäure zu, so tritt Klärung ein, wenn Phosphate die Trübung veranlaßt haben. Wird wiederum

eine Klärung nicht erzielt, dann setzt man Salzsäure zu; in dieser würden sich Trübungen, durch oxalsäuren Kalk bedingt, lösen. Erfolgt keine klare Beschaffenheit des Harnes, dann schüttelt man eine weitere Probe des Harnes mit Natronlauge; tritt Lösung ein, dann war die Trübung oder Ausscheidung durch Harnsäure (krystallinische) bedingt; vorhandener Eiter (bei entzündlichen Prozessen des Urogenitalapparates) macht sich durch eine gelatinöse Transparenz erkenntlich (s. Donnésche Eiterprobe). Eine Trübung, durch Fett veranlaßt, verschwindet auf Zusatz von Äther. Wenn diese Proben erfolglos waren, dann kann die Trübung durch Bakterien, durch größere Schleimmengen (Katarre der Harnröhre, Blase, Vagina), Blut, Epithelien, Cylinder usw. bedingt sein. Vorhandene Blutmengen würden sich beim Erwärmen des Harnes durch die Abscheidung rot- oder braunrotgefärbter Phosphate zu erkennen geben (Mikroskopische Prüfung!).

Konsistenz.

Normaler Harn ist dünnflüssig wie Wasser und gibt beim Schütteln einen bald verschwindenden, nicht gefärbten Schaum; bei zuckerhaltigem Harn hält der Schaum längere Zeit. Harn, der Eiter enthält, ist dickflüssig (bei Cystitis, Pyelitis); gallertartig kann er werden bei Chylurie (viel Fettgehalt) und bei größeren Mengen an Eiweißstoffen. Beobachtet wurde auch zäher saurer Harn, der wenig Eiweiß enthielt; wahrscheinlich ist diese Beschaffenheit des Harnes, den sich Kranke manchmal aus dem Harnkanale förmlich herausziehen können, durch den *Bacillus viscosus* bedingt.

Geruch.

Der Geruch des normalen Harnes ist eigentümlich aromatisch, an Fleischbrühe erinnernd; über die Stoffe, die den Geruch bedingen, ist nichts Sicheres bekannt. W. Dehn und F. A. Hartmann¹⁾ bezeichnen als Ursache des Harngeruches eine Urinoid genannte, neutrale, schlecht riechende Substanz, die im Harn in gebundener Form vorhanden ist und die durch fermentative Einwirkung oder durch Schwefelsäure freigemacht werden kann.

Bei der Veränderung und Zersetzung des Harnes außerhalb oder bei pathologischen Verhältnissen innerhalb der Blase kann der Harn einen anderen Geruch annehmen, so

- einen ammoniakalischen, urinösen bei ammoniakalischer Gärung;
- einen fauligen, jauchigen bei Anwesenheit von Eiter, bei jauchiger Cystitis;

- einen fäkulenten bei Eiter und Blut enthaltendem Harn, wenn Darmbestandteile in die Blase gelangen, bei jauchigen Tumoren; beim Ansäuern eines solchen Harnes entwickeln sich übelriechende Stoffe (flüchtige Fettsäuren usw.); man wird hier einen vorhandenen Bodensatz oder eine auch geringe Abscheidung mikroskopisch auf die Anwesenheit von Fäces (Muskelfasern usw.) prüfen. Vorsicht ist bei der Beurteilung geboten, ob die gefundenen Fäcesbestandteile nicht durch Verunreinigungen veranlaßt worden sind;

- einen Geruch nach Schwefelwasserstoff bei schwerem Blasenkatarrh (Cystitis), oder wenn *Bacterium coli* in die Blase kommt.

Bei einem Gehalte an Aceton (bei starkem Diabetes) zeigt der Harn einen ausgeprägten Obstgeruch; auch bei fieberhaften Krankheiten, insbesondere

¹⁾ Journ. Americ. Chem. soc. 1914. 36. 2218; Südd. Apoth.-Z. 1915. 55. 547.

wenn bakterielle Zersetzungen von Blut mitspielen, kann der gleiche Geruch beobachtet werden.

Endlich erhält der Harn nach Aufnahme gewisser Stoffe in den Organismus, entweder nach dem Genuß oder nach dem Einatmen derselben einen besonderen Geruch, so einen Veilchengeruch nach der Aufnahme von Terpentinöl, Eucalyptol, Myrtol, einen gewürzigen nach dem Einnehmen von Copaivabalsam, von Kubeben, Safran, von ätherischen Ölen, einen Pfefferminzgeruch nach dem Gebrauche von Menthol. Widerlich ist der Geruch nach dem Genuß von Knoblauch, von Spargel (soll nach M. Nencki von Methylmercaptan herrühren; nach Crowne¹⁾ rührt der Geruch des Spargelharnes von einem in den Spargeltrieben enthaltenen ätherischen Öl her). Der Genuß von Baldrian, von Laucharten, von Castoreum u. dgl. veranlaßt auch einen bestimmten Geruch des Harnes; meist gehen die Riechstoffe unverändert in den Harn über.

Mit Beziehung auf das Gesagte ist es wichtig, den Geruch des Harnes unmittelbar oder wenigstens doch kurze Zeit nach dem Entleeren aus der Blase festzustellen.

Geschmack.

Der Geschmack des Harnes ist salzig und bitterlich (vom Chlornatrium- und Harnstoffgehalt des Harnes herrührend); bei diabetischem Harn mit einem Zuckergehalte von einigen Prozenten kann der Geschmack süßlich werden.

Weitere physikalische Eigenschaften.

Optisches Drehungsvermögen. Kolloide im Harn. Viscosität. Oberflächenspannung. Oberflächendruck.

Der normale Harn ist optisch aktiv; er dreht die Ebene des polarisierten Lichtes immer etwas nach links, etwa $0,05^\circ$ ($0,01^\circ$ — $0,04^\circ$ nach Untersuchungen von Takayasu), niemals nach rechts; ebenso zeigt der Harn eine, wenn auch nur geringe Reduktionsfähigkeit.

Die Linksdrehung ist durch Spuren von gepaarten Glykuronsäuren und von Eiweißstoffen bedingt. Stärkere Drehung des Harnes wird durch vermehrte Anwesenheit der genannten Stoffe, durch einen Gehalt an β -Oxybuttersäure, auch an Lävulose, Rechtsdrehung des Harnes durch rechtsdrehende Zucker, Dextrose, Maltose, Milchzucker veranlaßt.

Nach den Beobachtungen und Untersuchungen verschiedener Forscher (K. A. H. Mörner, E. Salkowski, Hofmeister und seine Schüler, G. Klemperer, K. Sasaki, Savaré und Ebbecke, Lichtwitz, O. Rosenbach) enthält der Harn geringe Mengen kolloider, nicht dialysierbarer und nicht koagulabler Stoffe, Kolloide, die auf Goldlösung Schutzwirkung ausüben; sie können im normalen Harn in einer Menge von 0,4—1,2 g im Liter vorhanden sein. Nach Lichtwitz und Rosenbach¹⁾ sind die Kolloide darstellbar durch Dialyse, durch Schütteln mit Benzin, durch Fäll-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1909. 61. 112.

mit Alkohol; an der Schutzwirkung sind beteiligt die eiweißfällenden Substanzen des Urins und das komplexe stickstoffhaltige Kohlenhydrat Sal-kowskis. Über die Verhältnisse der Kolloide beim Harn, über die Beeinflussung der Lösungsverhältnisse durch die Kolloide im Harn bringt eingehende Mitteilungen H. Schade¹⁾.

Die Viscosität des Harnes ist größer wie die des Wassers. C. Posner²⁾ prüfte die Frage, ob unter den die Ausscheidung des Harnes regelnden Bedingungen auch dessen innere Reibung eine wesentliche Rolle spielt. Für die Versuche wurde das Ostwaldsche Viscosimeter verwendet. Für normalen, d. h. sauren, von Eiweiß und Formelementen freien Harn wurden gefunden: Spez. Gew. 1,016, $\eta = 1,02$; Spez. Gew. 1,022, $\eta = 1,09$; Spez. Gew. 1,024, $\eta = 1,14$. Die Viscosität steigt demnach, eigentlich selbstverständlich mit der Konzentration. Eiweiß, Zucker bewirken keine nennenswerten Differenzen; deutliche Abweichungen ergeben sich aber, wenn der Harn Formelemente (Blutkörperchen, Leukocyten, Cylinder) enthält; bei Nephritikerharn kann die Viscosität auf 1,7, bei Blutharn auf 1,9 ansteigen.

Die Oberflächenspannung des normalen wie pathologischen Harnes ist stets geringer als die des Wassers; sie verhält sich nach C. Posner³⁾ wie 80—90%:100% bei einem Wassertropfen; doch gibt es Urine mit einer Tropfengröße von nur 60%.

Die Oberflächenspannung ist wenig abhängig von der gesamten Konzentration, sehr beeinflusst, herabgedrückt wird sie aber durch die Gegenwart und Konzentrationsänderung gewisser Stoffe, so besonders der gallensauren Salze, dann von Peptonen, Hemialbumosen, Kolloiden; die letzteren und die sog. Semikolloide, die beide in vermehrten Mengen in pathologischen Urinen vorkommen und die die Oberflächenspannung erniedrigen, bezeichnen H. Bechhold u. L. Reiner⁴⁾ als Stalagmone; sie scheinen teils im Zusammenhange mit Eiweißabbauprodukten (Urochrom, Urochromogen, Oxyproteinsäure) zu stehen, teils den Albumosen oder Peptonen, auch den Eiweißstoffen und Gallenbestandteilen zuzugehören.

Am nächsten ist die Oberflächenspannung des Harnes der des Wassers bei Diabetes insipidus, den tiefsten Grad erreicht sie bei Anwesenheit von Gallensäuren und Blut. Je niedriger die Spannung, je kleiner also die Harn Tropfen sind, um so mehr vergrößert sich die gesamte Oberfläche, so daß Oberflächenspannung und Viscosität in naher Beziehung stehen. Auf der starken Erniedrigung der Oberflächenspannung basiert die sog. Haysche Reaktion (Haykraft) zum Nachweise der Gallensäuren im Harn; auf den Harn gestreute Schwefelblumen sinken in gallensaurem Harn schnell zu Boden, während sie sonst an der Oberfläche schwimmend bleiben. (Siehe Probe beim Nachweis von Gallensäuren.)

Die Verminderung der Oberflächenspannung benutzt W. Schemensky⁵⁾ zu einer indirekten Methode ihrer Bestimmung und dazu das Stalagmometer von F. Traube. Diese stalagmometrische Tropfmethode wurde von Traube⁶⁾ zu Untersuchungen über den Haftdruck (Oberflächendruck) verwendet; für normale Harn ergab sich eine Tropfenzahl 102—115, bei pathologischen eine solche von 115—140.

Nach E. Duhot u. Ch. Gernez zeigen die Urine verschiedener gesunder Menschen starke Schwankungen in der Oberflächenspannung; sie ist ähnlich wie die Dichte von den Mahlzeiten, eingenommenen Getränken, abgegebenen Schweißmengen abhängig.

Über die Bestimmung der Viscosität, die Messung der Oberflächenspannung finden sich bei H. Schade⁷⁾ nähere Angaben.

Sehr eingehend berichtet hierüber und über die physikalisch-chemische Untersuchung des Harnes überhaupt Fil. Bottazzi.⁸⁾

Reaktion des Harnes.

Die Reaktion des vom gesunden Menschen beim Einnehmen gemischter Kost entleerten Harnes ist in der Regel eine saure, schwach saure, da

¹⁾ Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1909. 4. 175; H. Schade, Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. T. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1921.

²⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1915. 52. 1106.

³⁾ Ebenda 1916. 53. 890.

⁴⁾ Münch. med. Wochenschr. 1920. 67. 891. Auch L. Reiner, Umschau 1921. 25. 765 (über Stalagmone des Urins und ihre diagnostische Bedeutung).

⁵⁾ Münch. med. Wochenschr. 1920. 67. 773. 1407.

⁶⁾ Pflügers Archiv 1904. 105. 541; 1908. 123. 419; Biochem. Zeitschr. 1908. 10. 371; 1922. 130. Heft 5/6; Chem. Ztg. 1923. 47. 47.

⁷⁾ a. a. O.

⁸⁾ C. Neuberg, Der Harn usw. J. Springer, Berlin 1911.

die Summe der Säureäquivalente die der Basenäquivalente überwiegt. Nach E. Stadelmann¹⁾ betragen die Säureäquivalente (Cl, SO₄, PO₄) in Summa etwa 0,4648 (0,378), die Basenäquivalente (Na, K, NH₄, Ca, Mg) etwa 0,3188 (0,3488), beide auf ihre Wasserstoffäquivalente umgerechnet.

Die Säuren entstehen aus neutralen Verbindungen, z. B. aus Eiweiß, Lecithin bei der Verbrennung im Zellstoffwechsel; so entsteht die Schwefelsäure aus dem Schwefel des Eiweißes, die Phosphorsäure aus dem Phosphor des Lecithins und der Nucleinsäure. Als weitere Produkte des Stoffwechsels entstehen organische Säuren, von denen besonders die Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, die aromatischen Oxyssäuren, Oxyproteinsäuren u. a. zu nennen sind.

Normaler Harn reagiert, wie erwähnt, sauer, und zwar ist diese saure Reaktion bedingt durch die Gegenwart saurer Salze (saures harnsaures Natrium, Mononatrium-, Monokalium- und Monocalciumphosphate); es kann aber auch einfach saures Phosphat (Dinatriumphosphat) zugegen sein; sind diese Salze in einem bestimmten Verhältnisse vorhanden, dann kann der Harn amphoter — sauer und alkalisch zugleich — reagieren.

Nach der Ionentheorie wird die saure Reaktion, oder richtiger gesagt die Stärke der Acidität des Harnes, an der je nach der Dissoziation die verschiedenen anorganischen und organischen Säuren beteiligt sind, durch die Menge der in den Säuren vorhandenen Wasserstoffionen oder durch die Konzentration der Lösung an ionisiertem Wasserstoff bedingt und bestimmt.

Nach den quantitativen Verhältnissen der verschiedenen Bestandteile des Harnes kann ohne weiteres die Auffassung als gerechtfertigt gelten, daß die Hauptursache der Acidität des Harnes das saure Natriumphosphat ist, weil keine andere, ebenso schwache Säure in größerer Menge im Urin vorkommt. (F. Bottazzi a. a. O.) Daß an der sauren Reaktion des normalen Harnes das saure Phosphat einen ganz wesentlichen Anteil hat, erkannte bereits J. v. Liebig.

Die Reaktion des Harnes ist sehr abhängig von der Nahrung; nach reichlicher Mahlzeit entleerter Harn wird nur sehr schwach sauer, ja sogar schwach alkalisch reagieren, da die Salzsäure des Magens für die Verdauung in Anspruch genommen wird; auch durch körperliche schwere Arbeit wird die Reaktion beeinflusst, solcher Harn reagiert sauer. Reichliche eiweißreiche Nahrung, so Fleischnahrung, veranlaßt ebenfalls die Bildung und Entleerung eines sauren Harnes (vermehrter Eiweißumsatz). Pathologisch nimmt die normale saure Reaktion des Harnes zu im Fieber (vermehrter Verbrauch von Körpereiwweiß) und bei Krankheiten mit gesteigertem Eiweißzerfall (Magenkarzinom). Vermehrt kann die saure Reaktion auch sein bei Diabetes, bei der harnsauren Diathese, bei Skorbut, Leukämie.

Nach L. Liebermann²⁾ rührt die saure Reaktion des Harnes zum Teil wenigstens von der Zerlegung der alkalischen Salze des Blutplasmas durch

¹⁾ Archiv exp. Physiol. Patholog. 1885. 17. 433.

²⁾ Archiv Physiol. 1893. 54. 585.

die sauer reagierenden Stoffe der Nierenepithelzellen (Lecithalbumine) her; diese sauren Stoffe zerlegen dann die im Blutplasma vorhandenen Salze, harnsaures Natrium und einfach phosphorsaures Natrium, und wandeln sie in saure Salze um.

Alkalische Reaktion kann der Harn annehmen, wenn in diesen mehr als gewöhnlich Säure abstumpfende Verbindungen übergeben, wenn also die alkalisch reagierenden Bestandteile die sauren überwiegen, z. B. nach dem Genusse kohlenaurer Salze oder organisch-saurer Salze (saure Weine), von alkalischen Wässern, von Beerenfrüchten, Fruchtsäften, die bei der Verbrennung im Körper Carbonate geben, bei überwiegender Pflanzenkost (Kartoffeln), weswegen auch der Harn der Pflanzenfresser meist alkalisch reagiert, bei Magenkranken nach häufigem Erbrechen oder nach Magenausspülungen, nach dem Genusse gewisser Medikamente, bei Krankheiten, bei denen bereits im tierischen Organismus die Umwandlung des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat vor sich geht, durch Sekretion alkalischer Flüssigkeiten in die Harnwege (bei Blasenkatarrh, Tripper), durch Beimischung größerer Mengen Blut und Eiter. Mit alkalischer Reaktion entleerter Harn ist indessen nicht pathologisch, wenn die Reaktion durch fixes Alkali bedingt ist; anders aber liegt der Fall, wenn die alkalische Reaktion eines frischen Harnes durch die Anwesenheit von Ammoniumcarbonat veranlaßt wird (bei Cystitis), indem hier die sonst beim längeren Stehen des Harnes eintretende ammoniakalische Harn gärung durch die hiezu befähigten Organismen (bak-

terielle Zersetzung $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \end{array}$ bereits im Körper eingeleitet werden kann.

Wenn die alkalische Reaktion durch Ammoniumcarbonat verursacht wird, so verschwindet die anfangs eingetretene Bläuung roten Lackmuspapieres nach dem Trocknen des letzteren. Unterschied von freien Alkalien. Ein Ammoniumcarbonat enthaltender Harn bildet an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure benetzten Glasstabe weiße Nebel (Salmiak).

Bestimmung der Reaktion durch Titration.

Man prüft den möglichst frischen, gut durchmischten Harn mit empfindlichem blauem und rotem Lackmuspapier, sowie mit gelbem Curcumpapier qualitativ auf seine Reaktion.

Empfehlenswert ist die Prüfung mit schwach violetttem Lackmuspapier, das sich am empfindlichsten erweist, indem die violette Farbe die Grenze beider Reaktionen bezeichnet; solches Papier wird durch Säure deutlich rot, durch Alkalien tiefblau.

Wenn der Harn nicht alsbald untersucht werden kann, ist er zu konservieren. (Etwas Chloroform oder einige Stückchen Campher; s. auch Konservierung des Harnes.)

Zur Bestimmung der Reaktion sind die verschiedenartigsten Verfahren und die mannigfachsten Vorschläge empfohlen und unterbreitet worden; daß wir eine ganz einwandfreie Methode bei der Zusammensetzung des Harnes wohl kaum jemals erwarten dürfen, wissen wir; deswegen wäre es besonders wünschenswert, daß eine einfache und leicht ausführbare Methode hiezu vereinbart würde, denn die Bestimmung der im Urin ausgeschiedenen Säuremenge hat für den Einblick in eine Reihe von Krankheiten eine wichtige theoretische, wie praktische Bedeutung. Die Aciditätsbestimmung bezweckt in erster Linie den Überschuß der Säureäquivalente über die Basenäquivalente zu ermitteln. Doch ist, wie schon O. Naegeli ganz richtig bemerkt, mit der Bestimmung dieser Zahl, dieser Harnacidität, die einen relativen Begriff darstellt, über die vom Körper

ausgeschiedene Säuremenge selbst noch gar nichts gesagt. Wenn der Urin sehr viel Säuren enthält, gleichzeitig aber auch viel Alkalien, so kann seine geringe Acidität durchaus nicht auf die wirklich vorhandene große Menge ausgeschiedener Säuren schließen lassen und erst die gleichzeitige Bestimmung der Basen kann uns über die richtige Menge der Säuren aufklären. Wir wissen auch durch die neueren Forschungen, daß die durch Titration gefundenen Werte nicht der wahren Acidität des Harnes entsprechen, sie geben lediglich, wie schon gesagt, die Neutralisationsfähigkeit des Harnes an, man erfährt dadurch die Menge des im Harn vorhandenen, durch Metall substituierbaren Wasserstoffes. Die Stärke oder die wirkliche Größe der Acidität des Harnes (die Ionenacidität), auch anderer Lösungen, ist durch die Menge der vorhandenen Wasserstoffionen bedingt; in größerer Menge vorhandene schwer dissoziierbare Säuren werden eine höhere Acidität durch Titration und eine niedrigere Ionenacidität geben; umgekehrt ist das Verhältnis, wenn die leichter dissoziierbaren in größerer Menge zugegen sind. Die Bestimmungen der absoluten Konzentration an Wasserstoff-

ionen (H^+ -Ionen) im Harn hat man unter Anwendung elektrischer Ketten (Konzentrationsketten) vorgenommen; aber auch diese Zahlen geben nur eine absolute Größe und sagen nichts darüber aus, welche einzelnen Bestandteile des Harnes wesentlich und in wie hohem Grade sie an der Zahl der vorhandenen Wasserstoffionen beteiligt sind. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und des

Prinzipes isohydrischer Lösungen, der Ionisationskonstante der Substanzen und der H^+ -Ionenkonzentration der Lösung kann man das Gleichgewicht mehrerer in Lösung befindlicher Säuren und Basen bestimmen. Wir kennen aber wieder nicht die Konstanten für alle Bestandteile des Harnes, wir kennen die einzelnen Bestandteile selbst noch nicht; es wären nur die zu berücksichtigen, die wegen ihrer starken Acidität für die Reaktionsverhältnisse in Betracht kommen (Henderson-

Spiro¹⁾). Die Bestimmung der H^+ -Ionenkonzentration haben Henderson²⁾, Walpole³⁾ mit Indikatoren vorgenommen. Die elektrometrische H^+ -Ionenbestimmungsmethode scheint jedoch die zuverlässigere zu sein (Henderson, Lawrence u. Spiro⁴⁾, Höber u. Jankowski⁵⁾, F. Bot-tazzi (a. a. O.).

Bestimmung der Reaktion nach O. Naegeli.⁶⁾

Erforderliche Lösungen:

1. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge,
2. $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure,
3. Als Indikatoren Phenolphthalein und Alizarinrot.

Ausführung.

a) 10 ccm des Harnes werden nach dem Zusetze von etwa 90 ccm Wasser und von 3—4 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge versetzt, bis ein rötlicher Farbenton bestehen bleibt, den man durch Vergleichen mit einer anderen, mit der gleichen Menge Wasser verdünnten Urinmenge leicht erkennen kann.

Die auftretende rote Farbe verschwindet anfangs immer wieder, allmählich dauert es länger, bis der rote Farbenton weggeht und endlich bleibt die erwähnte rötliche Nuance bestehen. Es ist dann der Neutralisationspunkt erreicht; die verbrauchte Menge der zugesetzten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge wird auf die Tagesmenge des Urins umgerechnet und die Acidität in der entsprechenden Menge Normalsalzsäure oder in Grammen Salzsäure ausgedrückt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH = 0,003646 g HCl = 0,0063 g Oxalsäure.

Der menschliche Tagesharn (1500 ccm) besitzt eine Acidität, die etwa 1,45—2,3 g Salzsäure entspricht.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1909. 15. 105.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 1910. 24. 40; S. P. L. Sørensen, ebenda 1909. 21. 131.

³⁾ Biochem. Journ. 1910. 5. 207.

⁴⁾ Biochem. Zeitschr. 1909. 15. 105; 1910. 24. 40.

⁵⁾ Hofmeisters Beiträge 1903. 3. 525.

⁶⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1900. 30. 313.

b) Durch das Ergebnis einer weiteren Titration und zwar mit $\frac{1}{10}$ Normal-salzsäure kann man die Frage beantworten, wieviel Säure einem Urin zugesetzt werden muß, bis freie Säure auftritt; man bewirkt dadurch eine Umlagerung der sekundären Phosphate, Urate, Oxalate usw. in saure Salze; die Sulfate und Chloride bleiben unangegriffen, die Carbonate werden ganz zerstört und ihre Alkalien an Salzsäure gebunden. Je mehr $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure also nötig ist für das Auftreten freier Säure, um so mehr sekundäre Salze sind zugegen; hiebei, bei der Ermittlung der „Säurekapazität“, hat sich das Alizarinrot als der geeignetste Indicator erwiesen. Die Ausführung dieser Titration wird wie die erste vorgenommen; man titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, bis das Alizarinrot gelb wird.

Sollte stark gefärbter Harn vorliegen, so daß das Ende der Reaktion schwer oder ungenau zu erkennen wäre, so schüttelt man etwa 50 ccm dieses Harnes mit ungefähr 1 g reiner (säure- und alkalifreier) Tierkohle, läßt eine Stunde stehen und verwendet das Filtrat.

Beurteilung und Verwertung der Resultate.

Die Resultate von der Bestimmung nach a) ergeben die Acidität — d. i. die in Form saurer Salze vorhandenen Phosphate, Urate, Oxalate —, die Ergebnisse der Bestimmung nach b) zeigen den Teil der Phosphate, Oxalate, Urate, Carbonate an, der, in Form neutraler Salze, der gewöhnlichen Aciditätsbestimmung sich entzieht. Infolgedessen entspricht die Summe des Phenolphthalein- und des Alizarinrotwertes in Äquivalenzwerten der Gesamtsäure der Phosphate, Urate, Oxalate und Carbonate. Um einen Begriff von der Menge der Basen zu erhalten, die im Urin der Körper verlassen, kann man den Phenolphthaleinwert einfach, den Alizarinwert (entsprechend dem Salze Na_2HPO_4) doppelt zählen, um die Gesamtmenge der Alkalien der Phosphate, Urate, Carbonate und Oxalate zu berechnen. Man bringt ihn dann am besten in Grammen reiner Natronlauge zum Ausdruck. Die Anwesenheit einer erheblichen Menge von Carbonaten würde diesen Wert unrichtigerweise zu hoch berechnen lassen; die als Sulfate und Chloride gebundenen Basen sind damit nicht ermittelt. Nicht gelingt die Titration einer alkalischen Lösung, in der Ammoniumcarbonat vorhanden ist; wir müssen deshalb den Harn vor der Umwandlung des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat bewahren; auch Alizarinrot reagiert auf dieses nicht mit genügender Schärfe; ebenso ist das Titrieren mit Salzsäure bis zum Auftreten freier Säure nicht exakt. Bei dieser Voraussetzung ist aber der Urin für Phenolphthalein nie alkalisch; also kommt diese einzige Ausnahme, bei der die Titration keine richtigen Resultate gäbe, außer Betracht; durch diese Umwandlung würde auch die Menge der ursprünglichen Säuren- und Basenäquivalente gestört sein und hätte eine solche Untersuchung kaum mehr Wert.

In dieser oben erwähnten Weise vorgenommen, ergibt nach Naegeli die Bestimmung der Reaktion bei verschiedenen Krankheiten große Differenzen und interessante Aufschlüsse. Urin beim Diabetes z. B. ist nicht nur reicher an sauren Salzen, sondern auch an neutralen, daher die Verarmung des Körpers an Basen.

Um die erwähnte störende Wirkung, den die Gegenwart von Ammoniaksalzen, von Kohlensäure, von Alkaliphosphaten, von Kalk und Magnesia, die bei der Neutralisation teilweise als basische Salze ausgeschieden werden, auf den Umschlag der Indicatoren und somit auf die Genauigkeit der Titration ausübt, teilweise zu vermeiden, haben F. Moritz¹⁾, O. Folin²⁾ folgende Verfahren empfohlen.

F. Moritz. 10 ccm Harn werden in einem etwa 150 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit ungefähr 4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung versetzt; wenn das Calcium als Oxalat vollkommen ausgeschieden ist, werden 15 ccm gesättigte Kochsalzlösung hinzugegeben, worauf man nach dem Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zum Farbumschlage titriert, der allerdings ebenfalls nicht so scharf ist, wie bei der Titration reiner Säuren.

Wenn der Harn schon ausgeschiedene Phosphate enthält, dann müssen diese vor der Titration durch den Zusatz einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure in Lösung gebracht werden; diesen Säurezusatz bringt man von dem Titrierergebnis in Abzug. Enthält der Harn Carbonate, so kann man dieses Verfahren nicht anwenden, da die Kohlensäure beim Ansäuern entweichen und der Titrationswert zu gering ausfallen würde. Hier muß man dann so vorgehen, daß man den in einer abgemessenen Harnmenge erhaltenen Niederschlag abfiltriert, auf dem Filter gut auswäscht, in $\frac{1}{10}$ n-

¹⁾ Arch. klin. Mediz. 1904. 80. 409.

²⁾ Americ. Journ. of Physiol. 1903. 9. 265.

Salzsäure löst — die gerade erforderliche Menge wird durch Titrieren mit Methylorange als Indicator festgestellt — und dann die Lösung unter Zusatz von Natriumoxalat und Kochsalz mit $n/10$ -Lauge und Phenolphthalein zurücktitriert. Die im Niederschlage gefundenen Alkaliäquivalente werden von der im titrierten Harn gefundenen Acidität abgezogen (P. Mayer).

Nach O. Folin soll man einen besseren Farbumschlag erreichen, wenn man 25 ccm Harn mit 15–20 g feingepulvertem neutralem Kaliumoxalat schüttelt und nach Zusatz von 2–3 Tropfen halbprozentiger Phenolphthaleinlösung mit $n/10$ -Lauge bis zur deutlich blaßroten Farbe titriert.

Nach Mitteilungen von O. Roessler¹⁾ sind diese beiden Verfahren im großen und ganzen recht brauchbar. Für genauere Untersuchungen muß der Harn frisch, am besten in entsprechender Weise mit dem Katheter entnommen, zur Prüfung kommen.

Für die Bestimmung der Gesamtheit der organischen Säuren glaubt L. Steindler²⁾ in den Farbstoffen Methylorange und Dimethylamidoazobenzol die richtigen Farbindicatoren gefunden zu haben. Methylorange zeigt durch seine Veränderung (bleibende Rotfärbung) jenen Zeitpunkt an, in dem beim Zusatz von anorganischen Säuren die ersten Spuren organischer Säuren frei werden, also den Anfang der Titration; das Dimethylamidoazobenzol markiert dagegen durch Rötung jenes Stadium, in dem die organischen Säuren durch zugefügte anorganische Säure zersetzt, also zu Ende titriert sind. Die Differenz beider Werte, ausgedrückt in $1/10$ Normalsalzsäure, ergibt den Gehalt an organischen Säuren. Harnstoff, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlornatrium, Zucker, Eiweißstoffe sollen keinen Einfluß auf das Resultat ausüben.

Steindler scheint, was in der Abhandlung nicht zu finden ist, den Harn zu entfärben, da Malfatti das Bedenken äußert, ob nicht die zur Entfärbung dienende Tierkohle organische Säuren, speziell Harnsäure mit ausfällt.

Über die Ursachen der Acidität und über diese Bestimmung sowie Beurteilung der Ergebnisse berichten eine große Anzahl von Arbeiten, die an dieser Stelle nicht eingehender besprochen werden können, zumal meiner Ansicht nach eine sichere Klärung dieser Frage noch immer nicht herbeigeführt worden ist. Ich verweise auf die Literatur. L. de Jager (Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1909. I. 1646, Zeitschr. physiol. Chem. 1908. 55. 481, 1909. 62. 337); W. E. Ringer (Zeitschr. physiol. Chem. 1909. 60. 341, 61. 314); O. v. Spindler (Journ. suisse de Chim. et Pharm. 1909. N. 50. 51); A. Jolles (Biochem. Zeitschr. 1908. 13. 177); L. Henderson (Biochem. Zeitschr. 1910. 24. 40, Ergebn. d. Physiol. 1909. 8. 2547, Americ. Journ. of Physiology. 1908. 21. 173); L. Henderson u. K. Spiro (Biochem. Zeitschr. 1908/09. 15. 105); H. Björn-Andersen u. M. Lauritzen (Nord. Tidskr. for Terap. 1909. 7. 257); B. Wagner u. Determeyer (Chem. Ztg. 1907. 31. 485); A. Vozárik (Münch. med. Wochenschr. 1909. 56. 2437); L. Grimbert u. J. Morel (Compt. rend. 1912. 154. 378); Magnus Alsleben (Zeitschr. klin. Med. 1911. 73. 428); F. Stuart-Hart (Arch. of intern. Med. 1911. N. 3); G. Quagliariello (Atti R. Acad. d. Linc. Rom. 1911 [5]. 20. II. 659); L. J. Henderson u. W. W. Palmer (Journ. of Biol. Chem. 1914. 17. 305); H. J. Hoest (Zeitschr. klin. Med. 1915. 81. 3. u. 4. Heft; Münch. med. Wochenschr. 1915. 62. 1188); R. Berg (Münch. med. Wochenschr. 1917. 64. 803); E. Salkowski (Berl. klin. Wochenschr. 1917. 54. 232), diese beiden über die Bewertung und Ermittlung des Säureverhältnisses im Harn; W. M. Dehn (Journ. Americ. Chem. Soc. 1917. 39. 2726); Bestimmung der Gesamtsäure; D. D. van Slyke u. W. W. Palmer (Journ. of Biol. Chem. 1920. 41. 567); W. Bichler (Zeitschr. physiol. Chem. 1920. 110. 298; zur Methodik der Harnacidimetrie, insbesondere für klinische Zwecke); L. Michaelis, Praktikum der physikal. Chemie. J. Springer, Berlin 1922. (Hier alle in Betracht kommende Verfahren.)

Veränderung des Harnes.

Der frisch entleerte Harn kann mehrere Tage unverändert bleiben, wenn er in vollkommen reinen Gefäßen bei kühler Temperatur verwahrt wird.

Bei längerer Aufbewahrung, unter pathologischen Verhältnissen (bei Blasenkatarrh), auch zuweilen schon in der Blase, kann der Harn Gärungen und Zersetzungen unterliegen. Eine Zunahme der Säure, der sauren Reaktion, ist von der Ausscheidung eines gelblichen oder bräunlichen Sediments von sauren Alkaliuraten und Harnsäure begleitet (auch Kalkoxalat-ausscheidungen und Schleimgerinnsel). Weiter bilden sich wohl auf Kosten der Kohlenhydrate des Harnes durch eine Art Milchsäuregärung (saure Gärung) flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure); durch

¹⁾ Privatmitteilung.

²⁾ III. internat. Kongreß für angew. Chemie. Wien 1898. II. 261.

die Einwirkung dieser Säuren werden die Urate zerlegt, wobei sich die schwer lösliche Harnsäure ausscheidet; zwar kann die Ausscheidung der Harnsäure auch ohne Gärungsprozeß durch die Einwirkung der sauren phosphorsauren Salze auf die Urate veranlaßt werden, indem erstere unter Bildung von basischen Salzen die gelösten Urate zersetzen. Die alkalische oder ammoniakalische Harn gärung — die sich allerdings chemisch außerordentlich von den eigentlichen Gärungsvorgängen unterscheidet und streng wissenschaftlich überhaupt nicht als Gärung zu betrachten ist —, die durch Zersetzung des Harnstoffes durch Mikroorganismen (*Micrococcus ureae*, *Bacterium ureae* und andere Bakterien, besonders auch durch *Proteus vulgar*. Hauser) bedingt ist, besteht in einer Umwandlung des Harnstoffes in kohlen saures Ammonium ($\text{CO}(\text{HN}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$), wobei der Harn blasser wird, unangenehm ammoniakalisch riecht und sich trübt und wobei Niederschläge von phosphorsauren alkalischen Erden, phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, harnsaurem Ammonium, Kalkoxalat, Harnsäure, (Cystin, Tyrosin), Bakterien entstehen. Das kohlen saure Ammonium geht zum Teil in carbaminsaures Ammonium, zum Teil in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak über. In unreinen Gefäßen tritt die alkalische Gärung oft in schon sehr kurzer Zeit ein, ebenso, wenn der Harn viel Eiter und Schleim enthält. Der Harn von Fieberkranken, namentlich bei einzelnen Infektionskrankheiten, wird oft in einigen Stunden alkalisch.

Um Harn möglichst lange unzersetzt zu erhalten, kann man ihn durch ein zugegebenes Antiseptikum konservieren (s. Konservierung).

Harnmenge.

Die Menge des Harnes, die in einer bestimmten Zeit, in 24 Stunden, entleert wird, ist ziemlichen Schwankungen unterworfen. Die größeren Mengen werden nach dem Erwachen und 1—2 Stunden nach den Mahlzeiten, die kleineren in der Nacht (2—4 Uhr) entleert. Die Bestimmung der Harnmenge ist für den Arzt häufig aus klinischen Gründen von großer Wichtigkeit, da die Kenntnis der abgeschiedenen Harnmenge über die Fähigkeit der Nieren, Wasser, wie auch andere Harnbestandteile abzusondern, sowie über die den Blutdruck und die Geschwindigkeit des Blutstromes in den Glomerulis beeinflussenden Faktoren bestimmte Anhaltspunkte zu geben vermag. Die Scharlachnephritis kündigt sich z. B. durch rapides Sinken der Harnmenge an, ein Wiederansteigen derselben gilt als günstiges Zeichen. In 24 Stunden werden von einem erwachsenen gesunden Manne 1500—2000 (1200—1800) cem entleert, von Frauen 200—300 cem weniger. Kinder sondern verhältnismäßig mehr Harn ab als Erwachsene. 1 kg der Körpermasse gibt nach Serkowski in einer Stunde ungefähr 1 cem Harn ab. Beim Menschen beträgt gewöhnlich die Wasserausscheidung durch die Nieren ebensoviel, wie durch Haut, Lungen und Darm zusammen ausgeschieden werden.

Vermehrt wird bei normaler Funktion der Nieren die Harnmenge bei vermehrter Zufuhr der Nahrung durch den Genuß großer Flüssigkeitsmengen

(Wasser, Tee, Bier) bis 3000 ccm, vermindert wird sie bei geringer Nahrungs- und Flüssigkeitszufuhr, bei gesteigerter Transpiration durch die Haut infolge von Hitze oder Anstrengung, nach starkem Schwitzen z. B. bis zu 500 ccm.

Pathologische Harnvermehrung (Polyurie, Hyperurie) bis gegen 10 Liter und mehr (bei manchen Leiden des Nervensystems 20—25 Liter in der 24stündigen Harnmenge) findet statt bei Diabetes mellitus — doch ist bei diesem die Polyurie nicht stets die Regel — und insipidus, bei Schrumpfnieren (4—5 Liter), Amyloidnieren, bei psychischen Einflüssen (Freude, Schrecken, Angst), Neurasthenie, Hysterie, bei anatomischer Veränderung des Zentralnervensystems, Nervenleiden, bei Resorption von Trans- und Exsudaten und nicht selten bei Rekonvaleszenz nach Fieberkrankheiten (epikritische Polyurie). Die gleiche Wirkung haben Zustände mit gesteigertem Blutdrucke und der Gebrauch der Diuretika (Coffein, Digitalis, Diuretin, salicylsaure Salze, essigsaures Kali, Kalomel u. a.).

Auch eine wässrige und fast einseitige vegetabilische Ernährungsweise, wie wir sie in Zeiten des Krieges hatten, veranlaßt bei nicht wenigen Leuten einen starken und häufigen Urinandrang und die Entleerung großer Harnmengen bis 6 Liter im Tage. Diese Ausscheidung und im gewissen Sinne Erkrankung ist durch eine mehr oder weniger tiefgreifende Stoffwechselstörung bedingt (Zondek¹⁾, Rietschel²⁾). Den Diabetes insipidus hat man als Krankheit sui generis von der Polyurie, wie sie bei den angeführten Leiden auftritt, zu unterscheiden. Der Harn zeigt hier ein abnorm niedriges spezifisches Gewicht (1,001—1,004); der Diabetes insipidus wurde in mehrfachen Fällen als erbliches Leiden auch bei Blutsverwandten angetroffen.

Vermindert in Krankheitsfällen ist die Abscheidung (Oligurie, Hypurie) bei allen akuten fieberhaften Krankheiten, beim Beginne von Scharlachnephritis, bei akuter Nephritis, bei Wassersuchten, auf nephritischer Basis oder auf Kreislaufstörungen beruhend, bei Skorbut, bei Anämie, nach Blutverlust, Nachtschweiß, Diarrhoe, nach Äthernarkose, bei Cholera, bei Leberatrophie, bei Herzfehlern, bei Koliken, Krämpfen, bei akuten Magen- und Darmkatarrhen. Je akuter eine Nephritis ist, um so mehr macht sich eine Verminderung der Urinmenge geltend, je chronischer sie verläuft, um so mehr tritt an die Stelle der Verminderung eine Vermehrung des Urins. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit in den Nieren ist am deutlichsten zu bemerken bei Erkrankungen des Herzens und der Lunge, die zu allgemeiner Stauung führen. Bei verlangsamter Blutströmung in der Niere nimmt der Harn an Menge ab, bei Besserung der Zirkulation steigt die Menge, weshalb bei Zirkulationsstörungen die Messung der Urinmenge von großer diagnostischer und prognostischer Bedeutung und wichtig für die Indikationsstellung ist (H. Sahli).

Anurie, wobei kein Harn entleert wird, kann sich finden bei urämischen Zuständen, bei Verschuß der Harnleiter infolge mechanischer Hindernisse,

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1918. 55. 502.

²⁾ Münch. med. Wochenschr. 1918. 65. 693.

bei akuter, bei Scharlach-Nephritis, bei Vergiftungen mit Blei, Quecksilber, Arsen, Oxalsäure.

Harnmengen unter 500 ccm und über 3000 ccm können, wenn solche dauernd ohne ersichtliche Ursache vorhanden sind, wohl fast immer auf eine krankhafte Erscheinung zurückgeführt werden.

Bestimmung der Harnmenge.

Die Menge des in einer gewissen Zeit gelassenen Harnes wird am zweckmäßigsten durch Abmessen des Volumens bestimmt. Man sammelt den gewöhnlich in 24 Stunden — in besonderen Fällen, z. B. bei cyclischer Nephritis wird man den zu bestimmten Zeiten entleerten Harn messen — gelassenen Harn¹⁾ in einem großen Kolben, schüttelt gut durch und mißt das Volumen mit einem graduierten Meßzylinder. Mit dem Ablesen des Volumens wartet man, bis der gebildete Schaum, der aber meist durch vorsichtiges, langsames Eingießen an der Glaswandung entlang vermieden werden kann, verschwunden ist. Das Gewicht des Harnes läßt sich aus dem gemessenen Volumen leicht umrechnen, wenn man das spezifische Gewicht des Harnes kennt. 1000 ccm Harn vom spezifischen Gewichte 1,025 würden einfach 1025 g wiegen. Selbstverständlich kann die Harnmenge auch durch Wägen bestimmt werden.

Es ist für die chemische, wie physikalische Prüfung wichtig, wenn von der gesammelten gemischten 24stündigen Harnmenge eine Probe zur Untersuchung übermittelt wird, da aus einer solchen Durchschnittsprobe bei Kenntnis der ausgeschiedenen Menge und des spezifischen Gewichtes annähernd der Stoffumsatz, die Menge der ausgeschiedenen festen Bestandteile berechnet werden kann.

Die Dichte, das spezifische Gewicht des Harnes.

Das spezifische Gewicht des Harnes hängt von der Qualität und Menge der darin gelöst vorkommenden organischen und anorganischen Stoffe (vorwiegend von dem Gehalte an Harnstoff und anorganischen Salzen, besonders Kochsalz), sowie von der Wasserzufuhr und Wasserabgabe durch andere Organe, wie die Nieren, ab; es gibt Auskunft über die Menge der gelöst enthaltenen festen Bestandteile im Verhältnis zu den flüssigen und damit Anhaltspunkte über den Stoffwechsel besonders im Vergleiche mit der ausgeschiedenen Menge.

Beim Gesunden wird durchschnittlich etwas mehr als die Hälfte vom Harnstoff und Natriumchlorid, den beiden quantitativ überwiegenden Stoffen gedeckt, das übrige trifft auf die anderen gelösten Substanzen. Bei Kranken ist aber nach L. Jacob²⁾ der Anteil der letzteren viel größer, er kann nicht

¹⁾ Man läßt um 12 Uhr mittags den Patienten den Harn entleeren, gießt diese Portion weg und sammelt nun den Harn bis um 12 Uhr mittags des nächsten Tages; um diese Zeit läßt man den letzten Harn entleeren. Als Vorsichtsmaßregeln beim Auffangen des Harnes sind folgende zu berücksichtigen: Die hierzu dienenden Gläser müssen völlig rein und frisch gespült sein; alte, darin vorhandene Reste können eine Gärung und sonstige Veränderung veranlassen. Nachtgeschirre, die Risse enthalten oder sonstwie beschädigt sind, erscheinen ungeeignet. Bei gleichzeitiger Stuhlentleerung muß der Harn in einem besonderen reinen Gefäß gesammelt werden, wobei dafür zu sorgen ist, daß eine Verunreinigung durch den Stuhl unmöglich wird. —

²⁾ Deutsch. Arch. klin. Med. 1913. 110. 1—48. Über das spezifische Gewicht des Harnes bei Krankheiten, seine Abhängigkeit vom Gesamttrockenrückstande und von einzelnen Bestandteilen des Harns. Sonderabdruck.

selten weit über die Hälfte, manchmal über zwei Drittel des gesamten spezifischen Gewichtes betragen. Jacob bemerkt auch, daß der Gehalt des Harnes an Eiweiß in der Menge, wie es gewöhnlich bei der akuten und chronischen Nephritis, sowie beim Stauungsharne vorkommt, unwesentlich ist für die Höhe des spezifischen Gewichtes.

Reichliche Wasserzufuhr vermindert, Beschränkung der Wasseraufnahme erhöht das spezifische Gewicht. Erhöht wird das spezifische Gewicht des Harnes bei anstrengender Muskeltätigkeit, bei Fiebern, bei Bildung von Transsudaten, bei Nierenkrankheiten (akuter Nephritis, Stauungsniere), bei Rheumatismus, Gicht; hierbei findet zugleich eine Verminderung der Harnmenge statt, während bei Diabetes mellitus im allgemeinen hohes spezifisches Gewicht bei starker Vermehrung der Harnmenge vorhanden ist. Bei Pentosurie, bei Ausscheidung von Glykuronsäure ist das spezifische Gewicht des Harnes gewöhnlich ein höheres.

Niedriges spezifisches Gewicht findet sich bei Zuständen, die eine Vermehrung der Harnmenge veranlassen, so besonders bei Diabetes insipidus (S. 16), dagegen nicht bei Diabetes mellitus, dann bei geringem Harnvolumen bei Wassersucht, bei Schrumpfnieren, Amyloidschrumpfnieren, während des Verlaufes von fieberlosen chronischen Krankheiten, die mit trägem Stoffwechsel einhergehen, gegen das tödliche Ende der akuten und chronischen Krankheiten, bei Störungen der Kreislauforgane.

Das spezifische Gewicht des normalen Harnes schwankt in weiten Grenzen zwischen 1,005—1,030, beträgt jedoch meist 1,015—1,022 (1,015 bis 1,025), wozu zu bemerken ist, daß die zu verschiedenen Zeiten entleerten Harnmengen (Nachtharn, Tagharn) ganz verschiedene Dichte aufweisen können. Sog. Morgenharn ist konzentrierter als sog. Abendharn. Diabetischer Harn besitzt in der Regel eine Dichte zwischen 1,030—1,040 und noch höher; doch kommen diabetische Harne mit normalem spezifischem Gewichte ebenfalls vor.

Man berücksichtigt gerade auch hier die in 24 Stunden ausgeschiedene Harnmenge.

Harn mit hohem spezifischem Gewichte heißt „hochgestellter“ Harn.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Dichte des Harnes.

1. Am genauesten erfolgt diese Bestimmung mit dem Pyknometer.

Das Pyknometer (Fig. 1 und 2) besteht aus einem durch einen Glasstopfen verschließbaren oder mit becherförmigem Aufsätze (Fig. 2) für Kork- oder Glasstopfenverschluß versehenen Glasgefäße mit einem etwa 6 cm langen graduierten Halse. Es soll bis ungefähr zur Mitte des Halses (der Skala) 50 ccm fassen. Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande leer gewogen, nachdem es $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es mit Hilfe eines Trichters (Fig. 3) bis zur Hälfte des Halses mit destilliertem Wasser gefüllt, auf die Wage gestellt und genau 50 g destilliertes Wasser eingewogen. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser mit einem dünn ausgezogenen Tropfglas (Fig. 4) oder Absaugen zu viel hinzugegebenen Wassers durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrierpapier wird leicht das Gewicht erreicht. Nun stellt man das Pyknometer $\frac{1}{2}$ Stunde lang in ein Wasserbad von 15° C und ritzt nach dieser Zeit an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule am Pyknometerhalse eine Marke ein oder man notiert sich den Stand der Säule an der Skala am Halse des Pyknometers; man kann weiter noch das Pyknometer bei 20° im Wasserbade stehen lassen, den Stand der Flüssigkeitssäule bei 20° durch Anbringen einer weiteren Marke usw. bezeichnen und dann bei jeder Temperatur zwischen 15—20° das Auffüllen des Pyknometers vornehmen.

Ausführung.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Harnes wird das vollkommen trockene oder mit dem zu prüfenden Harn ausgespülte Pyknometer



Fig. 1.

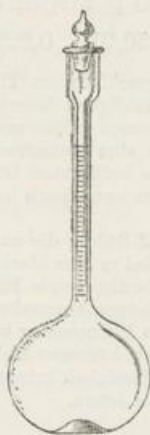


Fig. 2



Fig. 3.



Fig. 4.

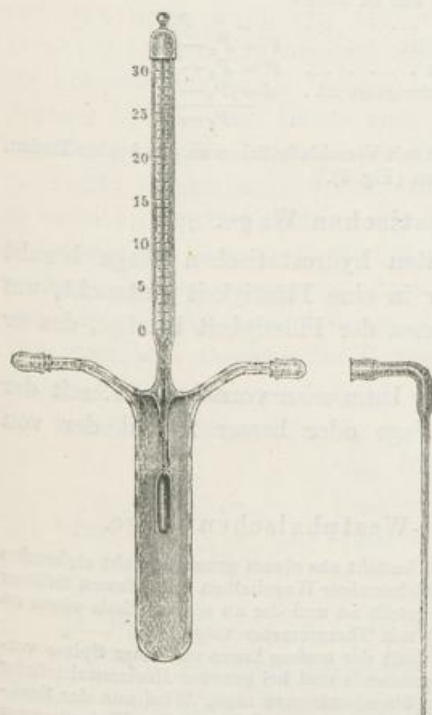


Fig. 5.

mit dem Harn bis zur Marke gefüllt und bei einer Temperatur zwischen $15-20^{\circ}\text{C}$ im Wasserbade stehen gelassen. Man füllt nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen genau bis zur bestimmten Marke mit dem Harn unter Benützung des

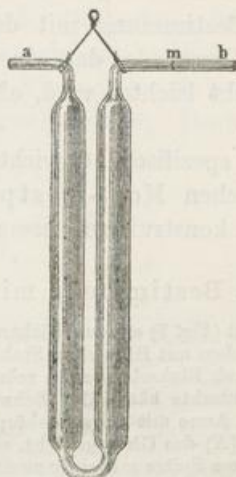


Fig. 6.

das Gewicht des Volumens der Flüssigkeit beträgt, das er verdrängt — leichter und geht in eine schiefe Stellung über. Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, das erreicht ist, wenn die beiden Spitzen bei *J* wieder genau zusammenstimmen, bedient man sich der der Wage beigegebenen Reitergewichte (A^2 , A^1 , A , B , C). Das größte der Gewichte, die Einheit angehend (A^2), wird beim Proben mit Wasser bei 15°C an den Haken gehängt, an dem auch der Senkkörper hängt und wird hiedurch das Gleichgewicht hergetellt. Hat man nun eine andere Flüssigkeit, wie Wasser, eine leichtere oder schwerere als dieses, so ist der Auftrieb kleiner oder größer, das Einheitsgewicht zu viel oder zu wenig. Durch Einhängen der beigegebenen Gewichte in die Einschnitte des Wagebalkens bis zur Herstellung des Gleichgewichtes, wobei jedes folgende kleinere die nächste Dezimale angibt, erhält man schließlich das spezifische Gewicht der Flüssigkeit.

Ausführung der Bestimmung mit Harn.

Den reinen, trockenen Zylinder füllt man mit dem auf 15°C temperierten filtrierten Harn und läßt den an der Wage angehängten Schwimmkörper so in den Harn eintauchen, daß der Schwimmkörper vollkommen frei in der Flüssigkeit schwebt. Eine besondere Beachtung verdient die Einsenkungstiefe des Senkkörpers, da sich bei verschieden tiefer Einsenkung Fehler ergeben. Nach Westphal muß nicht allein die Drahtdrehung, sondern auch noch ein dieser Drehung gleich langes Stück des Drahtes in die Flüssigkeit eintauchen. Man wird nun, da der Harn ein höheres spezifisches Gewicht als 1 zeigt, in erster Linie das Einheitsgewicht (A^2) an den Haken zum Senkkörper hängen. Das Gewicht (A^1), das die $\frac{1}{10}$ angibt, ist zu schwer, das drittgrößte (A) müßte bei der Prüfung an Punkt (Einkerbung) 3 aufgehängt werden; das nächste (B) müßte, da es weder an Punkt 2 noch an 4 paßt, wieder an 3 eingehängt werden — man hängt hier das kleinere an die Öse des schon in der Einkerbung 3 hängenden größeren Reitergewichtes —; das kleinste Gewicht ist endlich, um vollkommenes Gleichgewicht herzustellen, in der Einkerbung 5 anzubringen. Das spezifische Gewicht des Harnes wäre demnach 1,0335. Denn

das Einheitsgewicht am Haken	= 1,0000,
das nächste Reitergewicht $\frac{1}{10}$ ist zu schwer	= 0,0000,
„ „ „ $\frac{1}{100}$ bei Punkt 3	= 0,0300,
„ „ „ $\frac{1}{1000}$ „ „ 3	= 0,0030,
„ letzte „ $\frac{1}{10000}$ „ „ 5	= 0,0005.
Spezifisches Gewicht = 1,0335.	

II. Bestimmung mit der Westphal-Rumannschen Wage.¹⁾

Von den bis jetzt bekannten Konstruktionen hydrostatischer Wagen verdient diese Wage (Fig. 8) den Vorzug, da mit ihr in der vierten Dezimale

¹⁾ Zu beziehen von F. Sartorius in Göttingen.

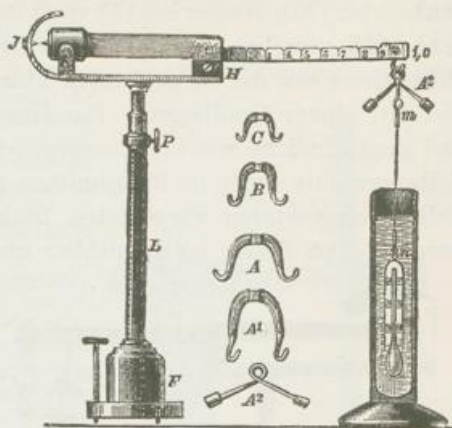


Fig. 7.

vollkommen genaue Zahlen erhalten werden. Die Wage, deren Konstruktion aus der Abbildung leicht zu ersehen ist, ist mit dem großen Rumannschen Senkkörper (10 g Wasser bei 15° verdrängend) und mit Temperatur angebendem Senkgefäß versehen, an dem die eingeritzte Marke angibt, bis zu welcher Höhe dieses mit der zu prüfenden Flüssigkeit zu füllen ist. Die Zunge spielt hier vor einem Gradbogen. Die Handhabung selbst ist eine sehr einfache und ganz ähnliche wie bei I. angegeben, nur mit dem Unterschiede, daß die Reitergewichte nicht in Einschnitten im Balken, sondern an seitlich in den Balken eingesetzten vergoldeten Stahlzylindern mit Schneiden angehängt werden. Das Stativ ist ausziehbar und wird bei der Benutzung bis zur an-

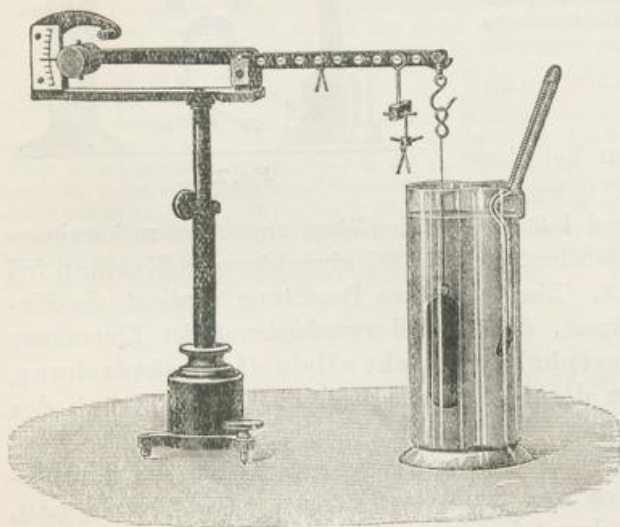


Fig. 8.

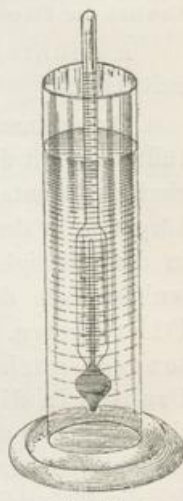


Fig. 9.

gegebenen Marke ausgezogen. Übrigens gibt die der Wage beigegebene Anweisung jeden gewünschten Aufschluß bei der Vornahme der Bestimmung.

3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Aräometer (Senkspindeln), sogenannte Urometer.

Die Urometer sind etwa 16 cm lange Apparate (Senkspindeln) (Fig. 9), deren etwa 8 cm lange Skala die Grade von 1,000—1,040 trägt, die 1,5—2 mm voneinander entfernt sind; bei genauen Bestimmungen muß die Temperatur berücksichtigt werden; genauere Urometer sind im Schwimmkörper mit einem Thermometer versehen, an dem die Temperatur, bei der der Apparat graduiert ist, durch einen roten Strich bezeichnet ist; man bringt den Harn auf diese Temperatur oder man zählt für je drei Temperaturgrade über dem roten Striche 0,001 (1 Grad) dem abgelesenen Werte zu und umgekehrt. Zur Erreichung eines möglichst sicheren und genauen Ablesens sind die Dichten von 1,000—1,040—1,060 auf zwei, sogar vier Spindeln verteilt.

Ausführung der Bestimmung mit Harn.

Man bringt am besten den mit Harn zu $\frac{4}{5}$ vorsichtig (um Schaumbildung zu vermeiden, Schaum kann durch Absaugen mit Filtrierpapier entfernt werden) angefüllten Zylinder in ein Wasserbad, das auf die Temperatur eingestellt ist, bei der nach Angabe das Urometer geeicht ist, läßt dann die reine, trockene Spindel vorsichtig einsinken (die Spindel darf an der Glaswandung

nicht anstreifen, der Zylinder darf also nicht zu eng sein) und liest den Grad an der Skala ab, bis zu dem die Spindel einsinkt. Die Temperatur hat man, wie oben angegeben, zu berücksichtigen, wenn die Ablesung bei einer anderen, als der am Urometer angegebenen, erfolgt ist.

Die Aräometer sind nicht selten fehlerhaft konstruiert, auch ist die Kapillarität bei diesen Instrumenten eine Quelle von manchmal nicht unerheblicher Unsicherheit. Man soll jedenfalls ein frischgekauft Instrument mit einem zuverlässigen vergleichen und sich wenigstens davon überzeugen, ob es im destillierten Wasser bei 15°C oder bei der Temperatur, bei der es eingestellt ist, auf 1,0000 einsteht.

Für klinische Zwecke genügt diese Art der spezifischen Gewichtsbestimmung.

Jolles-Goeckel haben ein Urometer hergestellt, das von dem Institute für Glaspräzisionstechnik von Dr. Goeckel¹⁾ in Berlin vor der Abgabe genau geprüft wird. Jedem Instrumente liegt ein Prüfungsschein bei.

Reicht die vorhandene Urinmenge für die Bestimmung nicht aus, dann verdünnt man den Harn mit Wasser, bestimmt das spezifische Gewicht der Mischung und berechnet daraus das des unverdünnten Harnes.

Lohnstein²⁾ hat ein sog. Gewichtsurometer konstruiert, mit dem der bei der Benutzung der Senkspindeln angegebene Kapillaritätsfehler vermieden wird und somit das spezifische Gewicht genau bis einschließlich der vierten Dezimalstelle bestimmt werden kann.

Auch A. Jolles hat, um im Harn, von dem nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stehen, das spezifische Gewicht mit Hilfe des Aräometers bestimmen zu können, durch Kombinieren des Gewichtsaräometers mit dem gewöhnlichen Aräometer ein besonderes Urometer³⁾ konstruiert, dessen Handhabung aus der Gebrauchsanweisung zu entnehmen ist.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sehr kleiner Urinmengen ($7\frac{1}{2}$ ccm) hat F. Schlagintweit ein Aräometer empfohlen, das von der Firma Alt-Eberhard u. Jäger in Ilmenau zu beziehen ist.

Ein brauchbares Urometer von O. Mayer wird von der Firma Johannes Greiner in München, Neuhäuserstraße, geliefert. Besonders die neue cardanische Aufhängevorrichtung ist praktisch (Fig. 10). Gebrauchsanweisung liegt dem Urometer bei.

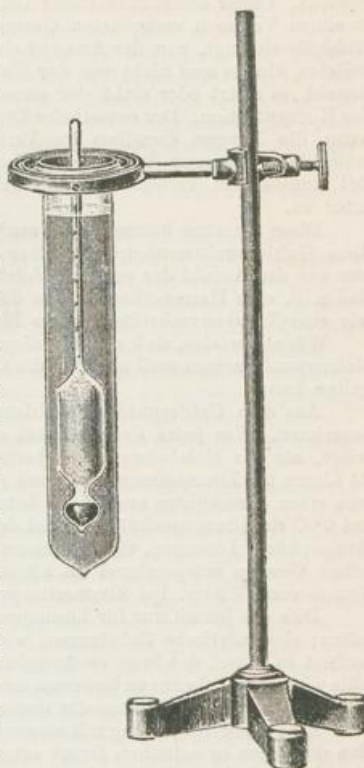


Fig. 10.

Wahl der Methode.

Für die Vornahme exakter Bestimmungen eignen sich die unter 1 und 2, auch die von Lohnstein angegebenen Methoden. Für klinische Zwecke genügt die Bestimmung mit der Spindel, mit dem Urometer von Jolles-Goeckel oder Mayer.

Wenn man die physikalischen Eigenschaften des zu prüfenden Harnes zusammen betrachtet, so kann uns die Kombination aller schon wichtige diagnostische Aufschlüsse und Fingerzeige geben.

Bestimmung des Gefrierpunktes.

Allgemeines. Molekulare Konzentration. Osmotischer Druck.

Die Gefrierpunktsbestimmung gestattet den osmotischen Druck und indirekt die molekulare Konzentration einer Flüssigkeit zu messen, sie dient zur Ermittlung der in dieser Lösung enthaltenen Anzahl von Molekülen oder der gelösten Moleküle Ionen; je mehr Moleküle in der Lösung enthalten sind, desto größer ist die Gefrierpunktserniedrigung; je konzentrierter eine Salzlösung

¹⁾ Zu beziehen von Dr. Goeckel, Berlin NW. 6, Luisenstraße 21.

²⁾ Zu beziehen von L. Reimann, Berlin SO., Schmidtstraße 32.

³⁾ Zu beziehen von H. Kapeller in Wien und M. Wallach Nachf., Kassel.

also, desto niedriger liegt der Gefrierpunkt. Van't Hoff hat zuerst erkannt und nachgewiesen (1885), daß der Zustand eines Stoffes in verdünnter Lösung dem Gaszustand ähnlich ist und daß für solche Lösungen die gleichen Gesetze, wie sie von Mariotte, Boyle, Gay-Lussac und Avogadro für die gasförmigen Stoffe aufgestellt wurden, die gleiche Gültigkeit besitzen; die gelösten Stoffe verhalten sich also in verdünnten Lösungen wie Gase. Demnach üben die in der Lösung befindlichen Moleküle des gelösten Stoffes denselben Druck aus, den diese in Gas- oder Dampfform bei gleicher Temperatur in gleichem Raume, d. i. in dem gleichen Volumen ausüben würden. Der Druck gelöster Moleküle wird im Gegensatz zum Gasdrucke der osmotische Druck genannt. Dieser osmotische Druck ist, ebenso wie der Druck der Gase nur von der Anzahl der in einem Volumen verbreiteten Gasmoleküle und nicht von der Zusammensetzung der Gasmoleküle abhängig, von der Anzahl der in einem Volumen der Lösung enthaltenen Moleküle des gelösten Stoffes und nicht von der Natur dieser abhängig; vergrößert oder verringert sich diese Anzahl, so steigt oder sinkt der osmotische Druck, der osmotische Druck ist also proportional der Konzentration. Der osmotische Druck ist ferner für verdünnte Lösungen verschiedener Stoffe, wenn die Mengen derselben im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte stehen, also für äquimolekulare Lösungen bei gleicher Temperatur und bei gleichem Volumen immer der gleiche. Bei konstantem Volumen nimmt der osmotische Druck proportional der absoluten Temperatur zu.

Diese Gesetze können nun auch auf die Gefrierpunktserniedrigung übertragen werden; diese Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung ist der Konzentration proportional, ist abhängig nur von der Anzahl der gelösten Moleküle und ist für äquimolekulare Lösungen (s. o.) gleich, so daß z. B. eine Harnstofflösung von 60 g (Molekulargewicht) im Liter den gleichen Gefrierpunkt, wie eine Traubenzuckerlösung von 180 g (Molekulargewicht) im Liter zeigen wird.

Wir sehen also, daß ein und dieselbe Lösung den gleichen osmotischen Druck und gleichen Gefrierpunkt zeigen muß und daß die Gefrierpunktserniedrigung als Maß des osmotischen Druckes gelten kann.

Aus dem Gefrierpunktserniedrigungswerte läßt sich der osmotische Druck in Atmosphären berechnen. Wie jedes Grammolekül oder „Mol“ eines Gases (die Menge, die so viel Gramme wiegt, als das Molekulargewicht beträgt, z. B. 2 g H, 32 g O, 44 g CO₂) in einem Raume von 24 Litern bei Zimmertemperatur und mittlerem Luftdrucke oder 22,4 Litern bei 0° C einen Druck von einer Atmosphäre ausübt, so beträgt auch für Lösungen, die in 24 Litern oder 22,4 Litern bei 0° C ein Grammolekül oder Mol der Substanz gelöst enthalten, dieser osmotische Druck eine Atmosphäre. Lösungen, die ein Grammolekül oder Mol im Liter enthalten, üben dem Mariotteschen Gesetze entsprechend im allgemeinen gegen das reine Lösungsmittel einen osmotischen Druck von 24 Atm. bei Zimmertemperatur oder 22,4 Atm. bei 0° C aus.

Dies gilt jedoch nur für Lösungen, die Nichtelektrolyten enthalten, die also den Strom nicht leiten; elektrolytische Substanzen, wie Säuren, Basen, Salze sind zum Teil in der Lösung dissoziiert in Ionen, die beim osmotischen Drucke und bei der Gefrierpunktsbestimmung wie Moleküle wirken und ebenso zu bewerten sind; der osmotische Druck einer zum Teil dissoziierten Lösung ist proportional der Summe der ungespaltenen Moleküle und der Ionen.

Eine wässrige Lösung mit einem Gefrierpunkte von - 1° C wird also nach den Erörterungen den doppelten osmotischen Druck zeigen, wie eine solche mit einem Gefrierpunkte von - 0,5° C; eine Lösung, die bei - 1° C gefriert, hat eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 1,0^\circ$.

Oben wurde erwähnt, daß eine Lösung, die ein Grammolekül oder Mol einer jeden molekular-dispersiblen Substanz im Liter Wasser enthält, einem osmotischen Drucke = 22,4 Atm. entspricht; eine solche Lösung mit einem Mol im Liter Wasser erzeugt nun eine Gefrierpunktserniedrigung Δ von - 1,85; es entspricht also diese Erniedrigung einem osmotischen Drucke von 22,4 Atm.

Da der osmotische Druck und die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Konzentration sind und sich gleichmäßig proportional ändern, so kann demnach für jeden Gefrierpunkt der entsprechende osmotische Druck in Atmosphären berechnet werden; wie wir später sehen werden, beträgt die Gefrierpunktserniedrigung für das Blut - 0,56°, der osmotische Druck demnach bei 0° C 6,7 Atm. Wird für einen Harn z. B. eine Gefrierpunktserniedrigung von 1° gefunden, so entspricht dies einem osmotischen Drucke von 12,1 Atm., denn $1,85:22,4 = 1:X$; $X = 12,1$. In der Medizin wurde die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung zuerst von A. v. Koranyi diagnostisch für die Bestimmung der Nierenarbeit, ob die Funktion der Nieren überhaupt oder ob nur die einer einzelnen gelitten hat, verwertet, indem Koranyi sowohl Gefrierpunktsbestimmungen von der den Nieren zufließenden Flüssigkeit, dem Blute, als auch von der von den Nieren abgesonderten Flüssigkeit, dem Harn, vornahm; die Differenzen sollen als ein Maß der Arbeit der Niere, der Nierenfunktion zu betrachten sein (Kryoskopie des Blutes und des Harnes).

Der Gefrierpunkt des Blutes stellt nun nach diesen Untersuchungen eine konstante Größe dar und liegt 0,56° C unter dem des destillierten Wassers; Schwankungen von 0,58—0,60° C sollen schon als pathologisch anzusehen sein; der Gefrierpunkt des Harnes schwankt aber infolge der Verschiedenheit der Menge und Molen, des Grades ihrer Verdünnung und der Dissoziation in sehr weiten Grenzen von 0,9°—2,7° C unter 0° (0,87 und 2,43° n. A.) und kann z. B. nach

starkem Trinken nur $0,1^{\circ}\text{C}$ betragen, so daß aus diesen Befunden allein sichere Schlüsse über normale oder pathologische Beschaffenheit des Harnes oder über die Funktion beider Nieren nicht gerade gezogen werden können, bei unbekannter Harnmenge ist auch die Bestimmung ohne Wert. Man hat daher eine sogenannte Valenzzahl oder einen Valenzwert des Harnes berechnet, der der Menge des Harnes Rechnung trägt. Man multipliziert die gefundene Gefrierpunkts-erniedrigung mit der 24stündigen Harnmenge (z. B. 2 Liter Harn, $-1,4^{\circ}$ Gefrierpunkt; $2000 \cdot 1,4 = 2800$ Valenzwert). Unter normalen Verhältnissen soll diese Zahl zwischen 1000 und 3500 schwanken. Bei Erhöhung spricht man von Polyvalurie, bei Erniedrigung von Oligovalurie.

Hypersthenurie ist die Erhöhung des Gefrierpunktes an sich über $2,7^{\circ}$ bzw. $2,43^{\circ}$, Hyposthenurie nennt man die Verminderung des Gefrierpunktes unter $0,9$ oder $0,87^{\circ}$.

Nach Kümmel soll die Feststellung des Blutgefrierpunktes zur Beurteilung der Nierenfunktionsfähigkeit genügen; zur sicheren Feststellung, welches die erkrankte Niere ist, soll die Gefrierpunktsbestimmung des durch den Katheter jeder der beiden Nieren entnommenen Sekretes wertvollen Aufschluß geben; der Gefrierpunkt darf nicht unter $-1,0^{\circ}\text{C}$ gelegen sein. Es wurde von ihm, wie auch von Casper und Richter festgestellt, daß gesunde Nieren gleichzeitig dieselben Quantitäten Harn von gleicher Zusammensetzung und gleichem Gefrierpunkte sezernieren. Differieren die Resultate, so funktionieren beide Nieren nicht gleichwertig; es kann diese Prüfung bei einseitigen Nierenerkrankungen von Wert sein.

Nach neueren Forschungen läßt sich die Verwertung der molekularen Konzentration des Blutes zur funktionellen Nierendiagnostik im Sinne Kümmels nicht mehr aufrecht erhalten. Th. Brugsch und A. Schittenhelm¹⁾ geben an, daß sich zur Diagnostik einer erkrankten Niere in den getrennt aufgefangenen Harnen die qualitativ-chemische Untersuchung auf das Auftreten pathologischer Bestandteile (Eiweiß, Blutfarbstoff), die mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung (Eiter, Blutkörperchen, Epithelien, Bakterien) und gegebenenfalls die subkutane Einverleibung von Methylenblau, indigschwefelsaurem Karmin unter vergleichender Beobachtung der Zeit, die bis zur Ausscheidung des Farbstoffes aus jeder Niere verstreicht, am meisten empfehlen. Auch früher hat schon H. Sahli²⁾ angegeben, daß aus den Gefrierpunktsbeobachtungen des Harnes Schlüsse gezogen werden, die nach seinen Beobachtungen und Erfahrungen nicht immer gerechtfertigt sind.

In erster Linie ist es nach Sahli schon nicht richtig, wenn man die erhöhte Gefrierpunkts-erniedrigung des Harnes als ein Maß der Nierenarbeit ansehen will, denn dieses ist weder ein vollständiges noch ein exaktes; vollständig ist dieses Maß nicht, weil die in der Wasserausscheidung enthaltene Arbeit der Niere vernachlässigt ist und diese Arbeit z. B. in einem Harn mit geringerem osmotischem Drucke, wie ihn das Blut zeigt, gar nicht zum Vorschein kommt, unexakt ist das Maß ferner, weil sicher jede Art von Molekülen bei ihrer Ausscheidung durch die Nieren nicht die gleiche Arbeit verursacht; es wird wohl bei dem Durchgange eines Salz-moleküles durch die Niere von dieser eine andere Arbeit geleistet, wie beim Durchgange eines Harnstoffmoleküles, obwohl die Verschiedenheit der Moleküle für die Berechnung der im Harn durch die Nieren in Form osmotischen Druckes aufgespeicherten potentiellen Energie gleichgültig ist.

Weitere Schwierigkeiten, die sich der Verwertung der Kryoskopie für die funktionelle Nierendiagnostik entgegenstellen, liegen darin, daß der Gefrierpunkt des Harnes — des Tagesharnes —, wie schon oben angegeben, außerordentlich schwankt. Man kann also wohl sagen, daß es für den Gefrierpunkt des normalen Harnes keine Norm gibt, und es könnten nach H. Sahli in pathologischen Fällen jedenfalls nur dann Schlüsse auf die Nierenfunktion gezogen werden, wenn bei wiederholter Untersuchung dauernd der Gefrierpunkt sich in der einen oder der anderen Weise extrem verhält, ohne daß die Ursache hierfür anderswo als in der Leistungsfähigkeit der Niere gesucht werden kann. Auch wenn man die osmotische Tagesleistung [$A = M(\Delta - \delta)$], worin M die Tagesmenge, Δ der Gefrierpunkt des Harnes, δ derjenige des Blutes ist, oder das Produkt $M\Delta$ aus Tagesmenge und Gefrierpunktserniedrigung der Beurteilung zugrunde legen wollte, so würde die Schwierigkeit nicht behoben, obwohl diese Zahlen ein Maß für die osmotische Nierenleistung binnen eines Tages und ein Maß (das Produkt $M\Delta$) für die Zahl der in einem Tage ausgeschiedenen Moleküle geben; denn auch diese Zahlen sind nur dann diagnostisch zu verwerten, wenn sie sich längere Zeit extrem verhalten.

Auch bei der Verwertung der Kryoskopie für die funktionelle Diagnostik der einzelnen Nieren, deren Harn mit dem Katheter aufgefangen wird, ergeben sich nach Sahli die gleichen Schwierigkeiten. Abgesehen davon, daß nicht gesagt ist, ob nach der Exstirpation der einen kranken Niere die überbleibende noch das nämliche leistet wie vorher, ist auch zu berücksichtigen, daß die beiden Nieren keineswegs immer gleichmäßig sezernieren; es kann auch hier erst auf Grund einer Reihe von Untersuchungen ein Schluß auf die Verschiedenheit der Funktion beider Nieren gezogen werden.

Nach Sahli gibt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (eiweißhaltiger Harn müßte vom Eiweiß befreit werden) ziemlich die gleichen Aufschlüsse wie die Bestimmung des Gefrier-

¹⁾ Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. Berlin, Wien 1916. Urban & Schwarzenberg.

²⁾ Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. Leipzig und Wien 1905. F. Deuticke.

punktes; man kann aus dem spezifischen Gewichte die ungefähre Menge der festen Bestandteile (Multiplikation der drei letzten Stellen des auf 4 Dezimalen bestimmten Gewichtes mit 0,233, S. 32) berechnen.

Das Gleiche erwähnen Brugsch und Schittenhelm (l. c.); sie sagen ebenfalls, daß sich mit den Zahlen wegen ihrer schon unter normalen Verhältnissen vorhandenen großen Differenzen nicht viel anfangen läßt und daß man sich in der Praxis mit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes begnügen kann. L. Lichtwitz¹⁾ äußert sich in ähnlichem Sinne.

Die Kryoskopie des Blutes ist dagegen nach Sahli u. a. von wesentlicher Bedeutung für die allgemeine Pathologie und Diagnostik.

Von anderer Seite (Moritz, Lindemann, Casper, Balthazard, H. Schade [l. c.]) wird auch der Kryoskopie des Harnes in Verbindung mit der des Blutes für die Diagnose, wie für die Prognose bei vielen Leiden die gleiche wichtige Bedeutung zuerkannt (Serkowski).²⁾

O. v. Fürth³⁾ ist der Ansicht, daß man durch die Anwendung komplizierter physikalisch-chemischer Methoden bei der Prüfung der Nierenfunktion (insbesondere in Beziehung auf molekulare Konzentration, elektrische Leitfähigkeit, Titrations- und Ionenacidität) in praktisch diagnostischer Hinsicht wohl nicht weiter kommt, als etwa durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Gesamtstickstoffes und des Kochsalzes (s. S. 29). J. Starke⁴⁾ erwähnt, daß die physikalisch-chemischen Untersuchungen des Urins uns bisher nichts besonderes Neues verraten haben.

Ausführung der Bestimmung.

Hiezu bedient man sich gewöhnlich des Beckmannschen⁵⁾ Apparates,

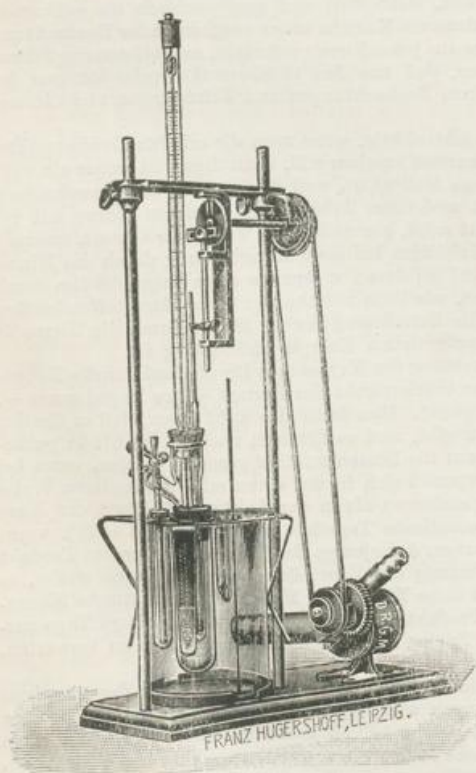


Fig. 11.

dessen Konstruktion aus nebenstehender Figur 11 leicht ersichtlich ist. Das in Anwendung kommende Thermometer ist das Beckmannsche, in $\frac{1}{100}$ Grade geteilt ohne festen Nullpunkt; dieses Thermometer kann infolge einer sehr geistreich angebrachten Vorrichtung für verschiedene Temperaturen Verwendung finden. Der Vorrat am Quecksilber ist derart bemessen, daß bei 0° die Capillare des Thermometers, dessen Skala in $\frac{1}{100}$ Grade geteilt etwa 6 Grade umfaßt, bis zum oberen Teile der Skala mit Quecksilber gefüllt ist; abgelesen werden hier die Temperaturdifferenzen. Wenn man bei höheren Temperaturen Bestimmungen damit ausführen will, dann erwärmt man das Thermometer auf die Temperatur, die man ungefähr benötigt, wobei ein Teil des Quecksilbers in das oben angebrachte Reservegefäß übersteigt

¹⁾ L. Lichtwitz, Die Praxis der Nierenkrankheiten. Berlin 1921. J. Springer.

²⁾ Serkowski, Grundriß der Semiotik des Harnes. Berlin 1905. S. Karger.

³⁾ O. v. Fürth, Probleme der physiolog. u. patholog. Chemie. Leipzig 1912. F. C. W. Vogel.

⁴⁾ Maurice Arthus' Elemente der physiol. Chem. Leipzig 1921. A. Barth.

⁵⁾ Zeitschr. physikal. Chem. 1888. 2. 638.

und durch einen Stoß auf dessen Boden geschleudert werden kann; umgekehrt schüttelt man aus dem Reservegefäß Quecksilber zurück, wenn bei niedrigeren Temperaturen die Bestimmung vorzunehmen ist. An Stelle des Beckmannschen Thermometers verwendet man solche von Lilienthal oder von Heidenhain modifizierte Beckmannsche Thermometer, ausschließlich für die kryoskopischen Untersuchungen von Blut und Harn dienende Thermometer (Fig. 12) mit fixem Nullpunkte, der sich am oberen Ende der Skala befindet und der dem Gefrierpunkte des reinen destillierten Wassers entspricht; abwärts ist das Thermometer in $\frac{1}{100}$ Grade geteilt. Dieses Thermometer besitzt oben eine Erweiterung, in der sich bei höherer Außentemperatur das Quecksilber ansammeln kann. Die Ablesung an den Thermometern, ob man nun das eine oder das andere verwendet, wird mit der Lupe vorgenommen.

An dem Apparate (Fig. 11) befindet sich ein mechanischer Rührer, der mit der Wasserleitung verbunden werden kann. Der Apparat (Fig. 12) ist mit dem von Lilienthal modifizierten Thermometer versehen. Die sorgfältig gereinigte Gefrierröhre, das Glas (a) mit dem Ansatzrohr (g), wird mit 15–20 ccm des filtrierten Harnes gefüllt, darauf der Korkstopfen, der das Thermometer (k) und in einem seitlichen Ausschnitte oder in einem eingesteckten Glasröhrchen den aus Platindraht bestehenden Rührer (h) enthält, aufgesetzt und die Gefrierröhre nun in dem weiteren als Luftmantel dienenden Glas (b), das stets trocken zu halten ist und leer bleibt, mit dem Kork befestigt. Das letztgenannte Glas (b) befindet sich in dem weiten mit Blechdeckel versehenen Batterieglas (c), das zur Aufnahme der Kältemischung aus Salz und Eis bestimmt ist. Das Thermometer (e) befindet sich in dem äußeren Glase in der Kältemischung zum Messen der Temperatur derselben; hier ist auch ein Glas mit einem Impfstift (f) angebracht, mit dem man ein winziges Eiskriställchen durch den Ansatz (g) in die Flüssigkeit des Gefriergefäßes fallen lassen kann, mit dem man die Flüssigkeit impfen kann, und ein Rührer (i) zum gleichmäßigen Vermischen der Kältemischung. Vor Beginn der Bestimmung wird zuerst das Glas mit der Kältemischung (3 Teile gestoßenes Eis, 1 Teil Kochsalz, dem man so viel Wasser zusetzt, daß die Kältemischung etwa -3 bis 4° beträgt) gefüllt und hierauf das Gefrierrohr mit dem Harn, der so weit eingefüllt sein muß, daß das Quecksilber des Thermometers vollständig umspült ist, in das als Luftmantel dienende, im Batterieglasdeckel festgemachte Glas eingesetzt.

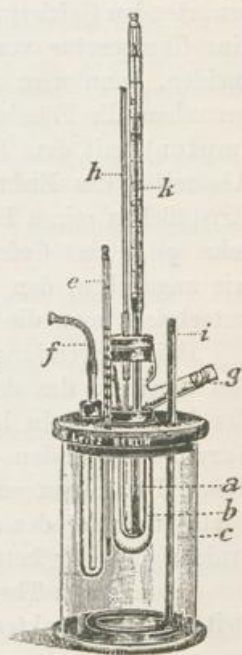


Fig. 12.

Unter beständigem vorsichtigem Umrühren des Platinrührers in der zu prüfenden Flüssigkeit (es darf nicht spritzen) beginnt das Thermometer

zu sinken, der Quecksilberfaden fällt anfangs langsam, später schneller unter den Nullpunkt, steigt aber, wenn die Eisbildung eintritt, infolge der hiebei frei gewordenen Wärme plötzlich in die Höhe; auf diesem Punkte, dem Gefrierpunkte, bleibt die Quecksilbersäule kurze Zeit stehen; dieser Punkt wird schnell mit der Lupe abgelesen und notiert.

Die Flüssigkeit zeigt nun Eisnadeln, das Thermometer würde wieder sinken; man nimmt die Gefrieröhre heraus, umfaßt diese unter Umrühren des Inhaltes mit der Hand, bis das Quecksilber des Thermometers zu steigen beginnt — man darf aber ja nicht bis zum Nullpunkte erwärmen und alle Eiskristalle etwa schmelzen lassen —, steckt die Gefrieröhre wieder in das als Luftmantel dienende Gefäß und wiederholt noch ein- bis zweimal die Bestimmung und die Ablesung.

Bei der Gefrierpunktsbestimmung ist noch folgendes zu bedenken. Man vermeide eine zu starke Unterkühlung, da beim raschen Gefrieren der zu prüfenden Flüssigkeit Fehler entstehen, es wird ein zu tiefer Gefrierpunkt erhalten; die Kältemischung soll am besten nur einige Grade unter dem zu erwartenden Gefrierpunkte liegen; beim Harne wird man für die Kältemischung eine Temperatur von -3°C verwenden. Um eine Unterkühlung zu vermeiden, kann man auch, wenn der Quecksilberfaden unter den Nullpunkt gesunken, die Flüssigkeit also unter 0° abgekühlt ist (nicht eher darf man impfen), mit dem Impfstifte, nötigenfalls unter Beihilfe des Rührers durch Abstreifen des Eiskriställchens von der Spitze des Impfstiftes, ein kleines Kriställchen reines Eis, aus destilliertem Wasser gefroren, durch das Ansatzrohr (g) in das Gefriergefäß zur Flüssigkeit fallen lassen. Man liest dann, wie angegeben, den Gefrierpunkt ab. Bei der Wiederholung der Ablesung unterbricht man die Unterkühlung bei $-0,3$ bis $0,4^{\circ}$.

Bei Verwendung des Beckmannschen Thermometers hat man noch den Wert für das destillierte Wasser — es muß frisch destilliertes Wasser, das in einem kein lösliches Alkali mehr abgebenden Glase aufgefangen ist, Verwendung finden — in gleicher Weise festzustellen. Die Differenz aus diesen Bestimmungen, also der Bestimmung des zu prüfenden Harnes oder Blutes und der des destillierten Wassers, ergibt die gesuchte Gefrierpunkts-erniedrigung der betreffenden Flüssigkeit.

Die anderen Thermometer hat man ebenfalls regelmäßig auf die Richtigkeit des Nullpunktes zu prüfen und allenfallsige Korrekturen anzubringen.

Einen einfachen Apparat zur Kryoskopie des Harnes empfiehlt und beschreibt E. Rupp. Den Apparat liefert die Firma F. Huguershoff in Leipzig.

Über die Grundlagen und Methoden der Nierenfunktionsprüfungen bringt L. Lichtwitz¹⁾ sehr wertvolle und sachdienliche Ausführungen, auf die ich hingewiesen haben möchte.

Die Methodik der funktionellen Nierendiagnostik geschieht für klinische Zwecke nach zwei Richtungen hin. M. Klopstock und A. Kowarsky²⁾.

Es kommen doppelseitige und einseitige Nierenerkrankungen in Frage.

¹⁾ a. a. O., S. 26.

²⁾ M. Klopstock u. A. Kowarsky, Praktikum der klinischen, mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden, Berlin u. Wien 1920. Urban & Schwarzenberg.

1. Im ersten Falle handelt es sich um die Feststellung der Art der Nierenschädigung. Bei einer Schädigung des vaskulären Apparates wird nach den Feststellungen experimenteller Untersuchungen die Ausscheidung des Wassers, des Stickstoffes und des Milchezuckers durch die Niere beeinflusst. Ist nur der tubuläre Teil der Niere angegriffen, so leidet die Ausscheidung des Kochsalzes und des Jods. Es kommen bei der Funktionsprüfung der Nieren für klinische Zwecke demnach folgende Untersuchungen in Betracht:

a) Prüfung durch den Wasserversuch und Trockendiät.

Der Patient erhält morgens im Verlaufe einer halben bis einer Stunde 1500 ccm Wasser und für den übrigen Tag nur Trockenkost. Vom normalen Menschen wird innerhalb 4 Stunden fast die ganze Flüssigkeitsmenge ausgeschieden; das spezifische Gewicht des Harnes sinkt auf 1,002—1,004; bei gewissen Nierenkranken ist die Wasserausscheidung verlangsamt; es scheiden sich in den ersten 4 Stunden nur einige hundert ccm aus, das spezifische Gewicht ist wenig verändert. Im Laufe des übrigen Tages bei Trockenkost sinkt beim Normalen die Harnmenge auf 300—400 ccm, das spezifische Gewicht steigt auf 1,025—1,030. Bei kranken Nieren ist oft auch die Konzentrationsfähigkeit gestört. Das Messen der stündlich oder zweistündlich ausgeschiedenen Urinmenge und die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geben eine gute Übersicht über die Nierenfunktion.

b) Kochsalzversuch. Wenn der Kranke sich im Kochsalzgleichgewichte befindet — man hat mehrere Tage bei bestimmter Diät mit bekanntem Kochsalzgehalte die Ausscheidung, den Harn untersucht —, wird eine einmalige Zulage von 10 g Kochsalz gegeben und die Ausscheidung verfolgt, die beim Gesunden zu 70% und mehr nach 24 Stunden, beim Kranken erst nach Tagen erfolgt.

Man kann zur Vereinfachung diesen Versuch mit dem Wasserversuch verbinden und mit 1500 ccm Wasser 10—15 g Chlornatrium verabreichen. Nach 4 Stunden werden 50—100% des Kochsalzes in der Norm ausgeschieden, der Rest nach 24 Stunden.

c) Bestimmung der Stickstoffausscheidung. Bei gleichbleibender Diät mit bekanntem Stickstoffgehalte wird die mittlere tägliche Stickstoffausscheidung festgestellt (Kjeldahl-Bestimmung). Dann erhält der Patient 20 g Harnstoff, entsprechend 9,3 g N. In der Norm wird diese Menge im Laufe von zwei Tagen ausgeschieden; am ersten Tage werden 7—8 g, am zweiten 1—2 g des Stickstoffs im Harn entleert.

Bei Nierenerkrankungen ist die Ausscheidung eine quantitativ mangelhafte und verzögerte.

d) Jodversuch. Man gibt dem Patienten 0,5 g Jodkalium; der gesunde Mensch scheidet diese Menge innerhalb 40—60 Stunden aus; bei Nierenkranken ist die Ausscheidung verlängert.

e) Milchezucker Versuch. Man injiziert 20 ccm einer 10%igen, frisch bereiteten, pasteurisierten Lösung. In der Norm wird der Milchezucker im Verlaufe von 4—5 Stunden ausgeschieden; der Kranke braucht 8—10—12 Stunden zur Ausscheidung. Den Milchezucker im Harn bestimmt man am einfachsten durch Polarisation.

2. Bei einseitiger Erkrankung der Niere (bei Tuberkulose, Tumoren) handelt es sich zuerst um die Feststellung, welche von beiden Nieren erkrankt ist, dann um die nähere Bestimmung der Art und auch des Grades der Erkrankung. Hier wird mit Hilfe der Uretherkatheterisation der Harn jeder Niere getrennt entnommen. Bei normalen Verhältnissen liefern beide Nieren in der gleichen Zeit Harn von der gleichen Beschaffenheit. Bei einseitigen Erkrankungen wird der Harn der kranken Niere in seiner chemischen, physikalischen und morphologischen Beschaffenheit mehr oder weniger ausgesprochene Veränderungen zeigen. Es kann dann entschieden werden, ob die Erkrankung der einzelnen Niere eine weitgehende ist und ob die andere noch soweit funktionsfähig ist, daß sie zur Erhaltung der Lebensfunktionen noch ausreicht.

Zur Funktionsprüfung der Nieren dient weiter die Ermittlung des Harnstoffes und der Chloride. Findet man in dem der rechten Niere entnommenen Harn 1%₀₀, in der linken 16%₀₀ Harnstoff, so ist aus einem solchen Befunde zu schließen, daß die linke Niere etwa die normale Arbeit leistet, während die rechte schwer erkrankt erscheint. Die Bestimmung der Chloride würde den Befund bestätigen.

Von körperfremden Substanzen werden vor der Harnleiterkatheterisation entweder Farbstoffe oder Phlorrhizin eingespritzt. Die Farbstoffe werden durch die kranke Niere entweder gar nicht oder schwächer ausgeschieden, Phlorrhizin bewirkt eine Zuckerausscheidung, die von der Menge des gesunden Nierenepithels abhängig ist und daher ebenfalls stärker auf der gesunden Seite ausgesprochen ist. Von den Farbstoffen hat sich das indigschwefelsaure Karmin bewährt; es werden 20 ccm einer aufgekochten 0,4%igen Lösung in 0,6%iger Kochsalzlösung injiziert (= 0,08 Indigkarmin). Der durch die Katheterisation erhaltene Urin enthält bei Gesunden schon nach 3—5 Minuten den Farbstoff, in $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde erreicht die Ausscheidung den Höhepunkt, nach 12 Stunden wird kein Farbstoff mehr ausgeschieden. Auch Methylenblau, Phenolsulfonphthalein werden verwendet.

Bei der Phlorrhizinprobe wird 1 ccm einer frisch hergestellten, sterilisierten, $\frac{1}{2}$ %igen Lösung des Glukosides (= 5 mg) subkutan injiziert. Die Zuckerausscheidung beginnt beim Gesunden nach $\frac{1}{2}$ Stunde, dauert 2—4 Stunden und beträgt 0,5—2,5 g. Der Harn aus der erkrankten Niere zeigt gar keine oder erst später eine Zuckerreaktion.

Der getrennt aufgefangene Harn, meist 5–10 ccm, muß alsbald und vorsichtig geprüft werden. Man zentrifugiert ihn zuerst in sterilen Röhrchen und prüft das Sediment mikroskopisch und bakteriologisch (auch Tierversuch) auf Eiter, Blut, Epithelien, Bakterien. Den Harn selbst prüft man auf Farbe, spezifisches Gewicht, auch der Menge nach. Das spezifische Gewicht bestimmt man mit besonders kleinen Urometern; dann ermittelt man Gefrierpunkt, Eiweißgehalt, Zucker, Harnstoff und Kochsalzgehalt. Zucker bestimmt man nach Lohnstein oder polarimetrisch, den Eiweißgehalt approximativ nach Brandberg oder nach einem anderen angegebenen Verfahren, den Kochsalzgehalt mit einer verdünnten Silberlösung, den Harnstoff nach Kjeldahl oder einem der Verfahren, die nur sehr wenig Harn erfordern; alle Bestimmungen können nur mit sehr geringen Mengen vorgenommen werden.

Auch die Diastaseprobe nach Wohlgemuth (s. d.) wird empfohlen, da die kranke Niere weniger Diastase ausscheidet, als die gesunde.

Die Refraktometrie des Harnes.

Über diese physikalische Untersuchungsmethode, besonders über ihren Wert im Dienste der Medizin, hat E. Riegler¹⁾ seine Versuchsergebnisse mitgeteilt. Ich habe hierüber keine Erfahrungen gesammelt.

Die Refraktometrie des Harnes hat als Aufgabe das Studium der gelösten Körper im Harn auf refraktometrischem Wege. Es ist festgestellt, daß, wenn die Menge eines Körpers zu verschiedenen Volumina durch Wasser gelöst wird, die Partialrefraktion des Wassers unveränderlich bleibt und daß die Änderung der Refraktion nur durch den gelösten Körper bedingt wird. Man bestimmt zweckmäßig bei der Versuchstemperatur zuerst den Brechungsindex des Harnes und gleich darauf bei derselben Temperatur den Brechungsindex des destillierten Wassers. Für klinische Zwecke eignet sich das von der Firma Zeiss konstruierte Eintauchrefraktometer. Dieses besteht aus einem Prisma mit einem brechenden Winkel von 63°; das Prisma ist mit einem Fernrohre verbunden, das mit einer Skala und mit Mikrometerschraube versehen ist; weiter enthält das Eintauchrefraktometer einen Kompensator, der mit Hilfe eines Ringes um die Achse des Fernrohres gedreht werden kann. Die Messungsmethode gründet sich auf die Beobachtung der Totalreflexion in dem Fernrohre. Um den Brechungsindex zu bestimmen, bringt man den Harn in ein kleines Becherglas und taucht das Prisma des senkrecht gehaltenen Refraktometers ein. Die Grenzlinie, die den oberen helleren Teil des Gesichtsfeldes von dem unteren dunklen Teile trennt, ist gewöhnlich ein farbiger Saum, der zu einer scharfen Ablesung nicht geeignet ist. Man dreht den Kompensator an dem geriefelten Ringe, der am Körper des Fernrohres angebracht ist, bis der farbige Saum als eine scharfe, farblose Trennungslinie zwischen hell und dunkel erscheint. Die Lage dieser scharfen Grenze wird an der Skala direkt abgelesen und notiert. Zur Ermittlung der Zehntelskalenteile verschiebt man die Skala mit Hilfe der am Okulare angebrachten Mikrometerschraube gegen die Grenzlinie, bis der soeben notierte Skalenteil sich mit der Grenzlinie deckt; der Index der Mikrometertrommel zeigt die Zehntelskalenteile an, die zu dem Ganzen hinzuzufügen sind. Auf die absolut genaue Justierung des Refraktometers kommt es für die in Frage stehenden Zwecke nicht an, da man sich der Differenz der Refraktometeranzeigen nicht bedient. Jedem Instrumente wird eine Tabelle beigegeben, mit der die Angaben der Okularskala in die betreffenden Brechungsindices umgewandelt werden. Um jede Umrechnung zu vermeiden, hat R. an Stelle der Brechungsindices die Skalenteile des Eintauchrefraktometers direkt verwertet. Die Skalenteile der Lösung = des Harnes werden mit N , die des destillierten Wassers bei derselben Temperatur mit n bezeichnet; $N - n$ ist die Refraktometerdifferenz.

Nach Riegler lassen sich aus der letzteren folgende Zahlen berechnen:

I. Die Refraktometerdifferenz ($N - n$) ist proportional dem Gewichte der im Harn gelösten Körper. In der Tat ist die Summe der gelösten Körper in 1 ccm Harn = $(N - n) \cdot 0,0024$; ist das Volumen des 24-stündigen Harnes = V so ist die Menge der gelösten Körper = $(N - n) \cdot 0,0024 \cdot V$.

II. Das spezifische Gewicht des Harnes kann aus der Refraktometerdifferenz berechnet werden; in der Tat findet man, daß das spezifische Gewicht

$$S = \frac{(N - n)}{1000} + 1$$

z. B.

$$\begin{array}{rcl} N & = & 28,6 \\ n & = & 15,2 \\ \hline (N - n) & = & 13,4 \end{array} \quad \text{spezif. Gew.} = 1,0134.$$

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie. 1906. 19. 918.

III. Aus der Refraktometerdifferenz läßt sich der Gefrierpunkt (Δ) eines normalen Harnes berechnen. Aus einer großen Zahl von Bestimmungen folgt, daß $\Delta = (N - n) \cdot 0,075$.

IV. Das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper (M) findet man nach der Gleichung:

$$M = \frac{P \cdot K}{\Delta},$$

worin P die Menge des in 100 ccm Wasser gelösten Körpers und Δ den experimentell ermittelten Gefrierpunkt der Lösung bedeutet; K ist die sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers und = - 18,5.

Man kann aber die Menge P der in 100 ccm Harn gelösten Körper nach der Formel:

$$P = (N - n) \cdot 0,24$$

berechnen. Demnach:

$$M = \frac{(N - n) \cdot 0,24 \cdot 18,5}{\Delta}$$

oder

$$M = \frac{(N - n) \cdot 4,44}{\Delta}.$$

Man findet also das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper, indem man die Refraktometerdifferenz mit dem konstanten Faktor 4,44 multipliziert und das Produkt durch Δ dividiert.

Aus vielen Versuchen folgt, daß das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper = 60 beträgt, wenn der Harn keinen Zucker oder kein Eiweiß enthält.

V Für normale Harn wurde gefunden, daß man ihren Gefrierpunkt aus der Refraktometerdifferenz berechnen kann. $\Delta' = (N - n) \cdot 0,075$. Der aus dieser Differenz berechnete Gefrierpunkt (Δ') stimmt bei normalen Harnen mit dem experimentell ermittelten Gefrierpunkt (Δ) so ziemlich überein.

Enthält aber der Harn Traubenzucker, so stimmen die beiden Gefrierpunkte Δ' und Δ nicht mehr überein. In der Tat finden wir für eine einprozentige Traubenzuckerlösung ($N - n$) = 3,7 Skalenteile, folglich $\Delta' = 3,7 \cdot 0,075 = 0,277$.

Experimentell ist aber die Gefrierpunktserniedrigung für 1%ige Traubenzuckerlösung:

$$\Delta = \frac{18,5}{1,80} = 0,103.$$

Demnach $0,277 - 0,103 = 0,174$ die Differenz der beiden Werte Δ' und Δ für eine einprozentige Zuckerlösung.

Man kann daher den Zuckergehalt eines Harnes bestimmen, indem man zuerst den Wert von Δ' aus der Refraktometerdifferenz berechnet, alsdann experimentell (mit Beckmanns Gefrierapparat) den Wert Δ ermittelt und die Differenz $\Delta' - \Delta$ durch 0,174 dividiert, so daß

$$\frac{\Delta' - \Delta}{0,174} = \% \text{ Zucker.}$$

Ein „Zuckerharn“ ergab z. B. für $(N - n) = 39,7$; demnach $\Delta' = 39,7 \cdot 0,075 = - 2,98$. Experimentell ergab derselbe Harn $\Delta = - 1,50$.

$$\frac{\Delta' - \Delta}{0,174} = \frac{1,480}{0,174} = 8,5\% \text{ Zucker.}$$

VI. Man kann approximativ den Zuckergehalt eines Harnes indirekt aus der Refraktometerdifferenz in der Art bestimmen, daß man von dem Werte $(N - n) \cdot 0,24$ das doppelte Gewicht Harnstoff abzieht, das in 100 ccm enthalten ist. In der Tat ist das Produkt $(N - n) \cdot 0,24$ die Summe aller in 100 ccm Harn gelösten Körper; andererseits weiß man, daß die Summe der Körper, die in einem bestimmten Volumen Harn gelöst sind, ungefähr doppelt so groß ist, als die Menge Harnstoff, die in demselben Volumen Harn enthalten ist. Die Differenz der beiden Werte muß demnach dem vorhandenen Zucker entsprechen, z. B.

$$\begin{array}{r} N = 47,8 \\ n = 14,5 \\ \hline (N - n) = 33,3; 33,3 \cdot 0,24 = 7,99. \end{array}$$

Harnstoff in 100 ccm = 1,02; demnach $1,02 \cdot 2 = 2,04 = 5,95$ Zucker.

Die festen Bestandteile im Harn.

Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes und des Wassergehaltes.

1. Die im Harn gelösten festen Bestandteile stehen mit dem spezifischen Gewichte des Harnes in einem bestimmten Verhältnis; es kann die Gesamtmenge der festen Bestandteile in 100 Teilen Harn, wenn es sich um normalen handelt, annähernd berechnet werden, wenn man die letzten drei Stellen des auf vier Dezimalen bestimmten spezifischen Gewichtes mit dem Koeffizienten 0,233 (Haesersche Zahl), nach anderer Ansicht mit 0,229, nach Donzé mit 0,227 multipliziert. Ist das spezifische Gewicht eines Harnes z. B. 1,0245, so sind in diesem $245 \cdot 0,233$ oder $0,229 = 5,7$ oder $5,61\%$ feste Bestandteile vorhanden. Für den Harn ganz kleiner Kinder wendet man den Koeffizienten von Martin und Ruge 0,166 an.

Im normalen Harn schwankt die Menge der festen Bestandteile zwischen $4-5\%$.

Vadam¹⁾ hat ein Aräometer mit zwei Skalen konstruiert, von denen eine das spezifische Gewicht, die andere die diesem entsprechende Menge der gelösten festen Substanzen anzeigt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Koeffizient, der zur Berechnung genommen wird, von der Konzentration des Urins abhängig ist.

Wenn das spezifische Gewicht des Harnes auch ein gewisses Maß für die Menge der im Harn gelösten Bestandteile gibt, so ist dies doch nicht in dem klaren und engen Sinne aufzufassen und zu verstehen, daß mit einem bestimmten, empirisch gefundenen Faktor (der Haeserschen Zahl z. B.) die Trockensubstanz direkt genau berechnet werden könnte. Dies ist schon beim normalen Harn nicht immer möglich, bei Krankheitszuständen führt dieses Verfahren in der Mehrzahl der Fälle zu falschen Ergebnissen (L. Jacob). Es ist daran zu erinnern, daß unter den Stoffen, die unter physiologischen Verhältnissen das spezifische Gewicht des Harnes beeinflussen, der Harnstoff und das Kochsalz in Betracht kommen; das spezif. Gewicht des letzteren beträgt nun 2,15, das des Harnstoffes nur 1,32; wenn das relative Mengenverhältnis dieser beiden stärkere Abweichungen von den normalen Werten zeigt, muß die obige Berechnung natürlich ungenauer werden; dasselbe tritt ein, wenn ein an den normalen Stoffen ärmerer Harn fremde Bestandteile, wie Eiweiß oder Zucker in größerer Menge enthält.

2. Verfahren.

10—20 ccm Harn werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird $2\frac{1}{2}-3$ Stunden im Wassertrockenschranke oder bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Beurteilung.

Die hierbei gewonnenen Resultate fallen etwas zu niedrig aus, da sich durch die Einwirkung der sauren Phosphate auf den Harnstoff in konzentrierter Lösung Spuren von Ammoniak durch Zersetzen des Harnstoffes in Kohlensäure und Ammoniak entwickeln und entweichen.

C. Neubauer²⁾ läßt zur Vermeidung des oben erwähnten Verlustes in ein mit Sand oder Glassplittern gefülltes, getrocknetes und gewogenes Glas- oder Porzellanschiffchen etwa 2 g Harn genau abwägen — man kann den Harn auch mit einer sehr genauen Pipette abmessen und das spezifische Gewicht des Harnes berücksichtigen — und das Schiffchen in einem Glasrohre, das auf der einen Seite mit einem sog. Chlorcalciumrohre, auf der anderen

¹⁾ Bullet. gén. Therap. 1902. 144. 647.

²⁾ Arch. f. wissensch. Heilkunde. 1859. 4. 228.

mit einer Vorrichtung zum Auffangen des entweichenden Ammoniaks versehen ist, im Wasserbade unter schwachem Durchleiten von getrockneter Luft 3 Stunden erhitzen. (Fig. 13.) Statt des Aspirators kann auch eine Wasserluftpumpe zum Durchsaugen der Luft dienen. Das Ammoniak wird in einer bestimmten Menge von $n/10$ -Schwefelsäure aufgefangen und dessen Menge in bekannter Weise durch Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Schwefelsäure mit $n/10$ -Lauge ermittelt. (S. bei Harnstoff.) Das gefundene Ammoniak wird auf Harnstoff berechnet (1 ccm $n/10$ Schwefelsäure = 0,0030 g Harnstoff) und diese ermittelte Menge dem im Schiffchen ermittelten Trockensubstanzgehalte zugezählt. Statt dieses etwas umständlichen Verfahrens kann man die von E. Salkowski¹⁾ empfohlene Ausführung wählen.

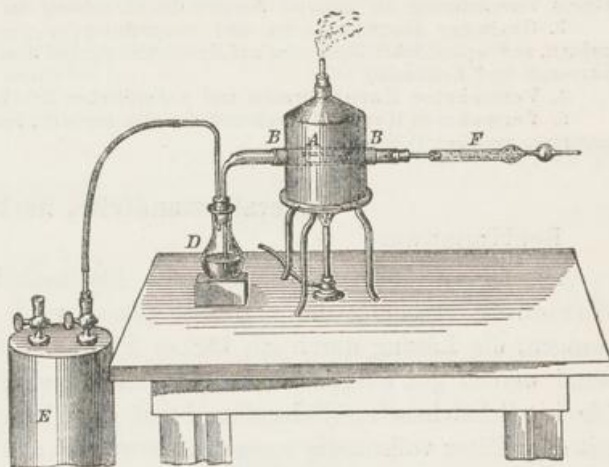


Fig. 13.

3. Methode nach E. Salkowski.

5 ccm genau abgemessenen Harnes trocknet man im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure (noch besser über Phosphorsäureanhydrid) in einer Schale auf Sand oder direkt ein, läßt 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen und wägt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Harnes berechnet man die gefundene Menge auf Gewichtsprocente oder man wägt aus einem Gläschen ungefähr 5 g Harn in die mit Sand zum Teil gefüllte Platinschale, die mit dem Sande vorher ausgeglüht, im Exsiccator erkaltet und dann gewogen war, trocknet in der angegebenen Weise ein und wägt.

J. Karvonen und G. Komppa²⁾ trocknen 1 ccm Harn auf flachem Uhrglase im Vakuum über Schwefelsäure ein. Weiter schlagen sie vor, die festen Bestandteile, den wahren Trockengehalt nach der Formel: $P_1 = P - \frac{0,5814 N(\text{Ur})}{2} - \text{NaCl}$ zu berechnen; darin ist P_1 der wahre Trockengehalt, P der mit Hilfe des Haeserschen Koeffizienten auf gewöhnliche Weise bestimmte Gehalt an festen Bestandteilen, $N(\text{Ur})$ die für sich bestimmte Gesamtstickstoffmenge als Harnstoff berechnet und NaCl der Kochsalzgehalt in einem L. Harn.

Wahl der Methode.

Für klinische Zwecke genügt die einfache und leicht ausführbare Methode 2, für genaue Bestimmungen wählt man die Methode 3 oder das Verfahren von Neubauer.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1904. 42. 222.

²⁾ Centralbl. f. d. Krankh. d. Harn- u. Sexualorg. 1897. S. 405.

Spaeth, Untersuchung des Harnes. 5. Aufl.

Der fixe Rückstand unterliegt in pathologischen Fällen Veränderungen, zusammenhängend auch mit der ausgeschiedenen Harnmenge. So finden sich nach C. Beier¹⁾:

1. Geringe Harnmenge und vermehrter, fixer Rückstand im Beginne jedes Fiebers.
2. Geringe Harnmenge und normaler oder weniger verminderter fester Rückstand nach starken Schweißen, bei langandauerndem Fieber, nach heftigen Brechdurchfällen (starke Verminderung der Chloride bewirkt die Erreichung der Norm des festen Rückstandes).

3. Geringes Harnvolumen und verminderter fester Rückstand bei Wassersuchten, auf nephritischer Basis oder auf Kreislaufstörungen beruhend. (Ausscheiden von weniger Harnstoff und Kochsalz.)

4. Vermehrtes Harnvolumen und vermehrter Rückstand bei Diabetes mellitus.

5. Vermehrtes Harnvolumen mit vermindertem, festem Rückstande bei Diabetes insipidus, nervöser Poliurie.

Mineralbestandteile, Asche.

Bestimmung.

20—30 cem Harn werden in einer Platinschale eingedampft und sehr vorsichtig verkohlt; die verkohlte Masse wird mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung durch ein kleines Filterchen filtriert, Filter und Rückstand werden gut ausgewaschen und Schale und Filter bei 100° getrocknet. Die im Schälchen verbliebene und auf dem Filter befindliche Masse wird mit dem Filter vollständig verascht, hierauf die abfiltrierte Lösung der Alkalisalze dazu gegeben und nach dem Zusatze von etwas Ammoniumcarbonatlösung (1 cem) eingedampft. Nach recht vorsichtigem Erwärmen der Schale mit dem Inhalte über freier Flamme, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, aber auch um einem Entweichen der Chloride vorzubeugen, und Erkalten der Schale wird gewogen.

Der Gehalt an Asche beträgt etwa 1,5—2,0 %.

Die Menge der vorhandenen organischen Bestandteile läßt sich ungefähr aus der Differenz der Gesamtmenge der festen Bestandteile, des Trockenrückstandes des Harnes und der Asche berechnen. Feste Bestandteile (z. B. 4,8) — Asche (z. B. 1,8) = Organische Bestandteile 3,0.

Eine bedeutende Abnahme der Mineralbestandteile, nicht proportional zum Gewichte der gesamten festen Teile, hat im Verlaufe schwerer Krankheiten keine gute prognostische Bedeutung (Méhus Koeffizient).

Chemische Zusammensetzung des Harnes.

Normale und abnormale Bestandteile.

Die Zusammensetzung des Harnes muß leichtbegreiflicherweise nicht geringen Schwankungen unterworfen sein; nicht allein die mannigfache Nahrung und die zugeführte Flüssigkeit, sondern auch verschiedene andere Umstände, als welche besonders körperliche und geistige Anstrengung zu nennen sind, können die Zusammensetzung des Harnes wesentlich beeinflussen; diese Tatsache ist bei der Untersuchung in Betracht zu ziehen.

Im allgemeinen kann zur Kenntnis der Zusammensetzung des Harnes die von O. Hammarsten gegebene Übersicht dienen, die die Durchschnitts-

¹⁾ Untersuchung des Harnes u. sein Verhalten bei Krankheiten. Leipzig 1899. C. G. Naumann.

werte der wichtigsten normalen Harnbestandteile enthält, die in der innerhalb 24 Stunden von einem erwachsenen Menschen entleerten Harnmenge vorkommen. Im Verlaufe von 24 Stunden werden etwa 1500 ccm Harn entleert, worin ungefähr 60 g (55—70 g) feste Stoffe enthalten sind, und zwar:

Anorganische Bestandteile	etwa 20—25 g
Organische Bestandteile	etwa 35—45 g

1. Die anorganischen Stoffe bestehen aus:

Salzsäure, HCl	etwa 9,35, als Chlornatrium 15 g.
Schwefelsäure, Gesamt- H_2SO_4 . .	2,50
Phosphorsäure, P_2O_5	2,50
Salpetersäure, HNO_3 unter	0,1
Natron, Na_2O	7,90, als Chlornatrium 15 g.
Kali, K_2O	3,30
Ammoniak, NH_3	0,70
Kalk, CaO	} 0,8, siehe diese.
Magnesia, MgO	
Eisen, Fe unter	0,01

2. Die organischen Stoffe bestehen aus:

Harnstoff	etwa 25,0—35,0
Harnsäure	0,7
Kreatinin	1,5
Hippursäure	0,7
Übrige organische Stoffe	2,1.

Normale organische in geringer oder in sehr geringer Menge vorkommende Stoffe sind:

Purinbasen, Oxalsäure, Oxalursäure, flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Carbaminsäure, die Proteinsäuren, Bernsteinsäure, Kohlenhydrate, Glycerinphosphorsäure, Rhodanwasserstoff, Phenyl-, p-Kresyl-, Brenzkatechin-, Indoxyl- und Skatoxylschwefelsäure, Indolelessigsäure, p-Oxyphenylelessigsäure und p-Hydrocumarsäure, Harnfarbstoffe, Fermente und Substanzen unbekannter Zusammensetzung.

Als Gase sind vorhanden Stickstoff und Kohlensäure.

3. Abnorme, pathologische Bestandteile sind:

Aceton,	Tyrosin,
Fettsäuren, flüchtige,	Oxalsäure (vermehrt),
Fette,	Harnzucker, Glykose,
Acetessigsäure,	Lävulose,
Milchsäure,	Pentosen, i-Arabinose,
Cystin,	Milchzucker,
β -Oxybuttersäure,	Inosit,?
Leucin,	Phenole (vermehrt),

Indican (vermehrt),	Melanin,
(Skatol (vermehrt),?)	Gallenfarbstoffe,
Alkaptonsäuren,	Gallensäuren,
(Homogentisinsäure,	Urobilin (vermehrt),
Uroleucinsäure?),	Cholesterin,
Eiweißstoffe, Albumosen,	Lecithin,
Blut, Blutfarbstoffe,	Diamine (Ptomaine),
Hämatoporphyrin,	Schwefelwasserstoff.

4. Endlich können noch als zufällige Bestandteile des Harnes eine Reihe von Körpern auftreten, die als Arzneien oder auch in der Absicht einer Vergiftung dem Körper zugeführt worden sind. Wenn auch nicht bei allen Arzneikörpern deren Nachweis gelingt, so kann doch bei sehr vielen ihr Gebrauch im Harn festgestellt werden; es kann dieser Nachweis für den Arzt von großer Wichtigkeit sein, da er hiedurch nicht nur erfährt, ob die Arzneien resorbiert und im Organismus umgewandelt werden, sondern sich auch überzeugen kann, ob ordinierte Arzneimittel von dem Patienten wirklich eingenommen werden. Penzoldt empfiehlt sogar in Fällen, in denen im Urin nicht nachweisbare Arzneimittel verordnet werden, diesen Arzneien als Erkennungszeichen kleine Mengen von Jodkalium oder Salicylsäure, die im Harn sehr leicht nachweisbar sind, zuzufügen. Ferner kann aus der Form, in der die Arzneien aus dem Körper ausgeschieden werden, ein Rückschluß auf die diesen Stoffen eigentümliche Wirkung gezogen werden. Weiter vermag der Nachweis irgendeines Heilmittels (ich erinnere nur an Rheum, Antipyrin) vor Irrtümern bei dem Nachweise besonders pathologischer Harnbestandteile (Zucker) zu warnen. Endlich hat der Nachweis von Körpern, die als Gifte eingeführt worden sind, auch für den Gerichtschemiker einen Wert, da derartige Stoffe nicht selten gerade im Harn nachgewiesen werden können.

B. Die chemische Untersuchung.

Zur Vornahme der qualitativen wie quantitativen Prüfung des Harnes muß klarer Harn Verwendung finden mit Ausnahme der Prüfung auf Metallgifte. (S. dort.) Ist der Harn nicht vollkommen klar, so wird die für die Untersuchung nötige Menge erst filtriert.

Ich mache darauf aufmerksam, daß Spuren Eiweiß vom Filtrierpapier zurückgehalten werden können. Manche Harn, besonders bakterientrübe, filtrieren nicht klar, das Filtrat ist immer noch getrübt. In solchen Fällen müßte man nach O. Schweissinger¹⁾ am zweckmäßigsten den Harn durch ein Filter filtrieren, auf das man eine kleine Messerspitze Kieselgur (weiße, sog. calcinierte Ware) gebracht hat.

Bei vielen Reaktionen, quantitativen Bestimmungen macht sich im Harn vorhandenes Eiweiß störend bemerkbar; es muß stets entfernt werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke 100 oder 200 ccm Harn in einem Becherglase zum Kochen und fügt zuerst sehr vorsichtig Essigsäure (ein bis einige Tropfen) hinzu, bis eine gute flockige Ausscheidung des Eiweißes erreicht und die über dem Eiweiß-

¹⁾ Pharm. Centrbl. 1899. 40. 88.

niederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar ist. Nach Schorer ist, wie H. Sahli angibt, als guter Indicator für die richtige Säure des Harnes für den in Frage stehenden Zweck Azolithminlösung zu bezeichnen. Wenn die violette Färbung des Harnes durch den Zusatz von Essigsäure in eine rote umschlägt, dann ist der Säurezusatz ein genügender. Man filtriert durch ein kleines Filter in einen Meßzylinder, wäscht Becherglas und Filter mit kleinen Portionen Wasser aus und füllt das Filtrat bei etwa 18° C wieder genau auf 100 oder 200 ccm auf. Oder man wägt besser ungefähr 100—200 ccm Harn mit dem Becherglase auf einer guten Wage, scheidet das Eiweiß, wie angegeben, aus und füllt nach dem Erkalten zum ursprünglichen Gewichte auf. Man verwendet das eiweißfreie Filtrat, das mit Ferrocyankalium und Essigsäure oder mit Sulfosalicylsäure (s. Eiweißreaktionen) keine Trübung geben darf.

J. Bang empfiehlt, Harn mit etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ seines Volumens Kaolinpulver zu schütteln und zu filtrieren oder das Eiweiß, wenn es nicht in zu großen Mengen vorkommt, durch Schütteln des Harnes mit Blutkohle unter Zusatz von etwa bis zu 10% Alkohol zu entfernen.

Andere empfohlene Methoden sind weniger brauchbar; auf die angegebene Weise wird der Harn noch am wenigsten verändert.

Verhalten des normalen Harnes gegenüber Reagenzien.

Das Ergebnis der Prüfung kann in differential-diagnostischer Hinsicht oft wertvollen Aufschluß erteilen.

1. Normaler Harn kann beim Kochen klar bleiben oder sich auch trüben, Erdalkaliphosphatausscheidung; letzteres findet statt bei geringer Acidität bei gleichzeitigem reichem Vorhandensein von Erdalkaliphosphaten. Nach Malfatti kommen normale Harne, die sich beim Kochen trüben, reichlicher vor. Nach dem Zusatze von Essigsäure oder Salpetersäure lösen sich diese Ausscheidungen; ist Eiweiß vorhanden, so tritt dies deutlich in Erscheinung; es bleibt ungelöst (kompakt oder in Form von Gerinnsel). Harn färbt sich, mit Säuren versetzt, mehr oder minder dunkel, auch rot; zugleich scheiden sich nach einiger Zeit Kriställchen von Harnsäure ab.
2. Alkalien (Ätzalkalien, wie Carbonate) fällen Erdphosphate (phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia); auch Ammoniak veranlaßt eine flockige Phosphatausscheidung.
3. Chlorbarium bewirkt eine Fällung von schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt; letzterer löst sich nach dem Zusetzen von verdünnter Salzsäure.
4. Silbernitrat fällt in mit Salpetersäure angesäuertem Harne Chlor als Chlorsilber; in nicht angesäuertem Harne fällt Silberphosphat aus.
5. Eisenchlorid fällt in einem mit essigsaurem Natron versetzten Harne die Phosphorsäure.
6. Bleiacetat, neutrales wie basisches, fällen Phosphate, Sulfate, Chloride und Harnsäure; eine bräunliche Färbung des Niederschlages deutet auf die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff.
7. Oxalsäure und oxalsaures Ammonium fällen Kalk als oxalsauren Kalk, in Essigsäure unlöslich.
8. Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt nach Entfernung der Schwefel- und Phosphorsäure eine anfangs verschwindende Trübung, dann aber eine bleibende Fällung eines weißen Niederschlages (Verbindung von Harnstoff mit Mercurinitrat).

9. Alkohol veranlaßt eine beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindende Trübung.

10. Alkalische Wismutlösung (Boettger-Almén-Nylandersche Probe) darf beim Kochen mit dem Harne keine dunkel werdende Färbung erzeugen.

Quantitative chemische Untersuchung.

Bei der quantitativen Bestimmung eines Körpers bedient man sich hauptsächlich der Gewichtsanalyse oder der Maßanalyse; in einigen Fällen finden die gasvolumetrische Bestimmung eines Körpers, dann die Bestimmung auf colorimetrischem Wege Anwendung.

1. Bei der Gewichtsanalyse wird die Menge des durch eine Umsetzung erzeugten Endproduktes durch Wägen in einer geeigneten Form bestimmt. Entweder werden die abgeschiedenen Niederschläge auf aschefreien, zu diesem Zwecke hergestellten Filtern gesammelt und nach dem Trocknen in Platin- oder Porzellantiegeln gegläht (Kalk-, Magnesia-, Silberbestimmung) oder



Fig. 14.

die abgeschiedenen Niederschläge werden, wenn sie ein Glühen aus verschiedenen Gründen nicht zulassen, auf Filtern gesammelt, die vorher in einem geeigneten offenen Glase von der nebenstehenden Form (Fig. 14) bei einer bestimmten Temperatur (meist 100—110°) 3 Stunden lang getrocknet waren. Die Gläser (Wägegäse) werden mit den Stopfen verschlossen in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Nach dem Auswaschen der auf dem Filter gesammelten Niederschläge bringt man das Filter mit dem Rückstande in das Wägegäse zurück, trocknet das Glas mit Filter offen wieder 3 Stunden und wägt das geschlossene, im Exsiccator verwahrte Wägegäse mit Filter nach dem Erkalten (Bestimmung auf gewogenem Filter). Statt der gewogenen Filter kann man sich des vorzügliche Dienste leistenden Gooch'schen Tiegels bedienen, der auch zum Glühen aller anderen Niederschläge bequeme Anwendung finden kann; er besteht aus Porzellan, hat einen siebartig durchlöchernten Boden und eine ebensolche Einlagplatte (Siebplatte).

Bedingung für gutes Funktionieren ist eine richtige Füllung des Tiegels. Man nimmt schönen, gut gereinigten (mit Lauge und Säure behandelten), langfaserigen Asbest, den man auseinanderbreitet, und legt diesen in dünner Lage über die Siebplatte; man drückt diese erste Lage mit der etwas angefeuchteten Hand an, schneidet das darüber Abstehende ab und legt nun diesmal quer über die erste Lage Asbest eine zweite; dieses Auflegen und Abschneiden wiederholt man noch zweimal. Dann läßt man die Siebplatte mit der Asbestlage, diese nach unten gekehrt, in den Tiegel fallen, drückt nach Herausnahme der leeren Siebplatte die Asbestlage mit einem Glasrohre an den Boden des Tiegels an, stellt diesen in dem bekannten Filtrierrohr mit Gummieinlage auf eine Saugflasche und gießt, ohne aber noch zu saugen, mit Wasser zu einem dicken Brei angeschlühten gereinigten Asbest auf; das Wasser läßt man durchfiltrieren, gießt nochmals von dem Asbest auf und verbindet die Saugflasche mit der Saugpumpe. Man saugt nur schwach und gibt unter schwachem Andrücken des Asbestes mit dem Glasrohre nochmals von dem Asbest zu, bis der Tiegel einige Millimeter damit gefüllt ist. Man spült mit Wasser nach, bis dieses klar durchfiltriert, was bald erreicht ist. Nun trocknet man, nachdem man die Siebplatte auf den Asbest gelegt hat, zuerst vorsichtig auf einem Asbestdeckel mit kleiner, dann größerer Flamme und glüht schließlich den Tiegel aus, wobei man aber — und das ist wohl das einzige, was der Einführung dieses so

bequemen Filters etwas hemmend im Wege steht — ihn in einen größeren Platintiegel einstellt, da auf diese Weise jedem Zerbrechen vorgebeugt wird. Übrigens gibt es jetzt auch Gooch'sche Tiegel von Platin, sog. Neubauer-Tiegel und Porzellanfiltriertiegel mit Platinschwammfilter.

Nur selten wird die Wägung in einer von den angegebenen Verfahren verschiedenen Weise vorgenommen (Bestimmung des Zuckers, Berechnung desselben aus der im Allihnschen Rohre vorhandenen oxydierten oder reduzierten Kupfermenge).

2. Bei einer großen Menge der Harnbestandteile kann man an Stelle ihrer gewichtsanalytischen Bestimmung die Maß- oder Titrieranalyse in Anwendung bringen, die meist in kürzerer Zeit mit demselben Resultate zu Ende geführt werden kann als die erstere, zumal sie durch ihre Einfachheit es ermöglicht, auch in einem weniger vollständig eingerichteten Laboratorium vorgenommen werden zu können.

Die Maß- oder Titrieranalyse bezweckt, die Menge des Stoffes genau kennen zu lernen, die erforderlich ist, um einen zu bestimmenden Körper in eine neue andere Verbindung überzuführen oder ihn aus einer Lösung auszuschcheiden, von dem Grundsatz ausgehend, daß, wenn zwei chemische Elemente oder Körper nach bestimmten Mengenverhältnissen in Reaktion treten, die Menge des einen Körpers den Mengen des anderen Elementes oder Körpers chemisch gleichwertig oder äquivalent ist. Bei der Maßanalyse müssen deshalb Flüssigkeitsvolumina gemessen werden, die einen bestimmten Gehalt oder Titer haben. Der Punkt der Vollendung einer Umsetzung kann an gewissen Erscheinungen, sei es durch Farbenreaktionen (Anwendung von Indikatoren) oder durch Aufhören einer Ausscheidung erkannt werden.

Zur Herstellung der Maßflüssigkeiten von bestimmtem Gehalte — der Normallösungen — geht man von den Äquivalentgewichten der betreffenden anzuwendenden Titersubstanzen aus.

Eine Normallösung ist eine Flüssigkeit, die so viel an wirksamer Substanz, in Grammen ausgedrückt, im Liter gelöst enthält, als 1,008 g Wasserstoff entspricht. Diese zum Liter gelöste Gewichtsmenge an wirksamer Substanz bezeichnet man als Äquivalentgewicht oder als Normalgewicht.

Bei einsäurigen Basen und einbasischen Säuren ist das Normal- oder Äquivalentgewicht dieser gleich dem Molekulargewichte, bei einer zweisäurigen Base oder zweibasischen Säure ist das Äquivalentgewicht gleich dem halben Molekulargewichte, bei einer dreisäurigen Base oder einer dreibasischen Säure ist dieses Äquivalentgewicht gleich dem dritten Teile des Molekulargewichtes.

Eine Normallösung enthält nun ein ganzes oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Äquivalentgewicht einer Substanz in Grammen ausgedrückt zu einem Liter Wasser bei 15° C gelöst.

Man unterscheidet daher Normal-, $\frac{1}{10}$ Normal- und $\frac{1}{100}$ Normallösung. Die letzten beiden wählt man bei Elementen und Salzen mit hohem Äquivalentgewichte, da die Normallösung eine zu konzentrierte wäre und die Genauigkeit der Titration leiden würde (z. B. bei Silbernitrat, Jod usw.). Man kann diese Lösungen selbstverständlich auch durch Verdünnen der Normallösungen

z. B. 100 ccm:1000 = $\frac{1}{10}$ Normallösung oder 10 ccm:1000 ccm = $\frac{1}{100}$ Normallösung darstellen.

Wie schon erwähnt, hat man bei der Herstellung der Maßflüssigkeiten, der Normallösungen Wasser von 15° zu verwenden. Da ein solches Wasser nicht immer zur Verfügung steht — man könnte es allerdings in einem Temperierbade von 15° auf diese Temperatur bringen oder auch den Meßkolben mit der Lösung in dem gleichen Temperierbade stehen lassen und das Auffüllen zur Marke mit dem nun 15° besitzenden Wasser zu der ebenfalls 15° zeigenden Lösung im Meßkolben vornehmen —, löst man die Titersubstanzen in Wasser von Zimmertemperatur auf, bestimmt die Temperatur des Wassers möglichst genau mit einem richtig zeigenden Thermometer, spült das Thermometer mit dem Wasser in das Meßgefäß ab, bringt die Lösung, nachdem die Substanzen vollkommen gelöst sind, auf 1 Liter oder zur Marke und sieht nun in der nachstehenden Tabelle nach, wieviel ccm Wasser hinzuzufügen sind, um unter der vorgeschriebenen Normaltemperatur zu arbeiten.

Ausdehnung eines Liters Wassers zwischen 15° und 25°.

Volumen des Wassers bei	ccm	Ausdehnung in ccm (abgerundet)	Volumen des Wassers bei	ccm	Ausdehnung in ccm (abgerundet)
15°	1000,000	—	21°	1001,112	1,0
16°	1000,157	0,1	22°	1001,336	1,3
17°	1000,326	0,3	23°	1001,556	1,5
18°	1000,506	0,5	24°	1001,812	1,8
19°	1000,697	0,7	25°	1002,065	2,0
20°	1000,899	0,9			

Hat man z. B. die Bereitung einer Normallösung mit Wasser bei 20° vorgenommen, so sind der 1 Liter betragenden Lösung noch 0,9 ccm Wasser hinzuzufügen, da das Volumen bei der Normaltemperatur 1000, 899 betragen muß.

Ebenso sind die Volumina der angewandten Normallösungen auf 15° umzurechnen, um bei ganz genauen Untersuchungen einwandfreie Ergebnisse zu erzielen. In der folgenden Übersicht sind die Korrekturfaktoren angegeben, mit denen die Zahl der bei t° verbrauchten ccm einer $\frac{1}{10}$ Lösung zu multiplizieren ist, um das einer Temperatur von 15° entsprechende Volumen zu ermitteln.

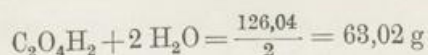
Korrekturfaktoren zur Reduktion des Volumens von $\frac{1}{10}$ Lösungen auf 15° C

Temperatur t°	Faktor	Temperatur t°	Faktor	Temperatur t°	Faktor
15°	1,000000	19°	0,999412	23°	0,998648
16°	0,999870	20°	0,999238	24°	0,998433
17°	0,999728	21°	0,999057	25°	0,998207
18°	0,999576	22°	0,998857	—	—

Beispiele.

Von Jod als einwertigem Element wären, da 126,92 g Jod 1,008 g Wasserstoff entsprechen, 126,92 g Jod unter entsprechendem Zusatz von reinem Jodkalium zu 1 Liter Wasser zu lösen; hier verwendet man aus praktischen Gründen nur $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Normallösungen, also 12,692:1 Liter (+ 20 g KJ) für $\frac{1}{10}$ Lösung und 1,2692:1 Liter für $\frac{1}{100}$ Normallösung.

Von Oxalsäure, Schwefelsäure, Natriumcarbonat würde wegen der Doppelwertigkeit nur die Hälfte des Molekulargewichtes in Gramm als Normalgewicht zu 1 Liter Normallösung abzuwägen sein, also



oder, da man jetzt stets von wasserfreier Säure ausgeht (S. 52).

$$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \frac{90,016}{2} = 45,01 \text{ g};$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ g};$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106,0}{2} = 53,00 \text{ g}.$$

Von Phosphorsäure, einer dreibasischen Säure, müßte man nach dem Gesagten den dritten Teil des Molekulargewichtes $\frac{98,064}{3} = 32,686 \text{ g}$ zur Herstellung einer Normallösung in Anwendung ziehen.

Zu den Bestimmungen, bei denen eine Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffaufnahme erfolgt, ist das für die Herstellung der Normallösung erforderliche Normalgewicht des betreffenden Körpers nach der Sauerstoffmenge, die abgegeben oder aufgenommen wird, unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Sauerstoffes zu berechnen und in Anwendung zu ziehen.

Z. B. würden zu einer $\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung 3,161 g KMnO_4 abzuwägen sein, da 2 Moleküle dieses Salzes 5 Sauerstoff abgeben und $1 \text{ H} = \frac{0}{2}$ ist; also $\frac{2 \text{ KMnO}_4}{5 \cdot 2} = \frac{316,06}{10} = \frac{31,61}{10}$ (normal) = 3,161 $\frac{1}{10}$ normal.

Außer diesen Normallösungen bedient man sich auch Lösungen von bekanntem Gehalte, die auf ihren Gehalt oder auf ihren Titer eingestellt sind oder unmittelbar vor ihrem Gebrauche eingestellt werden. Diese Lösungen — empirische Lösungen — verwendet man hauptsächlich dann, wenn der gelöste Körper leicht Veränderungen ausgesetzt ist. (Einstellung der Kaliumpermanganatlösung mit einer Lösung einer bekannten [genau abgewogenen] Menge Eisen; ferner Einstellen einer Jodlösung mit Kaliumdichromatlösung, einer beliebigen Rhodanammoniumlösung mit der $\frac{1}{10}$ Silberlösung.)

Bei der Maßanalyse unterscheidet man drei größere Gruppen: 1. Sättigungsanalysen, Alkalimetrie und Acidimetrie, 2. Oxydations- und Reduktionsanalysen und 3. Fällungsanalysen.

Die Sättigungsanalysen beruhen auf Neutralisationsvorgängen zwischen Säuren und Basen unter Bildung eines Neutralsalzes (Bestimmung des Säure- oder Alkaligehaltes mit einer Normal- oder $\frac{1}{10}$ Normallauge und umgekehrt).

Oxydations- und Reduktionsanalysen. Stoffe, die Sauerstoff aufnehmen, werden durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titriert. Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, im Überschusse zugesetzte Menge eines reduzierenden Körpers reduziert; der im Überschusse vorhandene Teil des Reduktionsmittels wird durch Zusatz des titrierten Oxydationsmittels bestimmt (Bestimmung von Eisenoxydulsalzen durch übermangansaures Kali, Bestimmung von Jod mit Natriumthiosulfat).

Fällungsanalysen. Hierbei wird aus der zu bestimmenden Substanz und der Titerflüssigkeit ein unlöslicher Körper (Niederschlag) ausgeschieden, dessen vollständige Fällung beendet ist, wenn durch weiteren Zusatz der

Titerflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet oder wenn durch einen zugegebenen anderen Körper eine Farbenänderung des Niederschlages oder der Flüssigkeit verursacht wird, nachdem die Fällung des zu messenden Körpers bereits vollendet ist (Titrieren von Chlorverbindungen mit Silberlösung, Rhodanlösung, von Harnstoff mit Mercurinitrat, von Phosphorsäure mit Uranacetat, von Zucker mit Fehlingscher Lösung).

Weiter hat man noch zu unterscheiden:

Direkte und indirekte oder Restmethoden.

Durch die direkte Methode wird die Menge des aufzusuchenden Körpers direkt ermittelt durch das Hinzugeben einer bestimmten Menge einer Lösung eines Körpers bis zum sichtbaren Eintreten einer Reaktion (Indicator oder Aufhören der Fällung). (Titrieren von Alkalien mit Säuren oder umgekehrt — Phenolphthalein, Lackmus, Cochenille; Titrieren von Eisen mit Kaliumpermanganat — schwache Rosafärbung, Ende; Titrieren von Phosphorsäure mit Uran — Ende rötlichbraune Färbung beim Tüpfeln mit Ferrocyankalium).

Bei der Restmethode wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines anderen Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt, von dem aufzusuchenden Körper nicht ganz verändert oder zerstört worden ist. Mißt man den Überschuß des zugesetzten Körpers zurück, so erhält man nach dem Abzuge dieses Restes das Maß des zu bestimmenden Körpers. (Bestimmung des Chlors nach der Volhardschen Methode; Bestimmung des Acetons mit Jod.)

Erkennung der Endreaktion.

1. Es kann beim Titrieren eine sichtbare Erscheinung durch die Titerflüssigkeit eintreten, daß die Reaktion beendet ist. (Bestimmung des Eisenoxyduls [Eisen] mit Kaliumpermanganatlösung — Auftreten einer Rosafärbung.)
2. Es muß in den meisten Fällen ein Körper zugesetzt werden, um die Endreaktion zu erkennen. Indicator. (Phenolphthalein wird rot beim Überschusse von Alkali und verschwindet bei Säureüberschuß; Stärkelösung wird blau bei Jodüberschuß und verschwindet, wenn das im Überschusse vorhandene Jod durch Thiosulfat weggenommen wird; chromsaures Kali gibt mit Silbernitrat eine rote Fällung von Chromsilber, aber erst in dem Momente, in dem alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist.)
3. Das Ende der Reaktion wird nicht in der Flüssigkeit, sondern außerhalb durch sogenanntes Tüpfeln vorgenommen — Tüpfelanalyse. (Bei Phosphorsäurebestimmung mit Uranacetat, Indicator Ferrocyankalium; bei Harnstoffbestimmung mit Mercurinitrat, Indicator doppeltkohlensaures Natron.)

Meßgeräte.

Zur Ausführung von titrimetrischen Bestimmungen hat man Instrumente zum Abmessen der Flüssigkeiten notwendig, sog. Meßgefäße, die teils be-

stimmte Mengen Wasser fassen oder mit denen bestimmte Mengen Flüssigkeiten abgemessen werden können. Man verwendet hiezu:

1. Graduierte Zylinder (Fig. 15) und Meßkolben (Fig. 16) von 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt.
2. Pipetten, und zwar geteilte Meßpipetten (Fig. 17) und Vollpipetten (Fig. 18). (Die ersten sind am zweckmäßigsten noch in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt.)
Vollpipetten zu 5, 10, 20, 25, 50, 100 ccm, Meßpipetten zu 10 und 20 ccm Inhalt.
3. Büretten, und zwar Quetschhahnbüretten (Mohr) für Säure, Alkali, Fehlingsche Lösung (Fig. 19); sie sollen 50 ccm fassen.
Gay-Lussacsche Büretten für Silber, Rhodan, Kaliumpermanganat (Fig. 20);
Glashahnbüretten für Silber, Permanganat, Jodlösung, Rhodan (Fig. 19 und Fig. 21); sie sollen 50 ccm fassen.
Praktisch bewähren sich die sog. automatischen Büretten nach Dr. H. Goeckel¹⁾; die Bürette ist in die Standflasche eingeschliffen; Stative und Konsolen werden entbehrlich (Fig. 22).

Die zur Verwendung kommenden Meßgefäße müssen selbstverständlich genauestens geeicht sein und müssen unter sich vollkommen zusammenstimmen, da bei manchen Bestimmungen schon 0,1—0,2 ccm zuviel oder zu wenig bei der Berechnung des Prozentgehaltes nicht belanglose Fehler verursachen können.²⁾ Weiter müssen alle Meßgefäße peinlich sauber gehalten, besonders frei von Fett und Staub sein.

Gebrauch der Büretten und Pipetten. Ablesen der Flüssigkeiten in den Büretten.

Beim Gebrauche wird man die Büretten gewöhnlich bis zum Nullpunkte füllen und zuviel hinzugegebene Flüssigkeit wieder entfernen; vor dem Einfüllen empfiehlt es sich, die Vorratsflaschen mit den Normallösungen umzuschütteln, um das abdunstende Wasser, das man in Tropfen im oberen leeren Teile der Flasche kondensiert beobachten kann, mit der Lösung zu vereinigen.

Man achte darauf, daß in der Gummiverbindung keine Luftblasen hängen bleiben; man läßt bei geöffnetem Quetschhahne am besten etwa 10 ccm der Lösung aus der Bürette rasch abfließen und füllt dann bis zum Nullpunkte.

Beim Gebrauche von Pipetten, Vollpipetten mit Auslauf, vermeide man das Ausblasen; man lasse frei ablaufen mit nachherigem Abstreifen des Tropfens; als Wartezeit genügt bei Pipetten z. B. $\frac{1}{4}$ Minute (man zählt bis 15).

Beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes bringe man das Auge genau in die Höhe des Flüssigkeitsniveaus und lese entweder den oberen Meniscus (bei dunklen Flüssigkeiten) oder den unteren (bei hellen Flüssigkeiten) ab. Im allgemeinen gilt bei allen Meßgeräten als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniscus. Zum recht genauen Ablesen des Meniscus sind die mit weißbelegter Rückwand und schmalem dunkelblauem Emaillestreifen

¹⁾ Von dieser Firma, Berlin NW. 6, Luisenstraße 21, zu beziehen.

²⁾ Man erhält genau justierte und geprüfte Geräte im Handel, die von der Reichs-Normal-Eichungskommission geprüft und mit Stempel versehen sind.

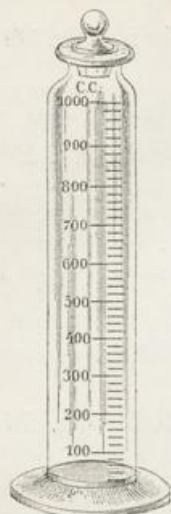


Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.

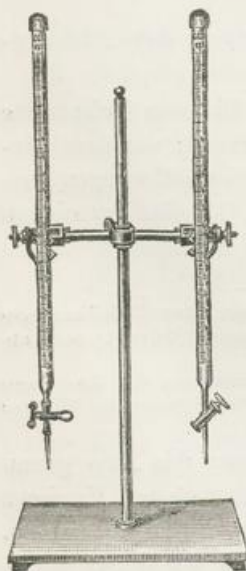


Fig. 19.

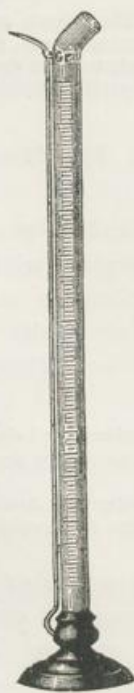


Fig. 20



Fig. 21.



Fig. 22.

versehenen Büretten nach Schellbach sehr zu empfehlen. Besonders bewährt sich die Anwendung der von H. Goeckel erfundenen Visierblende.

Beim titrimetrischen Arbeiten verwende man reinweiße Unterlagen, am besten einen reinen Bogen weißen Papiers.

Für Herstellung und Einstellung der Lösungen, sowie Ausführung der Bestimmungen folgen bei den betreffenden Körpern genaue Angaben; im folgenden findet sich die Herstellung der Normalsäuren und der Normallaugen, ferner der Indicatoren angegeben.

Die Herstellung von Normalsäuren und Normallaugen.

Als Urtitersubstanz für die Acidimetrie und Alkalimetrie ist nach der einen Anschauung die Verwendung des chemisch reinen, wasserfreien Natriumcarbonates, das allen anderen zu diesem Zwecke angegebenen Substanzen weit voraussteht, zu empfehlen. Von anderer Seite wird als Urtitersubstanz die Anwendung der vollkommen entwässerten Oxalsäure empfohlen.

Die beiden Verfahren der Einstellung der Normalsäure und Normallauge, der $\frac{1}{10}$ Normalsäure und der $\frac{1}{10}$ Normallauge werden im nachstehenden eingehend besprochen werden; sie sind beide nach meiner Ansicht einwandfrei und gleichwertig.

Bei der Verwendung des reinen wasserfreien Natriumcarbonates als Urtitersubstanz hat man eine empirisch hergestellte Normalsäure (Normalsalzsäure, Normalschwefelsäure) oder $\frac{1}{10}$ Säure in Anwendung zu ziehen und diese dann auf Grund des Einstellungsergebnisses als genaue Normalsäure oder als $\frac{1}{10}$ Normalsäure herzustellen. Gegen die ganz genaue Normalsäure stellt man sich die Lauge ein.

Soll die reine wasserfreie Oxalsäure (Winklers Verfahren) als Urtitersubstanz in Anwendung kommen, dann muß man von einer empirisch hergestellten stärkeren Normallauge oder $\frac{1}{10}$ Lauge ausgehen, deren Gehalt durch die Oxalsäure, wie später beschrieben werden wird, feststellen und auf Grund dieses Ergebnisses die Einstellung der Lauge als Normallösung vornehmen. Gegen die ganz genaue Normallauge stellt man dann die Säure (Normalsalzsäure usw.) ein.

Einstellung und Kontrolle der Normalsäure mit reinem wasserfreiem Natriumcarbonat.

Darstellung des wasserfreien reinen Natriumcarbonates.

Man gewinnt oder stellt dieses am einfachsten aus dem käuflichen, möglichst reinen doppeltkohlensauren Natron in folgender Weise dar:

Etwa 25 g Natriumbicarbonat zerreibt man in einem Mörser mit wenig Wasser zu einem dicken feinen Brei, bringt diesen in einen Trichter, der in der Spitze ein kleines Filter enthält und wäscht den Trichterinhalt so lange mit kaltem destilliertem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf Chlor noch auf Schwefelsäure reagiert. Das ausgewaschene Salz wird in einer Platinschale ausgebreitet und im Luftbade (Trockenkasten) bei etwa 250–270° (nicht über 300°) eine Stunde lang getrocknet, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies einfach kohlensaures Salz zu verwandeln.

Man kann das zuerst bei 180–200° getrocknete Salz auch in einem mit Deckel versehenen Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz schwach glühen.

Das erstgenannte Verfahren möchte ich aber mehr empfehlen, da eine Bildung von Natriumoxyd durch etwa zu starkes Glühen vermieden wird.

Das gewonnene wasserfreie Natriumcarbonat bringt man nach dem Zerreiben in ein Wägegglas und verwahrt dieses gut verschlossen im Exsiccator über Schwefelsäure auf; dieses Salz dient als Urtitersubstanz zur Einstellung der Normal- oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure in der im folgenden beschriebenen Weise.

Das ganz reine wasserfreie Natriumcarbonat kann man natürlich auch von den bekannten Großfirmen E. de Haën, Kahlbaum, Merck u. a. beziehen.¹⁾

Herstellung der Normalsalzsäure und Normalschwefelsäure.

Normalsalzsäure enthält im Liter 36,46 g HCl;

Normalschwefelsäure enthält im Liter 49,04 g $\text{H}_2\text{SO}_4 = 40,03 \text{ g SO}_3$.

Zur Herstellung der Normalsalzsäure bestimmt man in chemisch reiner Salzsäure mit dem Aräometer das spezifische Gewicht und berechnet daraus den Gehalt an Salzsäure oder man titriert 1–2 ccm der Säure mit der Normallauge und berechnet daraus den Gehalt, wobei 1 ccm Normallösung = 0,03646 g Salzsäure entspricht. Angenommen die Salzsäure habe einen Gehalt an HCl von 40%, so wägt man 92 g oder mißt 77 ccm ab und verdünnt zu 1000 ccm. Die etwas zu starke Säure wird, wie später angegeben, eingestellt.

Nach F. W. Küster²⁾ ist die Herstellung der Normalsäuren und der Normallaugen eine einfache; unter Benützung der Tafeln I und II S. 48 und 49 kann man diese Lösungen bis auf $\frac{1}{10}$ Prozent genau herstellen; man bestimmt das spezifische Gewicht der konzentrierten Säure³⁾ oder Lauge bei 15° auf die vierte Dezimale genau (am besten durch die Bestimmung im Pyknometer, auch mit der Westphalschen Wage).

Benützt man die Tabelle I, dann liest man auf Grund des gefundenen spezifischen Gewichtes ab, wieviel Volumen Wasser man 1 Volumen der Säure oder Lauge zusetzen muß, um die Normallösung zu bekommen.

Benützt man die Tabelle II, dann ersieht man, wieviel Kubikzentimeter der Säure oder Lauge auf 1 Liter aufzufüllen sind, um die Normallösung zu erhalten.

Z. B. Die zur Verwendung kommende Salzsäure zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,200; nach Tabelle I hätte man 1 Vol. auf 12,87 Vol. oder 10 ccm auf 128,7 oder 100 ccm auf 1287 ccm mit Wasser bei 15° aufzufüllen, um die Normallösung zu erhalten.

¹⁾ Von E. de Haën werden „Fixarnal-Substanzen“ in Ampullen für die Bereitung von Normallösungen (genau $\frac{1}{10}$ Äquivalente) empfohlen und geliefert.

²⁾ Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Leipzig 1902. Veit & Comp.; siehe auch neue Aufl. Berlin 1922. Vereinigung wissenschaftl. Verleger.

³⁾ Wäre das spezifische Gewicht der konzentrierten Säure, z. B. bei Schwefelsäure, größer als 1,35, so verdünnt man eine entsprechende Menge mit Wasser bis zu einem unter 1,35 liegenden spezifischen Gewichte; von dieser verdünnten Säure bestimmt man genau das spezifische Gewicht und verdünnt weiter nach der Tabelle.

Oder die Salzsäure zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,126; nach Tab. I ist für das Volumgewicht von 1,120 1 Vol. auf 7,317, für das Volumgewicht 1,130 1 Vol. auf 7,981 aufzufüllen; für das gefundene von 1,126 berechnet sich $7,317 + \frac{60}{100} \cdot 0,664 = 7,7154$; es ist also 1 Vol. der Säure auf 7,7 ccm aufzufüllen.

Nach Tabelle II würde man 77,69 ccm der Salzsäure mit Wasser zu 1 Liter aufzufüllen haben.

Oder bei der Verwendung der Salzsäure mit 1,126 spez. Gewichte:

$$136,7 - 11,4 \cdot \frac{60}{100} = 129,86;$$

es würden also 129,9 ccm zu einem Liter aufzufüllen sein.

Da es nun leichter ist, eine etwas zu starke Normalsäure als eine zu schwache auf den richtigen Gehalt zu bringen, so ist es geratener, eine etwas stärkere Säure herzustellen, also nach dem obigen Beispiele 100 ccm nur auf 1280 ccm zu verdünnen oder 78 ccm der gleichen Säure zu 1 Liter aufzufüllen.

Diese Normallösung muß nun mit Hilfe des reinen wasserfreien Natriumcarbonates ganz genau kontrolliert und eingestellt werden. Zu diesem Zwecke bringt man je 2—2,5 g von dem reinen Natriumcarbonat (man wägt mit einer gewöhnlichen Wage oder mit einer kleinen Handwage diese Menge ab) in drei vollkommen trockene, im Exsiccator verwahrt gewesene, genau gewogene kleine Wägegläser, trocknet die Wägegläser mit dem Inhalte offen bei 80° noch einige Stunden, wägt die geschlossen im Exsiccator erkalteten Gläser genau und entleert den nun genau der Menge nach bekannten Inhalt der einzelnen Wägegläser in Bechergläser oder Erlenmeyerkolben, spült die Wägegläser mehrmals mit Wasser mit Hilfe der Spritzflasche aus, löst die Sodamengen durch Umschütteln nötigenfalls nach weiterer Zugabe von Wasser auf, gibt zu der Lösung 1—2 Tropfen des Indicators (Methylorange) und titriert nun mit der in eine reine, vollkommen trockene Bürette gefüllten einzustellenden Salzsäure so lange, bis eine eintretende orangebraune bis bräunlichrote Färbung das Ende der Reaktion, die stattgehabte Neutralisation anzeigt. Man wiederholt die Probe nochmals mit einer zweiten abgewogenen und im Wasser gelösten Menge der Soda.

Um den Ablesungsfehler an der Bürette möglichst zu verringern, soll man das kohlensaure Natron in der angegebenen Menge, nicht unter 2 g und nicht über 2,5 g, zur Anwendung bringen, da man zur Neutralisation dann den größten Teil der Büettenfüllung, zwischen 40—50 ccm Säurelösung, verbrauchen wird; man verwende also eine 50 ccm fassende Bürette, nicht eine weniger aufnehmende, da bei einer Nachfüllung statt zwei vier Ablesungen vorzunehmen wären.

Man könnte nun auch genau 13,25 g des reinen Natriumcarbonates abwägen, durch einen Trichter in einen 250 ccm fassenden Meßkolben bringen, den Trichter mit Wasser nachspülen, durch Umschütteln das Salz lösen, ganz genau bei 15° (Einstellen des Kolbens in Wasser von 15°) mit Wasser von 15° zur Marke auffüllen und abermals umschütteln; von dieser Normalsodalösung könnte man genau 25—50 ccm mit einer Bürette oder Pipette abmessen und wie angegeben mit der Salzsäure titrieren. Die Salzsäure stellt man dann gegen diese Normallösung ein. Das Einstellen mit den genau abgewogenen Mengen von Soda ist indessen genauer und ist vorzuziehen.

Aus der für die genau abgewogene Menge der Soda verbrauchten Anzahl der Kubikzentimeter der noch empirischen Salzsäurelösung, die noch keine

Tabelle I.

Herstellung von Normallösungen aus konzentrierten Lösungen.

V.-G. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	1 Vol.-Lösung ist aufzufüllen auf . . . Vol.						V.-G. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Vol. NH ₃
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	KOH	NaOH	Na ₂ CO ₃		
1,010	—	—	—	—	—	—	0,995	—
1,020	—	1,155	—	—	—	—	0,990	1,224
1,030	—	1,737	—	—	—	—	0,985	1,934
1,040	1,264	2,328	1,197	—	—	—	0,980	2,637
1,050	1,578	2,929	1,497	1,146	1,135	—	0,975	3,343
1,060	1,896	3,544	1,796	1,393	1,368	1,141	0,970	4,043
1,070	2,223	4,158	2,092	1,631	1,603	1,341	0,965	4,740
1,080	2,555	4,784	2,389	1,860	1,863	1,545	0,960	5,453
1,090	2,887	5,414	2,685	2,092	2,128	1,753	0,955	6,208
1,100	3,219	6,037	2,985	2,329	2,397	1,955	0,950	6,966
1,110	3,556	6,673	3,287	2,569	2,655	2,172	0,945	7,722
1,120	3,885	7,317	3,594	2,814	2,922	2,392	0,940	8,480
1,130	4,219	7,981	3,902	3,062	3,204	2,609	0,935	9,251
1,140	4,559	8,648	4,215	3,315	3,492	2,798	0,930	10,03
1,150	4,903	9,327	4,531	3,571	3,784	3,039	0,925	10,81
1,160	5,249	10,03	4,850	3,821	4,080		0,920	11,59
1,170	5,600	10,74	5,174	4,052	4,381		0,915	12,39
1,180	5,958	11,45	5,499	4,278	4,686		0,910	13,19
1,190	6,319	12,15	5,828	4,507	4,997		0,905	13,99
1,200	6,685	12,87	6,159	4,739	5,332		0,900	14,80
1,210	7,052		6,490	4,975	5,657		0,895	15,61
1,220	7,424		6,827	5,214	5,963		0,890	16,42
1,230	7,803		7,175	5,476	6,279		0,885	17,30
1,240	8,162		7,531	5,721	6,612		0,880	18,26
1,250	8,521		7,894	5,970	6,949		—	—
1,260	8,882		8,261	6,208	7,291			
1,270	9,248		8,635	6,445	7,640			
1,280	9,623		9,016	6,685	8,017			
1,290	10,00		9,401	6,930	8,372			
1,300	10,39		9,792	7,176	8,762			
1,310	10,78		10,20	7,443	9,156			
1,320	11,17		10,62	7,683	9,526			
1,330	11,57		11,05	7,933	9,900			
1,340	11,95		11,49	8,186	10,28			
1,350	12,34		11,95	8,433	10,68			

Tabelle II

Herstellung von Normallösungen aus konzentrierten Lösungen.

V.-G. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	... ccm der Lösung aufzufüllen auf 1000 ccm						V.-G. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	NH ₃
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	KOH	NaOH	Na ₂ CO ₃		
1,01	—	—	—	—	—	—	0,995	—
1,02	—	865,5	—	—	—	—	0,990	816,7
1,03	—	575,6	—	—	—	—	0,985	517,0
1,04	791,0	429,6	835,1	—	—	—	0,980	379,3
1,05	633,6	341,4	667,9	872,5	881,1	—	0,975	299,1
1,06	527,3	282,2	556,9	717,9	731,0	876,4	0,970	274,4
1,07	449,9	240,5	477,9	613,2	624,0	745,6	0,965	211,0
1,08	391,4	209,0	418,5	537,8	536,8	647,2	0,960	183,4
1,09	346,3	184,6	372,5	477,9	470,0	570,6	0,955	161,1
1,10	310,6	165,7	335,0	429,4	417,2	511,4	0,950	143,6
1,11	281,2	149,9	304,4	389,2	376,7	460,4	0,945	129,5
1,12	257,4	136,7	278,3	355,4	342,2	418,0	0,940	117,9
1,13	237,0	125,3	256,3	326,5	312,1	383,2	0,935	108,1
1,14	219,4	115,6	237,3	301,7	286,4	357,4	0,930	99,70
1,15	203,9	107,2	220,7	280,0	264,3	329,0	0,925	92,54
1,16	190,5	99,72	206,2	261,7	245,1		0,920	86,25
1,17	178,6	93,13	193,3	246,8	228,3		0,915	80,71
1,18	167,9	87,31	181,9	233,8	213,4		0,910	75,81
1,19	158,3	82,30	171,6	221,9	200,1		0,905	71,46
1,20	149,6	77,69	162,4	211,0	187,5		0,900	67,55
1,21	141,8		154,1	201,0	176,8		0,895	64,05
1,22	134,7		146,5	191,8	167,7		0,890	60,91
1,23	128,2		139,4	182,7	159,3		0,885	57,82
1,24	122,5		132,8	174,8	151,2		0,880	54,77
1,25	117,4		126,7	167,5	143,9		—	—
1,26	112,6		121,0	161,1	137,2			
1,27	108,1		115,8	155,2	130,9			
1,28	103,9		110,9	149,6	124,7			
1,29	99,96		106,4	144,3	119,4			
1,30	96,26		102,1	139,4	114,1			
1,31	92,78		98,09	134,3	109,2			
1,32	89,52		94,20	130,2	105,0			
1,33	86,43		90,52	126,0	101,0			
1,34	83,67		87,02	122,2	97,29			
1,35	81,05		83,72	118,6	93,61			

Normallösung darstellt, berechnet man den Gehalt der Säure leicht, wie im Beispiele angegeben ist.

Gesetzt, es wurden 2,453 g des Salzes für die Bestimmung angewendet; diese angewandte Menge würde, da bekanntlich 53,00 g Na_2CO_3 $\left(\frac{106 \cdot 00}{2}\right)$ im Liter die Normallösung darstellen, $\frac{2,453 \cdot 1000}{53,00} = 46,28$ ccm Normalnatriumcarbonatlösung entsprechen und die Salzsäure würde normal sein, wenn genau die gleiche Menge verbraucht worden wäre. Es wurden aber zur Neutralisation nur 42,15 ccm statt 46,28 ccm der Salzsäure verbraucht, diese Säure ist deshalb noch zu stark und ist zur Verwendung als Normalsäure noch entsprechend zu verdünnen, was in folgender Weise berechnet werden kann.

Statt 46,28 ccm sind nur 42,15 ccm verbraucht worden; 42,15 ccm der Säure müssen demnach noch mit 4,13 ccm Wasser versetzt werden, um eine Normalsalzsäure darzustellen.

Die 910 ccm der im Meßkolben vorhandenen Säure müssen daher nach der Gleichung: $42,15:4,13 = 910:x$ mit 89,1 ccm Wasser verdünnt werden, die man mit der Pipette oder noch besser aus einer Bürette vorsichtig dazubringt. Man schüttelt gut um und stellt diese Normalsäure nochmals mit einer der schon genau abgewogenen weiteren Mengen von der reinen wasserfreien Soda ein.

Für die abgewogene 2,335 g betragende Sodamenge, die nach der Gleichung $\frac{2,335 \cdot 1000}{53,00} = 44,05$ ccm Normalsodalösung entsprechen, wurden von der, wie angegeben, noch verdünnten Salzsäure in der Tat 44,05 ccm zur Neutralisation verbraucht; die Salzsäure war somit nun eine ganz genaue Normallösung. Es empfiehlt sich, die Einstellung immer mindestens doppelt vorzunehmen, um sich auf die Richtigkeit der Normalsäure verlassen zu können.

Bemerkt mag sein, daß natürlich eine Säure, die nicht ganz normal ist, deren Titer man aber genau kennt — empirische Lösung —, ebenfalls verwendet werden kann. Es wurden z. B. bei der ersten Einstellung der Säure für die angewendete Menge von 2,453 g Natriumcarbonat, entsprechend 46,28 ccm Normalsodalösung, bekanntlich 42,15 ccm der Salzsäure verbraucht. In diesen 42,15 ccm sind nun ebenfalls soviel Gramme Salzsäure enthalten, wie in 46,28 ccm der Normalsalzsäure; die 42,15 ccm enthalten demnach $46,28 \cdot 0,03646 = 1,6874$ g HCl; 1 ccm der Salzsäure ist demnach $\frac{46,28}{42,15} = 1,098$ ccm Normalsäure; 1 ccm der Salzsäure enthält infolgedessen $1,098 \cdot 0,03646 = 0,04003$ g HCl.

Bereitung der Normalschwefelsäure.

Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man 50 g oder 27,5 ccm reine konzentrierte englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter verdünnt, oder indem man sich der angefügten Tabellen in der S. 46 angegebenen Weise bedient. Man titriert diese Säure, die man sich ebenfalls

etwas stärker herstellen wird, in derselben Weise, wie bei der Einstellung der Normalsalzsäure ausgeführt wurde, mit genau abgewogenen Mengen von der reinen Soda (etwa 2—2,5 g) und stellt die Normalschwefelsäure in der ausführlich angegebenen Weise ein. Die Normalschwefelsäure ist im allgemeinen besser haltbar, als die N-Salzsäure.

1 ccm der Normalschwefelsäure = 0,04904 g H_2SO_4 .

Durch entsprechendes Verdünnen, z. B. 100 ccm der Normallösung zu 1 Liter (bei 15° vornehmen), erhält man die $\frac{1}{10}$ Lösungen, die man mit der reinen wasserfreien Soda ebenfalls wie angegeben kontrollieren muß; von der Soda wägt man hier, weil es sich um $\frac{1}{10}$ Lösungen handelt, natürlich nur den zehnten Teil der oben angegebenen Menge, also zwischen 0,2—0,25 g genau ab.

Will man direkt nur $\frac{1}{10}$ Lösungen herstellen, so wird man selbstverständlich unter Anwendung des zehnten Teiles der angegebenen Mengen der Säuren genau in derselben Weise bei der Einstellung verfahren, wie angegeben wurde. Die Einstellung erfolgt mit dem reinen Natriumcarbonat, wie erörtert, unter Abwägen von 0,2—0,25 g der Soda.

Gegen diese ganz genaue Normalsäure oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure stellt man sich die Lauge ein (S. 153).

Einstellung und Kontrolle der Normallauge.

Zur Urprüfung der alkalischen Normalflüssigkeit, wenn man von dieser ausgeht, dient, wie schon erwähnt, absolut reine Oxalsäure, die man sich selbst herstellen oder von den schon genannten Firmen beziehen kann. Man muß zum Umkrystallisieren als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern Salzsäure anwenden, wobei die vorhandenen oxalsauren Salze als leichtlösliche Chloride in der Mutterlauge bleiben.

Nach Cl. Winkler¹⁾ löst man $\frac{1}{2}$ kg gewöhnliche käufliche Oxalsäure in gleichem Gewichte siedender Salzsäure von 1,07 spezifischem Gewichte, stellt sodann die Porzellanschale, in der die Lösung vorgenommen wurde, in Eiswasser und läßt ihren Inhalt unter stetigem Umrühren erkalten. Das erhaltene feine Krystallmehl bringt man auf einen Glastrichter und läßt es auf einer lockeren Unterlage von Glaswolle vollkommen abtropfen, worauf man es durch wiederholte kleine Aufgüsse von Salzsäure deckt. Sodann löst man es aufs neue in siedender reiner Salzsäure, kühlt abermals unter fortgesetztem Umrühren ab, deckt das Krystallmehl nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser und bewirkt nun zum dritten Male seine Auflösung, diesmal jedoch unter Anwendung einer eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Auch jetzt wird wieder bis zum Erkalten umgerührt, das abgetropfte und gedeckte Krystallmehl aber noch zwei- bis dreimal der nämlichen Behandlung unterworfen. Sämtliche Mutterlaugen und Washwässer vereinigt man, konzentriert sie durch Abdampfen und gewinnt auf solche Weise

¹⁾ Praktische Übungen in der Maßanalyse. Leipzig 1902.

die darin enthaltene Oxalsäure, deren Menge übrigens keine beträchtliche ist, zurück, um sie einer späteren Verarbeitung zuzugeben.

Die auf solche Weise gereinigte Oxalsäure bildet, nachdem man sie in einem kühlen Raume auf einer wiederholt gewechselten Unterlage von Filtrierpapier der freiwilligen Trocknung überlassen hatte, ein zartes, schimmerndes Krystallpulver.

Vor der Anwendung der Oxalsäure muß diese entwässert werden, da die Kryställchen trotz ihrer Kleinheit nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen sind, die Verbindung $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ muß in $C_2H_2O_4$ verwandelt werden. Dies bewerkstelligt man am besten durch Trocknen bei etwa $60-80^\circ$ 5—6 Stunden lang. Diese entwässerte Oxalsäure bewahrt man in dicht-schließenden Glasgefäßen auf.

Bei der Verwendung der Oxalsäure zur Titerstellung der alkalischen Normalflüssigkeit bringt man in je drei genau auf der Wage gewogene Wägegäser etwa 1,8—2,0 g der Oxalsäure — diese 2 g können auf einer kleinen Handwage abgewogen werden —, trocknet die Wägegäser mit Inhalt offen nochmals mehrere Stunden bei $60-80^\circ$ im Luftbade, läßt verschlossen im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten und wägt die Gläser mit ihrem Inhalte wieder ganz genau auf der Wage.

Die gewogenen Oxalsäuremengen bringt man aus den Wägegäsern in je drei Bechergläser aus gutem, nicht Alkali abgebendem Glase, spült die Gläser mit Hilfe der Spritzflasche vorsichtig und mehrere Male mit Wasser aus und gibt zur vollständigen Lösung der Oxalsäure noch etwas Wasser in die Bechergläser. Nun titriert man mit der in eine 50 ccm fassende Bürette gebrachten noch empirischen Normallauge (Darstellung siehe S. 53, 54) unter Zusatz von Phenolphthalein bis zum Eintritte der Neutralisation (Auftreten von Rotfärbung). Wie schon bei der Urtiterstellung der Säure mit reinem kohlen saurem Natron erwähnt wurde, soll man auch hier, um den Ablesungsfehler an der Bürette möglichst zu verringern, die Oxalsäure in der angegebenen Menge zu 1,8—2 g zur Anwendung bringen, da man dann zur Neutralisation den größten Teil der Büettenfüllung — die Bürette muß 50 ccm fassen — verbrauchen wird.

Aus dem Normalgewichte der Oxalsäure und zwar der wasserfreien — es wird ja vollkommen wasserfreie verwendet —, also $C_2H_2O_4 = \frac{90,0152}{2} = 45,01$ entsprechend 1000 ccm Normallauge, berechnet man, ebenso wie bei der Urtiterstellung der Säure mit Soda, die Menge an Kubikzentimetern Normallauge, die jede der abgewogenen Menge Oxalsäure zur Neutralisation verbrauchen würde.

Gesetzt, es wurden 2,15 g der genau im Gläsern abgewogenen wasserfreien Oxalsäure verwendet; diese Menge würde, da 45,01 g $C_2H_2O_4$ im Liter die Normaloxalsäurelösung darstellen, $\frac{2,15 \cdot 1000}{45,01} = 47,7$ ccm der Normaloxalsäurelösung entsprechen und die Normallauge würde also normal sein, wenn genau die gleiche Menge verbraucht worden wäre. Es wurden aber

zur Neutralisation nur 38,22 ccm statt 47,77 ccm der Lauge verbraucht, die Lauge ist deshalb noch zu stark und ist entsprechend zu verdünnen, und zwar um die gefundene Differenz $47,77 - 38,22 = 9,55$ ccm; es sind also je 38,22 ccm der Lauge noch mit je 9,55 ccm Wasser zu verdünnen, um eine Normallauge zu erhalten. Es wären demnach, wenn z. B. noch 423,6 ccm Lauge im Meßkolben vorhanden sind, diese nach der Gleichung $38,22:9,55 = 423,6:x$ mit 105,85 ccm Wasser zu verdünnen, die man vorsichtig am besten aus einer Bürette zufließen läßt. Man schüttelt um und stellt die Normallauge nochmals mit einer der schon genau abgewogenen Mengen der reinen wasserfreien Oxalsäure ein.

Gesetzt, es wurden 1,8 g Oxalsäure angewendet und zur Neutralisation dieser 40 ccm der Normallauge verbraucht, dann ist diese wirklich eine ganz genaue Normallauge, denn nach $\frac{1,8 \cdot 1000}{45,01} = 39,99$ müssen für die 1,8 g 39,99 ccm verbraucht werden.

Man kann auch die ganz reine krystallisierte Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zur Einstellung der noch empirischen Lauge verwenden; man stellt sich die Normallösung dar, indem man genau 63,024 ccm dieser Oxalsäure mit Wasser bei 15° zu 1 Liter löst. Man titriert 10 ccm der einzustellenden Lauge unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung mit der n-Oxalsäurelösung und verdünnt die noch zu starke Lauge mit der berechneten Menge Wasser, worauf man nochmals einige Bestimmungen vornimmt. 10 ccm der n-Oxalsäurelösung müssen genau 10 ccm der n-Lauge sättigen.

Herstellung der Normalkali- und Normalnatronlauge.

Normalkalilauge = 56,11 g KOH im Liter,

Normalnatronlauge = 40,01 g NaOH im Liter.

Das Ätzkali und das Ätznatron können niemals direkt verwendet werden, da sie kohlensaures Alkali enthalten.

Man löst zur Herstellung der Laugen ungefähr 60 g Natrium- oder etwa 70 g Kaliumhydroxyd in ungefähr 200 ccm Wasser und gibt zur Entfernung der Kohlensäure Ätzbarytlösung im geringen Überschusse hinzu. Man läßt in einem gut verschlossenen Zylinder absetzen, hebert die Flüssigkeit ab, erhitzt diese und fällt den Überschuß an Ätzbaryt durch vorsichtigen Zusatz (ein geringer Überschuß schadet nicht) von schwefelsaurem Natrium oder Kalium vollständig aus. Man läßt wieder absetzen, hebert die vollkommen klare Lauge in einen graduierten Meßzylinder von 1 Liter Inhalt, füllt mit Wasser bis auf 500 ccm auf und mischt durch Schütteln des Kolbeninhaltes.

Ist man bei der Herstellung der Normallösungen von den Normalsäuren ausgegangen und hat man sich auf Grund der genauen Kontrolle mit dem reinen wasserfreien Natriumcarbonat genaue Normalsäuren hergestellt, dann stellt man die empirische Lauge einfach mit Hilfe dieser Säuren ein.

Man läßt aus einer Bürette 10 ccm der empirischen Lauge in ein Becherglas fließen, verdünnt mit der gleichen bis dreifachen Menge Wasser und

titriert nach Zusatz von Phenolphthalein oder Methylorange mit der ebenfalls in einer Bürette befindlichen Normalsäure bis zum Eintreten der Reaktion.

Gesetzt, 10 ccm der Kalilauge hätten nach einem wiederholten Versuche 12,5 ccm Normalsäure verbraucht, so wäre die Lauge noch zu stark und müßten je 10 ccm der Lauge auf 12,5 ccm verdünnt werden. Beträgt die vorhandene Menge Kalilauge beispielsweise 480 ccm, so erfährt man die noch zuzusetzende Wassermenge nach folgender Gleichung:

$$10:12,5 = 480 \text{ ccm} : x; \quad x = 600 \text{ ccm}.$$

Die 480 ccm wären demnach auf 600 ccm zu verdünnen. Es ist aber zweckmäßig, bei dem Einstellen von Normallauge stets etwa 5–10 ccm Wasser weniger zuzusetzen, als der Berechnung entspricht und dann nach wiederholter Prüfung die noch fehlende Wassermenge nach der oben angeführten Berechnung vorsichtig aus der Bürette zuzugeben. Die Normallösung ist genau, wenn 25 ccm derselben genau durch 25 ccm der Normalsäure gesättigt werden.

Ist man aber bei der Herstellung der Normallösungen von der empirischen Normallauge ausgegangen, dann hat man von dieser Lauge den Gehalt durch die genau abgewogenen Mengen von reiner wasserfreier Oxalsäure in der geschilderten Weise festzustellen und auf Grund dieses Ergebnisses die Einstellung der Lauge als Normallösung vorzunehmen.

Zweckmäßig stellt man sich eine konzentriertere Lauge wie angegeben dar, bestimmt von dieser das spezifische Gewichte und berechnet aus der Tabelle von Küster (S. 48, 49) die vorzunehmende Verdünnung (s. Einstellung der Normalsalzsäure). Man stellt die Normallauge aus den dort angegebenen Gründen ein wenig zu stark her und bestimmt mit der Oxalsäure in der angegebenen Weise den Gehalt und die noch endgültig vorzunehmende Verdünnung.

Durch entsprechendes Verdünnen, z. B. 100 ccm der Normallösung zu einem Liter (bei 15°), erhält man die $\frac{1}{10}$ Normallauge, die man mit der reinen wasserfreien Oxalsäure ebenfalls nochmals kontrollieren muß; man wägt von der Oxalsäure, weil es sich um $\frac{1}{10}$ Lösung handelt, nur den zehnten Teil der oben angegebenen Menge, also zwischen 0,18–0,2 g genau ab.

Selbstverständlich können die $\frac{1}{10}$ Lösungen auch mit Hilfe der Küster'schen Tabelle hergestellt werden, indem man die Zahlen entsprechend anwendet; von der Salzsäure mit 1,20 spezifischem Gewichte würde man 1 Vol. auf $12,87 \cdot 10 = 128,7$ usw. verdünnen oder 7,769 ccm zu 1 Liter auffüllen.

Die so hergestellten Lösungen muß man natürlich in der angegebenen Weise erst noch kontrollieren.

Wie Seite 53 angegeben, kann man auch von der reinen krystallisierten Oxalsäure ausgehen, aus dieser die Normallösung (63,024 ccm der $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$:1 Liter Wasser bei 15°) herstellen und damit die Lauge einstellen.

Die Normallaugen bewahrt man in Flaschen aus widerstandsfähigem Glase (aus Jenaer oder aus rheinischem Geräteglas), deren Öffnung mit einem Natronkalk enthaltenden Rohre verschlossen ist, auf. Vollständig kohlensäurefrei erhält man die Laugen nicht.

Wenn irgendwie möglich, nehme man auch die maßanalytischen Bestimmungen in Geräten aus dem erwähnten Glase vor; weiche Glassorten können an wässrige Flüssigkeiten nicht unwesentliche Mengen Alkali abgeben.

Indikatoren.

Unter Indikatoren versteht man Substanzen, Farbstoffe, die bei der Sättigungs- oder Neutralisationsanalyse in Anwendung kommen und die den Endpunkt der Sättigung oder Neutralisation, der sonst unsichtbar verläuft, dadurch erkennbar machen, daß sie durch freie Säuren oder Basen eine charakteristische und auffallende Farbenveränderung erleiden.

Die Farbstoffe, Indikatoren, sind entweder saurer oder basischer Natur und besitzen dissoziiert, im Ionenzustande, eine andere Farbe, als in nicht dissoziiertem Zustande; es tritt also entweder auf Zusatz von Basen (Hydroxylionen) oder auf Zusatz von Säuren (Wasserstoffionen) die bekannte Farbenänderung auf oder sie verschwindet, und zwar erfolgt der charakteristische Farbumschlag erst bei einem bestimmten Überschuß der Hydroxyl- oder Wasserstoffionen.¹⁾

¹⁾ In kurzen Mitteilungen soll der neueren chemischen Theorien gedacht sein.

Die in Wasser besonders leicht löslichen chemischen Verbindungen, die Säuren, Basen und Salze zeigen die besondere und wichtige Eigenschaft, daß sie in ihren wässrigen Lösungen den elektrischen Strom leiten, wobei sie ganz oder zum Teil in ihre Bestandteile, Teilstücke zerfallen, die infolge der durch sie bewirkten Leitung des elektrischen Stromes ebenfalls elektrisch geladen sind.

Diese in wässriger Lösung den elektrischen Strom leitenden erwähnten Stoffe bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen „Elektrolyte“, die aus den in Lösung befindlichen Molekeln entstandenen zerfallenen elektrisch geladenen Teilstücke nennt man „Ionen“. Von diesen Ionen unterscheidet man positive Ionen (Metallion), auch Kationen genannt (Träger der positiven Elektrizitätsmenge) und als $+$ bezeichnet, und negative (Säureion), auch Anionen benannt (Träger der negativen Elektrizitätsmenge) und als $-$ bezeichnet. Das Kochsalz oder Natriumchlorid, NaCl , wird z. B. in wässriger Lösung gespalten in das Natriumion, positives Ion, Metallion, Kation $+$ und in das Chlorion, negatives Ion, Salzsäureion, Anion $-$.

Diesen Vorgang der Spaltung bezeichnet man als „elektrolytische Dissoziation“. Wie bei den Salzen (in dem angeführten Beispiel) liegen die Verhältnisse bei den Säuren und Basen, die ebenfalls als Salze in gewissem Sinne aufzufassen sind; in der Säure spielt der Wasserstoff die Rolle des Metalls, in den Basen spielt die Hydroxylgruppe OH die Rolle des Säurerestes.

Es werden also die Säuren gespalten in das H -Ion, positives Ion, Kation und in das Säureion; z. B. zerfällt HCl in H^+ (positives Ion) und in Cl^- (negatives Ion).

Die Salpetersäure dissoziiert in das positive H -Ion $+$ und in das negative NO_3 -Ion $-$.

Die Natronlauge zerfällt in das positive Na -Ion und in das negative OH -Ion oder in Natrium- und Hydroxylionen.

In diesem Ionenzustande zeigen diese Stoffe, da mit elektrischen Ladungen versehen, andere Eigenschaften, wie im gewöhnlichen elementaren Zustande; während z. B. Kaliumion im Wasser ohne Feuererscheinung verbleibt, wirkt Kaliummetall unter Feuererscheinung auf das Wasser. Die Lösungen der genannten Verbindungen sind elektrisch neutral, es sind in ihnen also äquivalente Mengen positiver und negativer Ionenladungen enthalten.

Eine Säure ist demnach eine chemische Verbindung, die in Lösung zum Teil in positive Wasserstoffionen (H -Ionen) und in negative Säureionen zerfällt, die also neben einem Anion Wasserstoffionen, die den Säurecharakter der Verbindung bedingen und blaues Lackmuspapier röten, abzuspalten vermögen.

Eine Base ist dann die chemische Verbindung, die in wässriger Lösung zum Teil in negative Hydroxylionen (OH -Ionen) und in positive Basenionen zerfällt, die also neben einem Kation Hydroxylionen, die den basischen Charakter der Verbindung bedingen, abzuspalten vermögen.

Starke Säuren und Basen bezeichnet man diejenigen, die weitgehend dissoziiert werden; je stärker der Zerfall der in Lösung befindlichen Substanz in Ionen ist, desto stärker ist die Säure oder Base. (Hierher Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Schwefelsäure — Kalilauge, Natronlauge usw.) Mäßig starke Säuren sind Phosphorsäure, schweflige Säure, Essigsäure u. a. Schwache Säuren und Basen nennt man diejenigen, die in nur wässriger Lösung nur zum geringeren Teile in Ionen gespalten werden (Schwefelwasserstoffsäure, Kohlensäure, Blausäure, Kieselsäure, Borsäure — Ammoniumhydroxyd, die meisten Alkaloide). Durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kann die Stärke der Säuren und Basen ermittelt werden.

Durch Überführung der Ionen in charakteristische meist schwer lösliche oder gasförmige Verbindungen erkennt man analytisch die Natur derselben.

Zu den Kationen bildenden Elementen zählen die Metalle, zu den Anionen bildenden die Metalloide.

Von den Kationen ($+$ elektrisch) unterscheidet man:

1. Einwertige $+$, so H (in den Säuren), K , Na , Li , Ag , NH_4 , die Mercur- und die Cuproverbindungen usw.,

Lackmus. Azolitmin.

Der eigentliche Farbstoff stellt das blaue Kaliumsalz der roten Azolitminsäure dar.

Der Lackmusfarbstoff ist im nicht dissoziierten Zustande rot, dissoziiert im Ionenzustande blau gefärbt. Beim Eintreten der Neutralisation entsteht Violettfärbung.

Der käufliche Lackmus wird fein zerrieben, mit heißem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und zum Absetzen hingestellt; dieser erste Auszug wird weggegossen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser erschöpft, die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbade verdampft, mit Essigsäure übersättigt, sodann weiter bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingengt. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung geht. Man filtriert, wäscht mit Weingeist aus und verwendet den getrockneten pulverigen Rückstand in Wasser gelöst als Indicator.

Man bereitet sich am besten beim Gebrauche der Tinktur diese stets frisch, indem man eine geringe Menge des gereinigten Farbstoffes oder des im Handel sehr rein zu habenden Lackmusfarbstoffes (Azolitmins) in Wasser löst. Länger aufbewahrte Lösungen, zumal in festverschlossenen Flaschen, werden unbrauchbar. Man bewahrt deshalb Lösungen in nur halbgefüllten und nur lose mit Baumwolle verschlossenen Gefäßen auf.

Die Lackmustinktur ist gut, wenn sich Wasser damit deutlich gefärbt auf Zusatz eines Tropfens einer ganz verdünnten Säurelösung rot und auf Zusatz einer Spur Alkali blau färbt. Für das Titrieren von schwefligsauren, phosphorsauren, borsäuren Salzen ist der Lackmus unbrauchbar. Kohlensäure beeinflusst die Schärfe der Reaktion.

Man verwendet von der Lackmustinktur bei der Titration so viel, daß die Flüssigkeit deutlich gefärbt ist.

Phenolphthalein. (p-Dioxydiphenylphthalid.)

1 g Phenolphthalein wird in 100 g 90—95%igem Alkohol gelöst. Ist dissoziiert intensiv rot gefärbt. Mit Säuren farblos, mit Alkalien intensiv rot; konzentrierte Alkalilaugen sind vor dem Titrieren stark zu verdünnen;

2. Zweiwertige „, so Ca, Mg, Ba, Sr, Ferro-, Cupri-, Mercurverbindungen, Co, Ni, Zn, Cd,
3. Dreiwertige „, so Sb, Al, Bi, Ferriverbindungen,
4. Vierwertige „, so Sn.

Von den Anionen (— elektrisch) unterscheidet man:

1. Einwertige ', so OH in den Basen, Cl, Br, J, Fl, NO₃, ClO₃, ClO₄, MnO₄ (in Permanganaten), die Anionen aller einbasischen Säuren,
2. Zweiwertige „, so S, Se, Te, SO₄, MnO₄ (in Manganaten), die Anionen aller zweibasischen Säuren,
3. Drei-, sechswertige, nur die Ionen der entsprechenden basischen Säuren.

Beispiele.

Kalium oder Kaliumionen geben mit dem negativen Ion, dem Anion der Platinchloridwasserstoffsäure (Platinchlorid) den bekannten charakteristischen Niederschlag von K₂PtCl₆.

Bariumchlorid in Lösung — Bariumionen — gibt mit Sulfationen (negativen Ionen), Anionen der Schwefelsäure, Bariumsulfat.

In dem mit Salpetersäure angesäuerten Harne werden durch Silberionen die Chlorionen gefällt. — Bildung von Chlorsilber. Eiweißharn gibt mit Wasserstoffionen (verdünnten Mineralsäuren) Koagulation; Zuckerharn gibt mit Hydroxylionen, Kochen mit Natronlauge, Braunfärbung.

nicht zu verwenden bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Gegen Kohlensäure ist der Indicator sehr empfindlich; Carbonate können nur titriert werden, wenn die freie Kohlensäure durch Erhitzen entfernt ist.

Auf ungefähr 100 ccm Flüssigkeit verwendet man 1 bis 2 Tropfen. Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure, daher sehr empfindlich.

Methylorange. (Dimethylamidoazobenzolsulfosäure oder deren Natriumsalz.) Lunges Indicator.

Wässrige Lösung 1 g Natriumsalz : 1000 ccm Wasser. Wird durch Säuren rot, durch Alkalien gelb gefärbt. Nur in der Kälte anwendbar. Zum Titrieren von organischen Säuren nicht zu gebrauchen, da diese wegen ihrer geringen Wasserstoffionenkonzentration nicht mit der nötigen Schärfe auf den Indicator einwirken. Kohlensäure übt keinen Einfluß aus.

Man verwende beim Gebrauche nur 1—2 Tropfen auf 100 ccm Flüssigkeit; bei zu starker Färbung wird der Übergang nicht scharf. Die Endreaktion beim Titrieren ist eine bräunlichrote (orangerote) Färbung. Bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ n-Lösungen, was wohl bei den Harnuntersuchungen kaum vorkommt, ist der Umschlag unsicher.

Alizarinrot (Alizarinmonosulfosäure). (Höchster Marke Alizarinrot I WS.)

Wässrige Lösung 1:1000. Die verdünnte gelbe Lösung wird durch Alkalien purpurviolett gefärbt; diese Färbung geht bei Säurezusatz in Rot und plötzlich in Gelb über. Kohlensäure ist fast ohne Einfluß. Der Umschlag ist auch bei Siedehitze scharf. Borsäure und Borax heben die Empfindlichkeit des Indicators auf.

Kongorot.

0,5 g Farbstoff in 90 ccm Wasser und 10 ccm 96%igem Alkohol gelöst. Die hochrote Lösung wird durch Säuren violett, durch im Überschusse zugesetzte Säure blau, durch Alkalien wieder rot gefärbt. Kohlensäure stört die Reaktion. Ist als Indicator von zweifelhaftem Werte.

Luteol. (Chloroxydiphenylchinoxalin.)

Man verwendet eine 0,2%ige alkoholische Lösung des ganz reinen Luteols (Autenrieth). Bei der Titration des Destillates nach Kjeldahl (auch bei den Ammoniakbestimmungen) sehr gut brauchbar. Die zu titrierende Flüssigkeit muß farblos sein. Man verwendet für je 50 ccm Flüssigkeit 4—5 Tropfen des Indicators. Bei einer Spur Alkali — Gelbfärbung.

Cochenilletinktur.

6 g gepulverter guter Cochenille werden mit 500 ccm eines Gemenges von 300 ccm destillierten Wassers und 200 ccm Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert, worauf man filtriert. Oder man löst reine Carminsäure (Merck) in einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Wasser.

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

Wird mit Säuren gelbrot, mit Alkalien violett-carminrot. Für schwache Säuren nicht brauchbar.

Stärkelösung.

1 g Kartoffelstärke wird mit wenig Wasser zum Brei verrieben, mit 250 ccm Wasser tüchtig gekocht und die Mischung heiß filtriert.

Am zweckmäßigsten verwendet man aber eine Auflösung der im Handel befindlichen sogenannten löslichen Stärke in siedendem Wasser. Um die Stärkelösung haltbarer zu machen, gibt man eine geringe Menge Quecksilberjodid hinzu; man verreibt 2 g der löslichen Stärke mit 0,01 g Quecksilberjodid und mit Wasser und gießt die trübe Flüssigkeit in 1 Liter siedendes Wasser; man erhält eine klare haltbare Stärkelösung.

3. Gasvolumetrische Bestimmungsmethoden.

Bei der Untersuchung des Harnes kommen verschiedene Prüfungsmethoden in Anwendung, die auf gasvolumetrischem Wege die Bestimmung irgendeines wichtigen Stoffes ermöglichen.

Unter Gasvolumetrie versteht man die Operationen, bei denen ein Bestandteil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird.

Die Entwicklung, wie das Auffangen des Gases erfolgt in Apparaten, die meist für den angegebenen Zweck besonders konstruiert sind (Azotometer, Ureometer). Solche Bestimmungsmethoden verwenden wir z. B. bei der Bestimmung des Harnstoffes, der Harnsäure (Berechnung des Harnstoffes, der Harnsäure aus der entwickelten und gemessenen Stickstoffmenge — doch sind diese Bestimmungen bei den eben genannten Stoffen nicht genau —), bei der Bestimmung des Zuckers durch Gärung (Berechnung des Zuckers aus dem gemessenen Kohlensäuregas).

4. Colorimetrische Bestimmungsmethoden zieht man häufiger in Anwendung besonders für Bestimmungen, die für praktische Zwecke in kurzer Zeit und mit ausreichender Genauigkeit erledigt werden können. Mit Vorteil werden solche colorimetrischen Bestimmungen da ausgeführt, wo es sich um die Ermittlung sehr kleiner Mengen der Substanzen handelt. Man vergleicht den Grad der bei den Reaktionen auftretenden Färbung mit den Färbungen, die unter Anwendung bekannter Mengen des in Frage stehenden Stoffes beobachtet werden. Z. B. Indicanbestimmung nach Strauß, Bouma, Kreatininbestimmung nach Folin u. a.

Früher zu diesem Zwecke empfohlene Apparate waren teils kostspielig, teils war die Ausführung der Bestimmung eine ziemlich umständliche, auch nicht so genaue. Es ist das Verdienst von W. Autenrieth und J. Koenigsberger¹⁾, daß solche Bestimmungen schnell und sicher vorgenommen werden können und daß die quantitative Ermittlung von verschiedenen Stoffen auf diesem Wege eine vielseitigere Anwendung finden wird. Die Genannten

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1910. 57. 998.

haben ein neues Colorimeter konstruiert, das sich durch Einfachheit, durch eine vielseitige Verwendbarkeit und durch leichte Handhabung, nicht minder durch die damit erhaltenen brauchbaren Ergebnisse auszeichnet und das bei der Untersuchung des Harnes auf Traubenzucker, Milchsücker, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin, Indikan, Eiweiß, Stickstoff, Jod u. a. praktische Anwendung finden kann. Die Ausführung der Untersuchungen, die Handhabung des Colorimeters finden sich in den dem Colorimeter beigegebenen Vorschriften genau besprochen.

Prinzip.

Das Prinzip des Apparates beruht nach K. Süpfler darauf, daß die Farbenreaktion der zu untersuchenden Lösung verglichen wird mit einer entsprechend gefärbten, in einem keilförmigen Glasgefäß befindlichen Testflüssigkeit. Der planparallele Vergleichskeil, der naturgemäß mit zunehmender Schichtdicke alle Intensitätsnuancen der Reaktionsfarbe in vollkommener Weise zeigt, ist mit einer optisch gleichwertigen, haltbaren Lösung gefüllt. Es gibt auch offene Vergleichskeile, die man sich selbst mit der entsprechenden wirklichen Vergleichslösung bei jedemmaligen Gebrauche füllen kann. Durch Verschieben des Keils vermag man eine Schichtstelle zu finden, die mit der Untersuchungsflüssigkeit farbengleich ist. Da mit der Schichtdicke die Farbenintensität gleichmäßig zunimmt, so läßt sich aus der Höhe derjenigen Keilstelle, bei der die Farbengleichheit eingetreten ist, die Konzentration der zu untersuchenden Lösung ermitteln.

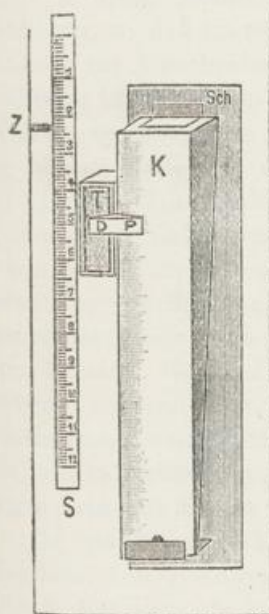


Fig. 23.

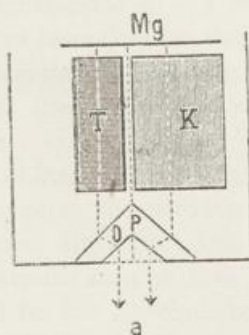


Fig. 24.

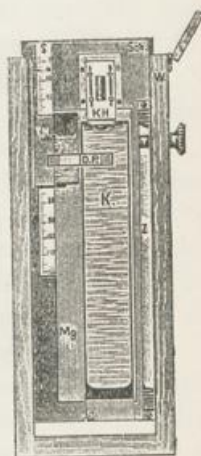


Fig. 25.

Autenrieth-Koenigsbergersches Kolorimeter.

Die ganze optische Apparatur¹⁾ (Fig. 23, 24 u. 25) ist in einem kleinen Kästchen untergebracht, das an seiner Vorderseite eine spaltförmige Öffnung aufweist. Durch diesen Spalt blickt man links auf die in einem parallelwandigen Trog T befindliche Untersuchungsflüssigkeit, rechts auf den mit Testflüssigkeit gefüllten Keil K.²⁾ Die beiden Farbbänder fließen unmittelbar ineinander über, weil durch Einschaltung einer Helmholtzschen Doppelplatte DP die sonst unvermeidliche

¹⁾ Das Colorimeter liefert die Firma F. Hellige & Co., Freiburg i. B.

²⁾ Die Keile können fertig geeicht (jeder für die entsprechende Bestimmung) mit der Eichungskurve von der angegebenen Firma bezogen werden; nur für ganz genaue Messungen ist es nach Autenrieth und Koenigsberger empfehlenswert, die Keile selbst zu eichen.

Trennungslinie zwischen den beiden zu vergleichenden Gefäßen vollkommen zum Verschwinden gebracht wird; dadurch wird die Genauigkeit des Vergleiches auf das Doppelte bis Dreifache erhöht. Mit einer an der rechten Seitenwand des Kästchens angebrachten Schraube läßt sich die rahmenförmige Hinterwand des Apparates, die den Keil, sowie eine Millimereinteilung S trägt, im Ganzen verschieben.

Die Untersuchung ist eine einfache und rasche. Nachdem der Trog mit der in Reaktion gesetzten Untersuchungslösung gefüllt worden ist, wird der Keil bis zur Farbgleichheit verschoben und der so gefundene Skalenwert durch Ablesen auf einer beigegebenen graphischen Kurve in den entsprechenden Prozentgehalt übersetzt.

5. Die Capillaranalyse bei Harnuntersuchung hat F. Goppelsroeder¹⁾ in Anwendung gezogen. Auf die Ergebnisse der schönen Arbeiten sei verwiesen.

¹⁾ Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. Basel 1904. 17; Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1910. 6. 42. F. Goppelsröder, Über die Anwendung der Capillaranalyse bei Harnuntersuchungen in C. Neuberg, Der Harn usw. Berlin 1911. J. Springer.