

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

Wird mit Säuren gelbrot, mit Alkalien violett-karminrot.

II. Teil. Chemische Untersuchung des Harnes. Die normalen und abnormen Harnbestandteile.

A. Die anorganischen Bestandteile des Harnes.

1. Natrium und Kalium. Na und K.

Von diesen beiden Basen erscheint im normalen Harn das Natrium stets in etwas größerer Menge, als das Kalium, besonders bei eiweißarmer Nahrung, so daß im normalen Harn nicht ganz doppelt soviel Natron als Kali zur Ausscheidung kommt. Ein Erwachsener scheidet in 24 Stunden im Durchschnitt 4—7 g Natriumoxyd und 2,3—4 g Kaliumoxyd aus, wozu jedoch zu bemerken ist, daß die Menge dieser Alkalien in hohem Maße von der genommenen Nahrung abhängig ist. Je mehr Fleisch genossen wird, um so höher ist die Ausscheidung von Kali, der entgegengesetzte Fall tritt ein bei Brotnahrung. Zitronensaures und kohlensaures Kali steigert erheblich die Ausscheidung von Natron, kohlensaures und zitronensaures Natron aber nur in geringerer Menge die des Kalis. Muskeltätigkeit vermehrt die Ausscheidung von Kali. Während das Natrium zum größten Teile in Form von Chlornatrium vorhanden ist, so daß bei der gewöhnlichen Prüfung mit der Chlorbestimmung eine annähernde Natriumbestimmung ausgeführt ist, ist das Kalium in Verbindung mit der Phosphorsäure als phosphorsaures Kali zugegen; ein nur kleiner Teil kommt als Chlorkalium zur Ausscheidung.

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

wie Natron im Harn entleert, da die Kochsalzzufuhr fehlt, während andererseits die an Kaliumphosphat reichen Gewebe im Organismus immerwährend einem weiteren Zerfall anheimfallen.

Qualitativer Nachweis.

Natrium.

In der Asche durch die Flammenreaktion (gelb); spektroskopisch an dem Auftreten der Linien *D* im Spektrum.

Kalium.

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

Quantitative Bestimmung.

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

Ausführung.

1. Man dampft je nach Konzentration 20—100 ccm Harn in einer Platinschale unter Zusatz von 3—4 g Ammonsulfat zur Trockne ein und verascht den Rückstand. Wird die Asche nicht ganz weiß, so raucht man dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure ab und glüht. Die Asche wird in heißer, verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung filtriert, das Filter gut ausgewaschen und die heiße Lösung mit Chlorbaryum solange versetzt, als ein Niederschlag entsteht; dann wird bis zur stark alkalischen Reaktion Barytwasser hinzugefügt, filtriert und ausgewaschen. Aus dem Filtrate wird durch Ammoniak und kohlen-saures Ammon der vorhandene Baryt ausgefällt, wieder filtriert und ausgewaschen, das gesammelte Filtrat zur Trockne verdunstet und zur Ent-

fernung der Ammonsalze schwach gegläht. Der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, allenfalls ungelöst Bleibendes abfiltriert, das Filter gut ausgewaschen und das in einer gewogenen Platinschale zur Trockne eingedampfte Filtrat schwach gegläht und gewogen. — (Ich verfähre in der Weise, daß die mit Chlorbaryum und Barytwasser versetzte Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann zur Entfernung des überschüssigen Barytes längere Zeit ein mäßiger Strom Kohlensäure eingeleitet wird; um das hierbei sich bildende doppeltkohlensaure Salz des Baryums in einfaches überzuführen, erhitzt man zum Kochen und filtriert. Das etwas konzentrierte Filtrat wird zur Entfernung noch gelöster Spuren von Baryumkarbonat mit Ammonkarbonat versetzt und dann, wie angegeben, weiter behandelt.) — Nun kann man zur Trennung der beiden Alkalien in etwas verschiedener Weise verfahren. Man löst entweder den Rückstand — Gesamtchloride des Kaliums und Natriums — in wenig Wasser und gibt soviel Platinchloridlösung hinzu, bis einer kleiner Überschuß vorhanden ist. Man konzentriert dann die Flüssigkeit ziemlich stark auf dem Wasserbade, bis die Lösung beim Erkalten erstarrt, befeuchtet zur Lösung des Natriumplatinchlorides mit einigen Tropfen Wasser und gibt eine Mischung von 4 Volumen absoluten Alkohols und 1 Volumen Äther hinzu. Man läßt einige Zeit stehen, sammelt den Niederschlag auf einem kleinen 3 Stunden in einem Wägegäschen getrockneten und gewogenen Filter oder im Gooch'schen Tiegel, wäscht mit Alkohol aus, trocknet bei 100—110° 3 Stunden lang und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Man kann aber auch den fast trockenen Verdampfungsrückstand von der Behandlung mit Platinchlorid mit 80% Alkohol übergossen einige Zeit stehen lassen, das unlösliche Kaliumplatinchlorid abfiltrieren und den Filtrerrückstand bezw. den Tiegelinhalt erst mit Alkohol, dann mit Äther auswaschen. Aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid berechnet man die entsprechende Menge Chlorkalium. Gefundenes $K_2PtCl_6 \cdot 0,3071 = KCl$. Das gefundene Chlorkalium zieht man von der Gesamtmenge der Chloralkalien ab, der Rest ist Chlornatrium.

$$KCl \times 0,6320 = K_2O.$$

$$NaCl \times 0,5307 = Na_2O.$$

Der Zusatz von Ammonsulfat vor dem Veraschen des Harnes hat den Zweck, die Alkalien beim Veraschen in die feuerbeständigen Sulfate zu verwandeln, da die Chloride beim längeren Glühen bekanntlich etwas flüchtig sind.

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

1 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,003545 Cl.

Oder man bestimmt das Chlor in der Lösung der Chloride gewichtsanalytisch (S. 57).

Berechnung von Kalium und Natrium als Chloride.

Man multipliziert die gefundene Chlormenge mit 2,1039, zieht von dem Produkte die Summe der Chloride ab und multipliziert den Rest mit 3,6392. Das Produkt ist NaCl.

3. Bestimmung des Kaliums allein nach W. Autenrieth und R. Bernheim.¹⁾

Prinzip.

Die Verfasser verwenden das schon von de Koninck u. a. empfohlene Natriumkobaltnitrit ($\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \text{Na}_3$) zur Abscheidung des Kaliums und bestimmen dieses schließlich als Kaliumperchlorat.

Erforderliche Lösungen.

1. 30 g krist. Kobaltnitrat wird in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g NO_2Na) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach eingetretener Reaktion (Stickoxydgasentwicklung) läßt man über Nacht stehen und filtriert. Die Lösung läßt sich 3 Wochen mindestens verwahren (Erdmann).

2. 18% Überchlorsäure (E. Merck).

Ausführung.

Man versetzt 50 ccm des filtrierten Harnes (bei kaliarmen 100 ccm oder mehr) mit 6–10 ccm des Kobaltreagens, schüttelt gut durch, läßt über Nacht absitzen und bringt den Niederschlag „Kobaltgelb“ auf ein nicht zu kleines aschefreies Filter, spült ihn mit 40–60 ccm kalten Wassers, das mit einigen Kubikzentimetern Kobaltreagens versetzt ist, aus und trocknet ihn im Luftbade bei 110–120°. Den trockenen Niederschlag bringt man durch Aneinanderreiben der Filterflächen in eine flache Porzellanschale, verascht das Filter im Platintiegel, zieht die Asche mit heißem Wasser aus und bringt die filtrierte Lösung

¹⁾ Zeitschr physiol. Chem. 1902. 37. 29.

zum Niederschlag; nun läßt man **tropfenweise** etwa 10 ccm einer 25% Salzsäure zufließen und erhitzt das mit Uhrglas bedeckte Schälchen **geline** auf dem Wasserbade, um ein zu starkes Schäumen und Verspritzen zu verhindern. Die erhaltene blaue Lösung dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, übergießt den Rückstand mit etwas Wasser, dann mit 10 ccm einer 18% Überchlorsäure, rührt gut durch und dampft auf dem Wasserbade ein; man erhitzt noch so lange, bis reichlich weiße Nebel von Überchlorsäure auftreten und der Rückstand staubtrocken ist. Das trockene Gemenge der Perchlorate wird mit 10 ccm eines 96% Alkohols, der 0,2% Überchlorsäure enthält, gut durchgerührt, wobei nur das Kaliumperchlorat (ClO_4K) ungelöst bleibt; dieses wird im Goochtiigel gesammelt, erst mit einigen Kubikzentimetern überchlorsäurehaltigem Alkohol und dann mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates beim Eindunsten im Uhrsälchen kaum einen Rückstand mehr zurückläßt. Der Tiegel mit Inhalt wird im Luftbade bei 120—130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die dem Kaliumperchlorat entsprechende Kaliummenge erfährt man, wenn man das Gewicht des gefundenen Perchlorates mit 0,28247 multipliziert, die des Kaliumoxydes (K_2O) durch Multiplikation des Perchlorates mit 0,34019.

Beurteilung.

Nach den Verf. genaue und leicht ausführbare Methode.

Wahl der Methode.

Sind sämtlich brauchbar und zu empfehlen.

2. Ammonium. Ammoniak. NH_3 .

Im normalen Menschenharn ist immer Ammoniak enthalten (0,6—0,8 g, ja sogar bis 1,2 g in der 24stündigen Harnmenge), das durch Nahrungsmittel und Getränke, sowie Einatmen ammoniakhaltiger Luft dem Körper zugeführt wird. Fleischkost erhöht die Ammoniakausscheidung, reine vegetabilische Nahrung verringert sie. Durch den Genuß von Rettigen kann die ausgeschiedene Ammoniakmenge gesteigert werden, ebenso durch Einatmen einer mit Tabaksrauch erfüllten Luft; auch Ammonsalze enthaltende Arzneien werden im Urin ausgeschieden.

Der größte Teil des Ammoniaks stammt aus dem Eiweißzerfall innerhalb des Organismus. Zufuhr von Säuren erhöht die Ausscheidung, Alkalien setzen diese herab.

Die Ammoniakausscheidung steht mit der Harnstoffbildung im engen Verhältnisse; wir finden deshalb bei pathologischen Verhältnissen, bei allen Leberkrankheiten eine im Vergleiche zur Stickstoffausscheidung vermehrte Ammoniakausscheidung. Auch bei akuten fieberhaften Krankheiten, bei Pneumonie, bei Infektionskrankheiten (Typhus), bei Diabetes findet Vermehrung des Ammoniaks statt, so daß eine Ammoniakbildung durch Behinderung der Harnstoffsynthese (bei Leberkrankheiten), nach Säureintoxikationen (bei Vergiftungen, Diabetes) und durch Bakterienzersetzung im Organismus zustande kommt. (F. Blumenthal.)

Qualitativer Nachweis.

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

Quantitative Bestimmung.

1. Nach Schloesing-Neubauer¹⁾ werden 10—25 ccm frischen filtrierten Harnes in einer flachen Kristallisierschale (von einem solchen Durchmesser, daß die Harnkalkwasserschicht möglichst dünn ist und 2 mm nicht übersteigt) mit 10 ccm Kalkmilch versetzt, auf die Schale ein Glasdreieck gelegt und auf dieses eine zweite mit 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure gefüllte Schale gebracht. Das Ganze stellt man auf eine mattgeschliffene Glasplatte, bedeckt mit einer gut schließenden, angefetteten Glasglocke

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 64. 177.

und titriert nach 3—4 tägigem Stehen bei ca. 18—20° C. die Schwefelsäure, die alles Ammoniak absorbiert hat, mit $\frac{1}{10}$ Normalkali unter Umrühren mit einem Glasstabe und unter Verwendung von Lackmus-, Cochenilletinktur oder Luteolösung (S. 39) zurück.

Man vergesse nicht, einen etwaigen Wandbeschlag an der Innenseite der Glasglocke abzuspülen und mit zu titrieren.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,001707 NH_3 .

Beurteilung.

Bei sehr niederen Temperaturen (ca. 10°) gelingt es nicht, alles Ammoniak zu erhalten. Die Methode ist einfach in ihrer Ausführung, gibt auch genügend brauchbare, nicht jedesmal aber ganz zuverlässige Resultate; auch nimmt sie längere Zeit in Anspruch.

2. Nach Folin.¹⁾

Prinzip.

Der das Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird ein schwaches Alkali, Natriumkarbonat oder Calciumhydrat zugesetzt; darauf wird das freigemachte Ammoniak durch einen starken Luftstrom ausgetrieben und in titrierter Säure aufgefangen.

Dieses Prinzip ist seinerzeit schon von Boussingault²⁾ empfohlen worden; auch hat derselbe eine Methode, nach welcher das freigemachte Ammoniak im Vakuum abdestilliert wird, angegeben, welches Verfahren auch von Wurster,³⁾ Nencki und Zaleski,⁴⁾ Söldner⁵⁾ zur Anwendung vorgeschlagen wurde.

Ausführung.

25 ccm Harn werden in einem Aräometerzylinder von etwa 45 cm Höhe und 5 cm Durchmesser abgemessen (der Zylinder kann auch kleiner sein), sodann werden 8—10 g Natriumchlorid, 5—10 ccm Petroleum oder Toluol zur Verhinderung des Schäumens und zuletzt etwa 1 g getrocknetes Natriumkarbonat dem Harn zugesetzt. Ein starker Luftstrom mit einem Wasserstrahlgebläse wird nun durch den Harn geleitet, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, was bei 20—25° C. unter Anwendung von 600—700 Litern Luft pro Stunde 1—1½ Stunden in Anspruch nimmt. Die aus dem Harn ausströmende, Ammoniak enthaltende Luft geht zuerst durch einen Baumwollepfropf, damit Spuren von mechanisch mitgerissenem Alkali zurückgehalten werden und wird durch zwei $\frac{1}{10}$ Säure (je

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1902. 37. 161.

²⁾ Memoir. d. chim. agric. 291; Journ. prakt. Chem. 1850. 51. 281.

³⁾ Centralbl. Physiol. 1887. 485; Berl. Ber. 1889. 1903.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1901. 33. 237.

⁵⁾ Zeitschr. Biolog. 38. 237.

20—40 ccm) und Wasser enthaltende Vorlagen geleitet. Der Ammoniakgehalt des Harnes wird erhalten durch Zurücktitrieren der in der Vorlage enthaltenen Zehntelnormalsäure unter Anwendung eines geeigneten Indikators. Folin verwendet 2 Tropfen 1% Alizarinrotlösung und titriert bis zur Rotfärbung, nicht zur Violettfärbung.

Beurteilung.

Shaffer erhielt sehr gute Resultate; auch ich kann nach den Ergebnissen einiger Versuche die Methode als recht brauchbar empfehlen.

Ich habe, da besondere Angaben über die Zusammenstellung der Apparate nicht erwähnt sind, folgendermaßen verfahren.

Der Zylinder wurde mit doppeltdurchbohrtem Stopfen verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein bis tief in die Harnflüssigkeit reichendes Glasrohr, rechtwinklig gebogen, befand, während in der anderen ein ebenso gestaltetes Rohr angebracht wurde, das nur einige Zentimeter unter dem Stopfen in den Zylinder reichte. Der äußere Teil dieses Rohres wurde mit einem U-Röhrchen, mit etwas loser Watte oder Chlorcalcium gefüllt, und dieses wieder mit zwei je 20—40 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure + Wasser enthaltenden Erlenmeyerkölbchen verbunden, die mit doppeltdurchbohrtem Kautschukstopfen und zwei rechtwinklig gebogenen Röhren versehen waren, von denen die eine längere in die verdünnte Säure eintauchte, während die andere zur Verbindung mit der zweiten Vorlage diente. Die Verbindungen mit Schläuchen müssen luftdicht schließen. An Stelle der Erlenmeyer können zwei Peligotsche Röhren auch Verwendung finden, die ersteren haben den Vorzug, daß man darin direkt die Titration vornehmen kann.

Verfügt man nur über eine Saugpumpe, so fügt man an die zweite Vorlage noch eine leere Saugflasche (wegen möglicherweise stattfindenden Zurücksteigens von Wasser) und saugt nun (Leitung ganz öffnen!) Luft durch den ganzen luftdicht verbundenen Apparat.

Es werden übrigens Wasserstrahlsaugpumpen konstruiert, die ein Zurücksteigen von Wasser verhindern.

Das Erwärmen auf 20—25° erreicht man durch Einstellen des Zylinders in etwas angewärmtes Wasser.

Wahl der Methode.

Das Schloesingsche Verfahren ist einfach, leicht ausführbar, doch zeitraubend; das Folinsche ist in einem wohleingerichteten Laboratorium schnell erledigt.

3. Calcium und Magnesium. Ca, Mg.

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

so führt dieses zur Bildung der Harnkonkremente, Harnsteine.

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

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

Über Magnesiaausscheidung im Harne ist wenig bekannt.

Qualitativer Nachweis.

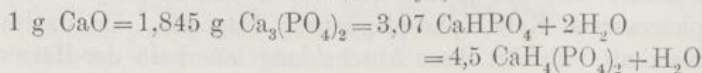
Man löst den durch Zusatz von Ammoniak zum Harn erhaltenen Niederschlag (phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia) in Essigsäure, setzt etwas Chlorammonium und dann eine Lösung von oxalsaurem Ammon hinzu; es wird oxalsaurer Kalk ausgefällt; im Filtrat wird die Magnesia nachgewiesen durch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

1. Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung.

a) Des Kalkes.

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

Rückstand = Calciumoxyd, CaO.



b) Der Magnesia.

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

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3624 = \text{MgO}.$$

Stark eiweißhaltiger Harn muß vorher verascht werden. Man nimmt die Asche mit heißer Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Ammoniak und nimmt in der Lösung die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia, wie angegeben, vor.

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

Der Kalk wird, wie angegeben, ausgefällt und geglüht. Den Tiegelinhalt — CaO — (oder wenn er nur über der Flamme geglüht wurde $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$) bringt man in ein Becherglas, spritzt den Tiegel aus und gibt nun 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zu. Man läßt stehen oder erwärmt höchstens sehr schwach (da Salzsäure etwas flüchtig ist), bis die Kohlensäure entfernt und bis Lösung erfolgt ist; man titriert dann unter Zusatz von Phenolphthalein oder Lackmus als Indikator mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge den Überschuß an Säure zurück. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalauge werden von den zugegebenen 20 ccm Säure abgezogen und der Rest auf Kalk (CaO) berechnet.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Säure} = 0,0028 \text{ g CaO}.$$

Die Magnesia wird, wie bei der quantitativen Bestimmung ausgeführt, gefällt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Der mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in ein Becherglas gespritzt, in Essigsäure gelöst und in der Flüssigkeit die Phosphorsäure nach der S. 70 angegebenen Methode bestimmt.

$$\text{Gefundene Phosphorsäure} \cdot 0,5676 = \text{MgO}.$$

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

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Normalsäure} = 0,002018 \text{ MgO}.$$

Wahl der Methode.

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

4. Eisen. Fe.

Der Eisengehalt ist im normalen Harn ein geringer und schwankt in der 24stündigen Harnmenge von 0,005—0,015 g. Das Eisen ist organisch gebunden (eisenhaltige Farbstoffe). Im allgemeinen ist der Nachtharn reicher an Eisen als der Tagesharn. In an Eiweiß reichem Harne, bei Diabetes mellitus und pernicioser Anämie wurde eine Steigerung der Eisenausscheidung beobachtet.

Qualitativer Nachweis.

1. Man löst die Asche in eisenfreier Salzsäure und prüft einen Teil der Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und nach dem Kochen mit Rhodankalium — blutrote Färbung;
2. den anderen Teil versetzt man nach dem Kochen mit Salpetersäure mit Ferrocyankalium — Entstehen einer Blaufärbung bei Anwesenheit von Eisen und Abscheidung eines blauen Niederschlages (Berlinerblau) nach einiger Zeit.
3. Ein weiterer Teil der Lösung gibt nach dem Absättigen der Salzsäure mit Ammoniak mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der sich in Salz- und Salpetersäure leicht löst.

Quantitative Bestimmung.

1. Man bestimmt das Eisen am sichersten titrimetrisch in der Harnasche unter Anwendung der von A. Jolles¹⁾ angegebenen, sehr zweckdienlichen Verbesserungen.

200—500 ccm Harn werden in einer Platin- oder Porzellanschale (die ersteren werden stark angegriffen) eingedampft, im Luftbade bei ca. 180° getrocknet und dann mit kleiner Flamme verascht, bis die organischen Stoffe möglichst verkohlt sind. Man kann die Masse nach dem Trocknen im Luftbade auch mit absolutem Alkohol befeuchten und dann abbrennen, wodurch die Veraschung beschleunigt werden kann. Man zieht die gut zerriebene Kohle mit kochendem Wasser aus und filtriert durch ein kleines quantitativem Zwecken dienendes

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

Filter. Nach dem Auswaschen wird das Filter mit Rückstand in die Platinschale gegeben, dieser getrocknet und von neuem verascht. Zur Asche gibt man das Filtrat, dampft zur Trockne ein und glüht den Rückstand nochmals, bis eine weiße Asche erhalten ist. Die weiße Harnasche wird nun mit siedendem Wasser so lange extrahiert, bis das wässrige Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr zeigt. Hierbei wird eine bedeutende Menge von Harnsalzen, darunter auch die bei der Titration mit Kaliumpermanganat störend wirkenden Chloride, entfernt. Der Filterrückstand samt Filter wird in einen Platintiegel oder Platinschale gebracht, verascht und der Tiegelinhalt mit reinem wasserfreiem saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen; man läßt den Tiegel oder Schale erkalten, bringt diese in ein Gefäß (Becherglas) mit heißem Wasser, um die Lösung der Masse zu erzielen, nimmt dann Tiegel oder Schale heraus, spült ab und gibt die Lösung in das mit dem Bunsenschen Ventil (Fig. 19) versehene Kölbchen. Nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und von 2 g chemisch reinem Zink wird der Kolben mit dem Ventil verschlossen, auf dem Wasserbade, auch auf dem Drahtnetze, bis zum Lösen des Zinks erwärmt und dann mit Kaliumpermanganat, wie bei der Titerstellung angegeben, titriert.



Fig. 19.

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

Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Die Kaliumpermanganatlösung muß vorher mit metallischem Eisen eingestellt werden.

0,03—0,05 g feinsten, nicht rostigen, eventuell erst noch mit Glaspapier abgeriebener Klavierdraht wird in dem Bunsenschen Ventilkölbchen in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird in ein mindestens 1000 cm fassendes Becherglas gegeben, das Kölbchen mit warmem Wasser ausgespült, mit kochend heißem, durch längeres Sieden vollkommen luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure im großen Überschuß versetzt und dann aus einer Gay-Lussacschen oder einer

Glashahnbürette von der Permanganatlösung (1:1000 ccm Wasser) bis zur bleibenden Rosafärbung zugegeben. Die angewandte Menge Eisen dividiert durch die verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung ergibt die Menge Eisen, der 1 ccm Permanganatlösung entspricht.

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

Beispiel.

0,05 Klavierdraht erforderten 28,25 ccm Permanganat;

1 ccm der Lösung = 0,0017 g Fe.

Für den Versuch sind verbraucht 5 ccm Permanganat; diese entsprächen 0,0085 g Eisen; in Abzug zu bringen wäre noch der für die 2 g Zink allein ermittelte Eisengehalt.

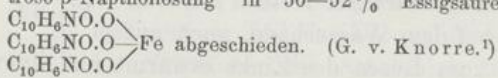
Beurteilung.

Die Eisenbestimmung in der angegebenen Form gibt von allen den verschiedenen empfohlenen Methoden die sichersten Resultate; dieselbe ist auch einfach in ihrer Ausführung.

2. Eine quantitative gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens gründet sich auf folgendes

Prinzip.

Das Eisen wird aus salzsaurer Lösung durch eine konzentrierte Nitroso- β -Naphthollösung in 50–52% Essigsäure als Ferrinitrosonaphtol



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

Erforderliche Lösungen.

1. Nitroso- β -Naphtol.

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

2. Essigsäure.

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

Ausführung.

Die vollkommen weiße Harnasche wird mit Wasser extrahiert und das darin Unlösliche in wenig konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst; das Eisen geht vollständig in Lösung. Der eventuell nochmals filtrierten Lösung wird dann in der Kälte das Nitroso- β -Naphtol so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bei Veraschung von 500 ccm Harn,

¹⁾ Berl. Berichte 20. 283.

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

welche ca. 2—5 mg Eisen enthalten, sind 5—10 cem Reagens erforderlich. Nach erfolgter Fällung rührt man mit einem Glasstabe um, läßt 5 Minuten absitzen, bringt den Niederschlag auf ein mit 50% Essigsäure befeuchtetes Filter, wäscht mit 50% Essigsäure noch aus und verascht den getrockneten Niederschlag mit Filter im Platin- oder Porzellantiegel. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Eisenoxyd gewogen.

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

Beurteilung.

Beim Filtrieren der Eisenchloridlösung bleibt von dieser etwas im Filter hängen und ist selbst nach langem Auswaschen mit heißem Wasser nicht immer daraus zu entfernen.

5. Salzsäure. Chlornatrium. HCl , NaCl .

Die bei weitem größte Menge der im Harne ausgeschiedenen Salzsäure ist an Natrium gebunden, weshalb man auch allgemein von einem Kochsalz- oder Chlornatriumgehalte des Harnes spricht. Ein nur kleiner Teil des Chlors wird als Chlorkalium abgeschieden.

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

Die vom gesunden Menschen abgeschiedene Kochsalzmenge beträgt zwischen 10—15 g, nach Heger bis 17,5 g.

In pathologischen Verhältnissen wird eine Verminderung — und zwar zum Teil eine sehr beträchtliche — der Ausscheidung der Chloride herbeigeführt bei allen akuten fieberhaften Krankheiten, besonders bei croupöser Pneumonie, bei Typhus, Scharlach, Erysipel durch Zerstörung von Organ-eiweiß und Überführung in zirkulierendes Eiweiß, das einen Teil des im Blutplasma zirkulierenden Kochsalzes in Anspruch nimmt; das Blut bewahrt sich aber einen möglichst gleichmäßigen Kochsalzgehalt und scheidet erst Kochsalz aus, wenn es selbst die genügende Menge besitzt. Die Tatsache, daß bei allen akuten fieberhaften Krankheiten die Ausscheidung der Chloride ganz bedeutend abnimmt, ja daß die Chloride zum Teil ganz verschwinden, daß aber nach der Krise der Kochsalzgehalt sehr schnell ansteigt und dann sogar höhere, als normale Werte zeigen kann, ist besonders für die klinische Diagnostik von Wert und ist somit auch die quantitative Bestimmung wohl häufiger geboten.

Weiter ist eine Verminderung vorhanden bei den mit Albuminurie einhergehenden Nierenerkrankungen und bei der Entstehung seröser Transsudate in der Körperhöhle, weil hier Kochsalz im Blut, in den Geweben und im Transsudate zurückgehalten wird, dann auch bei starken Wasserverlusten des Körpers nach starkem Schweiß, heftigem Erbrechen. Eine Vermehrung der Chloride findet sich bei der Aufsaugung größerer Exsudate.

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

Qualitativer Nachweis.

Wird in einem Reagensglase ein mit Salpetersäure angesauerter Harn mit Silbernitrat versetzt, so entsteht bei reichlichem Chlorgehalte ein käsiger, starker Niederschlag von Chlorsilber; bei geringen Chlormengen erhält man nur eine weiße Trübung.

Eiweißhaltiger Harn ist vorher von dem Eiweiß zu befreien, auch dürfen Jod und Brom nicht vorhanden sein. (Trennung S. 57.)

Quantitative Bestimmung des Chlors.

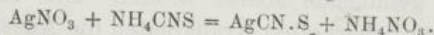
Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann im Harn nicht direkt durch Ausfällen mit Silbernitratlösung, sei es auf gewichtsanalytischem oder auf titrimetrischem Wege, vorgenommen werden, weil der Harn mehr oder weniger andere Stoffe enthält, welche durch Silbernitrat gefällt werden (z. B. Harnsäure, Xanthinbasen u. s. w.).

Die schnelle Bestimmung des Chlors im Harn direkt wird nach der von C. Arnold¹⁾ und E. Salkowski²⁾ modifizierten Methode von J. Volhard³⁾ — F. Falck⁴⁾ ausgeführt; in der Asche des Harnes kann die Titration auch nach der gewöhnlichen Mohrschen Methode vorgenommen werden.

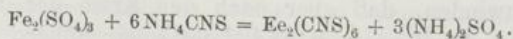
1. Verfahren nach Volhard.

Prinzip der Methode.

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



Gleichzeitig tritt stets blutrote Färbung durch Bildung von Eisenrhodanid ein.



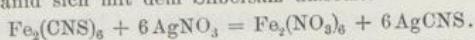
¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1881. 5. 81.

²⁾ Ebenda. 1881. 5. 290.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 1874. [2] 9. 217.

⁴⁾ Berl. Ber. 8. 12.

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



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

Erforderliche Lösungen.

1. $\frac{1}{10}$ Silberlösung. Man löst 16,997 g Silbernitrat in einem Literkolben in Wasser und füllt genau bis zur Marke auf. (Man kann auch 10,793 g reines metallisches Silber in Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. lösen, die salpetrige Säure verjagen und nach dem Erkalten zum Liter verdünnen.)

2. Salpetersäure, die von Chlor und salpetriger Säure vollkommen frei sein muß.

3. Eisenoxydammoniakalaun. Kalt gesättigte Lösung.

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

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

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

Ausführung der Bestimmung.

Von dem zu prüfenden Harn, der eiweißfrei (S. 27) sein muß, werden 10 ccm in ein 100 ccm fassendes Meßkölbchen abpipettiert und ca. 3—4 ccm einer 30% reinen chlor- und salpetrigsäurefreien Salpetersäure hinzugegeben. Ist der Harn sehr dunkel gefärbt, so ist es zweckmäßig, 3—4 Tropfen einer konz. Kaliumpermanganatlösung (1:30) zuzusetzen. Nach mehrmaligem Umschwenken ist die Farbe in weingelb übergegangen. Nun läßt man aus einer Bürette oder Pipette eine bestimmte Menge der Silberlösung im Überschusse (30 ccm) zufließen. Man füllt bis zur Marke (100 ccm) mit destilliertem Wasser auf, schüttelt kräftig um, filtriert und titriert in 50 ccm des Filtrates, die man abpipettiert hat, nach Zugabe von 2—4 ccm der Eisenaunlösung das überschüssig zugesetzte Silber zurück, bis Rotfärbung entsteht.

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

$$1 \text{ ccm Silberlösung} = 0,003545 \text{ g Chlor,} \\ = 0,00585 \text{ g Chlornatrium.}$$

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

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

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

$$9,6 \text{ ccm Rhodanlösung: } 10 \text{ ccm Silberlösung} = 12,0 \text{ ccm} : x. \\ x = 12,5$$

30 ccm - 12,5 = 17,5 ccm verbraucht; $17,5 \cdot 0,00585 = 0,10237$ Chlornatrium in 10 ccm oder 1,0237 in 100 ccm.

2. Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann auch in der Asche des mit Soda und Salpeter eingedampften Harnes ausgeführt werden.

a) nach der Mohrschen Methode.

Prinzip.

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

Ausführung:

10 ccm Harn werden mit 2 Teilen Salpeter und 1 Teil Soda in einer Platinschale eingedampft und vorsichtig verascht. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, bis schwach saure Reaktion eingetreten ist und neutralisiert genau mit kohlensaurem Natron.

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

Maurice Bernard¹⁾ fällt nach dem Neutralisieren durch Barytmischung noch die Phosphorsäure und titriert dann erst.

$$1 \text{ ccm Silberlösung} = 0,003545 \text{ g Chlor,} \\ = 0,00585 \text{ g Chlornatrium.}$$

b) Viel genauer, ja sogar vollkommen sicher ist die Bestimmung in der folgenden Weise.

Man säuert die gelöste Schmelze mit Salpetersäure an und titriert den Chlorgehalt nach der bei 1. angegebenen Methode nach Volhard.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1902. 47. 656.

c) Endlich kann die Chlorbestimmung in der mit Wasser aufgenommenen und mit Salpetersäure angesäuerten Schmelze gewichtsanalytisch ausgeführt werden.

Man fällt das Chlor aus der Lösung durch Zusatz von salpetersaurem Silber (5% Lösung) im Überschuß vollständig aus und erwärmt nun erst gelinde unter häufigem Bewegen der Flüssigkeit, um ein Zusammenballen des Chlorsilbers zu bewirken. Man läßt etwas stehen (an einem dunklen Orte) und sammelt den Niederschlag am besten in dem Goochschen Tiegel. Man trocknet bei 110° und wägt. Oder man filtriert das Chlorsilber durch ein Filter, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser nach, trocknet das Filter und bringt den Niederschlag vom Filter möglichst vollständig in einen Porzellantiegel, dazu auch die Filterasche. Man dampft den Inhalt des Tiegels mit einigen Tropfen Salpetersäure und einem Tropfen Salzsäure ein, glüht den Tiegel bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt.

Gef. AgCl . 0,24725 = Cl.

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

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

Nachweis und quantitative Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom.

Am zweckmäßigsten und am sichersten ist es, wenn man den Harn verascht und die Asche verwendet, da bei geringem Gehalt an Jod und Brom die gewöhnlichen Methoden zum Nachweise (siehe zufällige Bestandteile) versagen können, wenn man den Harn direkt verwendet.

Man verascht den Harn — selbstverständlich größere Mengen — in der oben angegebenen Weise. Zu der wässerigen, in einem Scheidetrichter befindlichen filtrierten Lösung der Schmelze fügt man eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali oder eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, säuert bei Anwendung von salpetrigsaurem Kali mit chlorfreier verdünnter Schwefelsäure stark an und schüttelt mit 10—20 ccm rektifiziertem Schwefelkohlenstoff tüchtig durch. Den gefärbten Schwefelkohlenstoff läßt man in einen Erlenmeyerkolben abfließen und behandelt den Inhalt im Scheidetrichter nochmals mit Schwefelkohlenstoff.

Man gibt auch diese Schwefelkohlenstoffmenge zu der ersten.

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

1 ccm $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung = 0,0012685 Jod.

Aus der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, einschließlich des Waschwassers vom Schwefelkohlenstoff — eventuell verwendet man einen abgemessenen Teil der zu einem bestimmten Volumen aufgefüllten Flüssigkeit — fällt man vorhandenes Brom und Chlor in Form ihrer Silberverbindung und bestimmt AgCl und AgBr gewichtsanalytisch in der S. 57 angegebenen Weise.

Um Brom **neben** Chlor zu bestimmen, glüht man einen genau abgewogenen Teil von diesem geglühten Chlor- und Bromsilber gelinde im Chlorstrom und bestimmt das Brom durch die Gewichtsabnahme; aus der auf die ganze Menge AgCl und AgBr umgerechneten Differenz ergibt sich nach folgender Gleichung das vorhandene Brom

$$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgBr} - \text{AgCl}} = \frac{187,89}{187,89 - 143,38} = 4,22.$$

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

Zum Nachweis von Bromverbindungen **neben** solchen des Jods entfernt man erst letzteres, wie eben erörtert, gibt zu der vom Jod befreiten Flüssigkeit vorsichtig Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff und schüttelt am besten in einem Scheidetrichter gut um. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich, wenn Brom vorhanden ist, gelb.

6. Fluorwasserstoff. HFl.

Ist im Harne nur in Spuren vorhanden. Er wurde zuerst von Berzelius im Harne nachgewiesen.

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

Im Harne kommt der Schwefel in zwei Hauptgruppen vor, als vollkommen oxydierter saurer Schwefel in der

Schwefelsäure und als unvollkommen oxydierter oder neutraler Schwefel.

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

Die Schwefelsäure kommt im Harn in zwei verschiedenen Formen und Verbindungen vor, nämlich in Form der schwefelsauren Salze (Sulfatschwefelsäure, präformierte Schwefelsäure) und in Verbindung mit aromatischen Alkoholen, wie Phenol, Indoxyl, Brenzkatechin, als Ätherschwefelsäure (gebundene, gepaarte, abspaltbare Schwefelsäure). Die Gesamtmenge der Schwefelsäure beträgt in der 24stündigen Harnmenge des Erwachsenen 1,5 bis 3 g SO_3 und steigt und fällt mit der Menge der im Körper umgesetzten Eiweißsubstanz. Das Verhältnis der präformierten Schwefelsäure zu der in Gestalt der Ätherschwefelsäuren vorhandenen ist im normalen Harn durchschnittlich 10 : 1.

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

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

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

Die gepaarten Schwefelsäuren, die Ätherschwefelsäuren, werden vermehrt durch Einführung von Phenol, Kresol, Resorcin, nach Phosphorvergiftungen u. s. w., außerdem bei vermehrter Eiweißfäulnis im Darm, bei eiterigen Abszessen, so daß ein ganz anderes Verhältnis zur präformierten, lediglich von der umgesetzten Eiweißsubstanz gebildeten Schwefelsäure eintreten kann. Es läßt sich deshalb die Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure im Harn insofern diagnostisch verwenden, als wir einen Einblick in die Intensität der Bakterienfäulnis im Darne gewinnen können (v. Bunge); doch kommt hierbei nur die relative Menge der Ätherschwefelsäure, weniger das Verhältnis dieser zur präformierten Schwefelsäure in Betracht, da dieses Verhältnis auch im normalen Harn in weiten Grenzen schwanken kann.

Qualitativer Nachweis.

Chlorbaryum verursacht in dem mit Salzsäure angesäuerten Harn eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

Quantitative Bestimmung.

I. Bestimmung der Gesamtschwefelsäure.

1. Gewichtsanalytische.

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

a) Sulfate.

50–100 ccm des filtrierten Harnes werden nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser mit Essigsäure angesäuert, mit Chlorbaryumlösung im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Der Niederschlag wird auf einem aschefreien Filter gesammelt, mit heißem Wasser gut gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist, und das Filter im Platintiegel verascht und geglüht.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1. 70.

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

Gef. BaSO_4 . 0,3429 = SO_3 .

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

b) Gepaarte Schwefelsäure.

Das Filtrat von obiger Bestimmung wird zur Ermittlung derjenigen Schwefelsäuremenge, die in Gestalt von Ätherschwefelsäuren vorhanden ist, mit ca. 10% Salzsäure stark angesäuert, 10 Minuten lang zum Kochen erhitzt, wodurch Spaltung der gepaarten Schwefelsäure eintritt und sich nochmals Baryumsulfat abscheidet. Man prüft durch Zusatz von Baryumchlorid, ob alle Schwefelsäure gefällt ist. Man läßt den Niederschlag absitzen und behandelt ihn, wie angegeben.

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

Beurteilung.

Diese Methode hat ihre Schattenseite insofern, als sich der schwefelsaure Baryt, aus der essigsauren Lösung abgeschieden, oft recht schwer filtrieren läßt; auch ist das Baryumsulfat hier stets mit Baryumphosphat verunreinigt und müßte erst mit Salzsäure gereinigt werden. Ich empfehle deshalb die folgende Methode, bei welcher die Gesamtschwefelsäure (also präformierte und Ätherschwefelsäure) bestimmt wird. Zieht man von dieser Summe die der gepaarten Schwefelsäure, deren Abscheidung in etwas anderer Form ebenfalls im folgenden angegeben ist, ab, so bleibt als Rest die präformierte Schwefelsäure.

Ausführung.

25—50 ccm klarer oder vorher filtrierter Harn wird in einem Becherglas mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, mit 10—15 ccm Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und ca. 10 Minuten im schwachen Kochen erhalten, um die gepaarten Schwefelsäuren zu spalten. Man gibt dann vorher erhitzte Baryumchloridlösung hinzu, und zwar in geringem Überschuß, und läßt das Becherglas noch einige Stunden auf einem Sandbade oder in einem warmen Wasserbade und am zweckmäßigsten in der Kälte über Nacht stehen. Die Flüssigkeit wird durch ein aschefreies gehärtetes Filter abfiltriert, der

noch zurückgelassene Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen, wieder absitzen lassen, die Flüssigkeit abfiltriert und endlich der Niederschlag selbst aufs Filter gebracht und chlorfrei gewaschen. Der Filtrerrückstand wird mit warmem Alkohol und mit Äther gewaschen und dann in der bekannten, oben angegebenen Weise im Platintiegel verascht, gegläht und schließlich gewogen.

Mit der gleichen Menge Harn verfährt man, wie bei 1a angegeben, nur gibt man nach dem Digerieren den Becherglasinhalt (mit Niederschlag) in einen Meßzylinder und füllt zu einem bestimmten Volumen auf. Man läßt absitzen, filtriert und nimmt vom Filtrate ein abgemessenes Volumen zur Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure, die man nach 1b bestimmt. Die gefundene und unter Berücksichtigung des verwendeten Harnvolumens berechnete Menge Schwefelsäure von der Gesamtmenge abgezogen, ergibt als Rest die der präformierten Schwefelsäure.

2. Bestimmung der Gesamtschwefelsäure durch Titrieren.

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

Erforderliche Lösungen.

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

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

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

Wahl der Methode.

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

II. Die Bestimmung des gesamten und indirekt des neutralen Schwefels.

Diese Bestimmung führt man am besten in der folgenden Weise aus.

50 ccm (von Cystinharn nur 25 ccm) Harn werden mit 10—20 g einer Mischung aus Salpeter und Soda (4 : 1) in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche wird in Wasser gelöst, die Lösung in eine Porzellanschale gebracht und mit Salzsäure eingedampft. Dieses Abdampfen des Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure wiederholt man noch einige Male, um alle Salpetersäure zu entfernen und nimmt schließlich den Rückstand mit Wasser auf. Man filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab, wäscht das Filter gut aus, erhitzt das Filtrat und fällt mit heißer Baryumchloridlösung u. s. w.

Zieht man die nach I 1 bestimmte Menge der Gesamtschwefelsäure von der in der Schmelze gefundenen Schwefelsäure ab, so ergibt sich als Rest die Menge Schwefelsäure, die aus den anderen schwefelhaltigen Substanzen des Harnes gebildet worden ist.

Man kann den neutralen Schwefel auch im Filtrate von der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure bestimmen. Man dampft dieses ein, verascht mit Soda und Salpeter und verfäht, wie angegeben. Die gefundene Schwefelsäure entspricht direkt dem in den oben erwähnten schwefelhaltigen Verbindungen vorhandenen Schwefel.

Die Oxydation des Harnes kann auch durch konzentrierte Salpetersäure erfolgen. 10 ccm Harn werden in einer Porzellanschale eingedampft, nach dem Erkalten vorsichtig nach und nach mit 10—15 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und ca. 1 Stunde stehen gelassen, worauf man im Wasserbade die Salpetersäure verjagt. Man muß ebenfalls einige Male mit konzentrierter Salzsäure abrauchen. Die weitere Bestimmung geschieht, wie geschildert. (Methode nach Mohr.¹⁾)

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1895. 20. 556.

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

Diese ist einmal im Menschenharn bei Typhus von v. Strümpell und in einem Falle bei Cystinurie neuerdings von Spiegel angetroffen worden. Im Harn der Katzen und Hunde ist sie konstant enthalten.

Jedenfalls wird sie bei den Reduktionsvorgängen im Darne gebildet und steht ihr Vorkommen zum Cystin in Beziehung.

Qualitativer Nachweis.

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

9. Rhodanwasserstoff, Sulfocyanwasserstoff. $\text{CN}.\text{SH}$.

Zu den im Harn auftretenden Schwefelverbindungen gehört auch die Rhodanwasserstoffsäure, die aus den Speicheldrüsen stammt und im Speichel vorkommt. Im Liter sind nach Gscheidlen und Munk 0,035—0,11 g Sulfocyankalium vorhanden.

Nachweis.

1. Nach Munk²⁾ wird der mit Salpetersäure angesäuerte Harn mit salpetersaurem Silber ausgefällt; der abfiltrierte Niederschlag wird in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit destilliert.

¹⁾ Pfügers Archiv 1886. **39**. 213. 221.

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

Das Destillat versetzt man mit einer eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, macht mit Kalilauge alkalisch und säuert mit Salzsäure an; beim Erwärmen bildet sich Berlinerblau, wenn Rhodan im Harn vorhanden war.

2. Mit Zink und Salzsäure liefert der Rhodanwasserstoff Schwefelwasserstoff.
3. Beim Versetzen eines Rhodansalzes mit Eisenchlorid entsteht eine blutrote Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet (Unterschied von essig- und ameisensaurem Eisenoxyd).

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

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

Nach Munk fällt man 100 ccm Harn nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat aus. Den abfiltrierten und ausgewaschenen Silberniederschlag schmilzt man mit Soda und Salpeter und bestimmt die aus dem Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise:

1 Teil $\text{BaSO}_4 = 0,253$ Rhodanwasserstoffsäure.

10. *Schwefelwasserstoff.* H_2S .

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

Meistens hat sich Schwefelwasserstoff erst nach der Entleerung des Harnes durch Gärung oder Fäulnis aus Eiweißstoffen oder anderen Schwefelverbindungen entwickelt. Man

muß deshalb bei der Prüfung des Harnes auf Schwefelwasserstoff sich versichern, daß der Harn vollkommen frisch ist und nicht vielleicht erst längere Zeit gestanden hat.

Nachweis.

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

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

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

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

Zur quantitativen Bestimmung kann man das auf Zusatz von Bleilösung ausgefällte Schwefelblei auf einem Filter sammeln, trocknen, in einem Porzellantiegel verbrennen, den

Rückstand in etwas Salpetersäure lösen, einige Tropfen Schwefelsäure dazugeben und vorsichtig eintrocknen. Man glüht endlich über der Flamme und wägt.

Gefundenes Bleisulfat. $0,1124 = \text{H}_2\text{S}$.

11. Phosphorsäure. H_3PO_4 (P_2O_5 Anhydrit).

Die Phosphorsäure findet sich im Harn in den Alkali- (Natrium, Kalium, Ammoniak) und Erdphosphaten (Calcium, Magnesium), und zwar in Form zweifach saurer Salze (primäre Salze, Monophosphate NaH_2PO_4) und einfach saurer Salze (sekundäre Salze, Diphosphate Na_2HPO_4) je nach der Stärke der sauren Reaktion des Harnes vor. Im sauren Harn kommen ca. 60% der Gesamtphosphorsäure als zweifach saures und ca. 40% als einfach saures Salz vor. In sehr geringer Menge kann die Phosphorsäure als Glycerinphosphorsäure und in Verbindung mit Neurin als Lecithin in den Harn übergehen. Eine phosphorhaltige andere Substanz, Phosphorfleischsäure genannt, isolierte C. W. Rockwood.

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

Die durchschnittliche Menge der im Tag mit dem Harn entleerten Phosphorsäure eines Erwachsenen beträgt 1–8 g, im Mittel 3,5 g P_2O_5 und sind hiervon $\frac{2}{3}$ an Alkalien, $\frac{1}{3}$ an Erdalkalien gebunden.

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

In pathologischen Fällen kann die Ausscheidung der Phosphorsäure im Harn erniedrigt werden bei Fieber, in den meisten Fällen von akuten Infektionskrankheiten, bei Nervenleiden, bei Nierenkrankheiten, Rhachitis, Gicht, chronischem Rheumatismus. Erhöht kann der Phosphorsäuregehalt im Harn sein bei Diabetes mellitus, bei Meningitis, Oxalurie. Reichlich 12–30 g ist die Ausscheidung bei Phosphaturie,

worunter man die Ausscheidung eines durch nicht gelöste Phosphate getrübbten Harnes versteht; der anfangs klare Harn kann sich erst nach einigem Stehen trüben. Die Reaktion eines solchen Harnes ist häufig alkalisch oder nur wenig sauer oder neutral. Das Sediment besteht größtenteils aus Erdphosphaten (Tripelphosphat). Die Entstehung wird teils auf den ungenügenden Säuregehalt des Blutes, teils auf eine Sekretionsneurose der Niere zurückgeführt. Das Auftreten der Phosphaturie, die als keine selbständige pathologische Krankheitsform aufzufassen sein soll, ist von nervösen Symptomen begleitet. Bemerkenswert ist die infolge von periodischer oder dauernder hypersthenischer Dyspepsie hervorgerufene Ausscheidung eines milchigen, Erdphosphate enthaltenden Harnes; hier findet sich nur der an Erden gebundene Gehalt an Phosphorsäure beträchtlich vermehrt; im Sediment finden sich häufig weiße Blutkörperchen, im Harn Eiweiß, veranlaßt durch Entzündungen in den Harnwegen infolge des abgesetzten Dicalciumphosphates. (Erdphosphaturie, A. Rosen.¹⁾)

Qualitativer Nachweis.

Als dreibasische Säure bildet die Phosphorsäure 3 Reihen von Salzen; die Phosphate der Alkalien sind sämtlich in Wasser löslich, und zwar die primären $\text{PO}_4\text{H}_2\text{X}$ mit saurer Reaktion, die beiden anderen, das sekundäre PO_4HX_2 und das tertiäre PO_4X_3 mit alkalischer Reaktion. Von den Phosphaten der alkalischen Erden sind nur löslich die primären Salze $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{X}$ mit saurer Reaktion. Die sekundären PO_4HX und die tertiären $(\text{PO}_4)_2\text{X}_3$ sind sehr schwer oder nur in ganz geringer Menge löslich. Die Löslichkeit dieser im Harnwasser wird durch gewisse Salze (primäres Alkaliphosphat, Chlornatrium) erhöht und durch die sauren Salze werden sie im Harn in Lösung gehalten.

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

Diese Abscheidungen sind nicht selten gefärbt (rot bei Blutfarbstoff, braun bei Gallenfarbstoffen u. s. w.).

¹⁾ Bull. gén. de Thérapeut. 1900. 140. 915.

Qualitativer Nachweis.

Phosphorsäure wird gefällt:

1. durch Silbernitrat aus neutraler Lösung als gelber in Säuren und Ammoniak löslicher Niederschlag;
2. durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammoniak als weißer flockiger in Ammoniak unlöslicher, in Essigsäure und Mineralsäuren löslicher Niederschlag;
3. durch Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammoniakmagnesia;
4. durch Uransalze in essigsaurer Lösung (S. 70);
5. durch eine salpetersaure Lösung von Ammonmolybdat.

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

Quantitative Bestimmung.

1. Gewichtsanalytische.

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

Erforderliche Lösungen:

1. Molybdänlösung. 100 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und diese Lösung unter Umrühren in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht gegossen.
2. Konzentrierte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat im Liter.
3. Verdünnte Ammonnitratlösung. 150 g Ammonnitrat im Liter.
4. Magnesiamixtur. 55 g krystallisiertes Chlormagnesium, 70 g Chlorammonium werden im Liter $2\frac{1}{2}\%$ Ammonflüssigkeit (oder 750 ccm Wasser und 250 ccm 10% Ammoniak) gelöst.
5. Ammoniakflüssigkeit. $2\frac{1}{2}\%$ oder 1 Teil 10% Ammoniak + 3 Teile Wasser.

Ausführung im Harn.

20 ccm Harn werden in einer Platinschale mit ca. 5 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird verascht.

die Asche mit warmem Wasser und etwas Salpetersäure behandelt, in ein Becherglas filtriert, Filter gut ausgewaschen und mit der vorhandenen Kohle verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge im Becherglase gegeben.

Hierzu gibt man 50 ccm der Ammonmolybdat- und 15 ccm der gesättigten Ammonnitratlösung, rührt um und läßt die Mischung an einem warmen Platze (60°) ca. 6 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit gießt man die Flüssigkeit vom gelben Niederschlag (Ammoniumphosphomolybdat) durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung gut aus, indem man stets den Niederschlag absitzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter filtriert. Dann löst man den Niederschlag im Becherglase mit $2\frac{1}{2}\%$ Ammoniak auf und filtriert durch dasselbe Filter, durch welches vorher die abgegossenen Flüssigkeitsmengen filtriert wurden. Man wäscht das Becherglas und das Filter mit Ammoniak aus, gibt zum Filtrate 15 ccm Chlorammoniumlösung (1:8) und 15 ccm Magnesiamischung, rührt mit einem Glasstabe um und läßt den entstehenden Niederschlag 12 Stunden lang absitzen.

Man filtriert nach dieser Zeit den aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestehenden Niederschlag durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte und wäscht den Niederschlag mit $2\frac{1}{2}\%$ Ammoniak aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der Niederschlag wird auf dem Filter gut getrocknet und dann in einem gewogenen Platintiegel verbrannt; nach dem Erkalten befeuchtet man den aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Tiegelinhalt mit Salpetersäure, verdampft diese mit kleiner Flamme, glüht den Tiegel und läßt ihn im Exsikkator erkalten.

$$\text{Gewogenes } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,6376 = \text{P}_2\text{O}_5.$$

2. Bestimmung der Phosphorsäure maßanalytisch.

Prinzip.

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



Urannitratlösung behält ihren Titer länger als Uranacetat; damit bei der Verwendung der ersteren Lösung die freiwerdende Salpetersäure von dem gefällten Uranphosphat nichts löst, wird essigsaurer Natron hinzugesetzt.

Als Indikator wird die Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium, das mit dem Uran einen rotbraunen Niederschlag von Uranferrocyanid erzeugt, oder Cochenilletinktur angewendet, die mit überschüssigem Uran eine grüne Färbung gibt (C. Malot).

Erforderliche Lösungen.

1. Natriumphosphatlösung, welche 0,1 g P_2O_5 in 50 ccm Lösung enthalten soll. Man löst 10,0845 g reines neutrales Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) in 1 Liter Wasser auf.

Der Gehalt der Lösung muß, da das Natriumphosphat in seiner richtigen Zusammensetzung — entweder enthält es frisch umkrystallisiert noch Mutterlauge oder es ist schon verwittert — schwer zu erhalten ist, gewichtsanalytisch bestimmt werden. Man fällt 50 ccm der Lösung mit 15 ccm der Magnesiamischung und behandelt den Niederschlag nach S. 70. Im Falle 0,12 g P_2O_5 (man wird der Vorsicht halber 2 Bestimmungen ausführen) in 50 ccm der Lösung vorhanden sind, so müßte die Lösung verdünnt werden:

$$0,1 : 50 = 0,12 : x; x = 60$$

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

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

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

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

Man kann auch folgendermaßen verfahren. Man löst ungefähr 12 g des Salzes in 1 Liter Wasser, dampft von dieser Lösung genau 50 ccm in einer Platinschale ein, trocknet, glüht den Rückstand und wägt (Natriumpyrophosphat). 50 ccm müssen genau 0,1875 g pyrophosphorsaures Natron geben. Nach dem gefundenen Gehalt berechnet man einen weiter notwendigen Wasserzusatz zur Lösung.

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

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

3. Lösung von Urannitrat oder Uranacetat.

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

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

5. Cochenilletinktur (S. 39).

Einstellung der Uranlösung.

Man mißt 50 ccm der Natriumphosphatlösung in einen Erlenmeyerkolben, gibt 5 ccm der essigsäuren Natriumacetatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Man läßt nun von der Urannitratlösung solange zufließen, als das Entstehen des Niederschlages noch deutlich wahrnehmbar ist, dann prüft man von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ ccm einen Tropfen der Flüssigkeit im Kolben mit Ferrocyankalium, ob die Endreaktion eingetreten ist. Man bringt zu diesem Zwecke auf eine weiße Porzellanplatte oder Teller mehrere Tropfen der Ferrocyankaliumlösung und gibt diesen Tropfen mit einem Tropfen der mit

einem Glasstabe entnommenen Flüssigkeit zusammen; das Entstehen einer schwach rötlichbraunen Färbung an der Berührungsstelle der beiden Tropfen deutet das Ende des Versuches an. Man wiederholt diesen Versuch. Oder man gibt einige Tropfen Cochenillelösung hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt solange von der Urannitratlösung zufließen, bis die umgeschüttelte und wieder erhitzte Mischung dauernd schwach grün geworden ist und die zuerst hervorgerufene bläulichgrüne Färbung nicht mehr verschwindet.

Die Uranlösung, die man stets anfangs etwas stärker macht, wird nun so verdünnt, daß genau 20 ccm für die 50 ccm Natriumphosphatlösung verbraucht werden, daß also 20 ccm Uranlösung 0,1 g P_2O_5 oder 1 ccm 0,005 g P_2O_5 entsprechen.

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

Ausführung im Harn.

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

Beurteilung.

Der Harn soll eiweißfrei sein; eiweißhaltiger Harn muß mit Natriumkarbonat und Salpeter eingedampft und in der Asche die Bestimmung der Phosphorsäure vorgenommen werden. Nach Mercier sollen Eiweiß und Zucker nicht stören. Stark gefärbter ikterischer Harn ist für diese Bestimmung nicht zu verwenden, wenn man Cochenillelösung in Anwendung zieht. Man muß in diesem Falle Ferrocyankalium als Indikator wählen oder man entfärbt den Harn nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Permanganat. Bei genaueren Bestimmungen fällt man in 50 ccm Harn die Phosphorsäure mit Magnesiamischung, sammelt nach 12 Stunden den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak aus und löst den Niederschlag in Essigsäure; man verdünnt auf 50 ccm, setzt 5 ccm essigsäure Natriumacetatlösung hinzu und titriert wie angegeben. Zur Erzielung genauer und gleicher Resultate muß man immer in den gleichen Mengenverhältnissen die Prüfung vornehmen.

Wahl der Methode.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ist vorzuziehen.

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

1. Methode von Maly und F. Hofmann.

Prinzip.

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

Das erstere erreicht man, daß man den Harn oder die Flüssigkeit mit einem bestimmten Überschuß der titrierten $\frac{1}{10}$ Lauge versetzt, die Phosphorsäure (nun normales Salz) durch Chlorbarium ausfällt und den Überschuß der Lauge mit $\frac{1}{10}$ Säure (Salzsäure) zurücktitriert. Man erfährt hierdurch die zur Umwandlung des vorhandenen Mono- und Diphosphates in Triphosphat nötige Menge Natron und kann, wenn die Menge der Gesamtphosphorsäure bestimmt ist, die sowohl im zweifach (Monophosphat),

wie im einfach sauren Phosphate (Diphosphat) enthaltene Menge Phosphorsäure berechnen.

Erforderliche Lösungen.

1. $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge; 1 ccm = $0,01775 \text{ P}_2\text{O}_5$ (auf zweifach saures Phosphat berechnet);
2. $\frac{1}{4}$ Normalsalzsäure;
3. ca. $\frac{3}{4}$ Normalchlorbariumlösung ($90,78 \text{ BaCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ Liter}$).

Die Lösungen 1 und 2 stellt man sich durch entsprechende Verdünnung aus den Normallösungen her (S. 36 und 37).

Ausführung.

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

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

Berechnung.

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

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

also für die 50 ccm Harn = 7 ccm.

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

1 ccm der Lauge entspricht = $0,01775 \text{ g P}_2\text{O}_5$ (auf Monophosphat berechnet),

$$\begin{aligned} 17 \cdot 0,01775 &= 0,30175 \text{ g P}_2\text{O}_5, \\ 0,30175 - 0,200 &= 0,1017, \\ 0,200 - 0,1017 &= 0,0983. \end{aligned}$$

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

Beurteilung.

Der Wert für die im Monophosphate vorhandene Phosphorsäure im Harn fällt zu hoch aus, der für die im Diphosphate vorhandene zu niedrig.

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

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

2. Methode von E. Freund.¹⁾

Prinzip.

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

Ausführung.

Man ermittelt zunächst in dem Harn (50 ccm) in der S. 70 angegebenen Weise durch Titrieren mit Uranlösung die Gesamtphosphorsäure, fällt dann in einer anderen Probe desselben Harnes (50 ccm) die Phosphorsäure des einfach-sauren Phosphats mit 10 ccm einer 10% Chlorbariumlösung aus, filtriert, und zwar so oft, bis ein helles Filtrat erhalten ist, und bestimmt in 50 ccm des Filtrates den in Lösung gebliebenen Teil der Phosphorsäure, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese letzteren 50 ccm nur 41,6 ccm Harn entsprechen.

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

Beurteilung.

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

Übrigens ist diese Methode, wie auch die von Maly und Hofmann empfohlene, nach den eingehenden Untersuchungen von O. Naegeli und R. Arnstein, deren Ergebnisse auf S. 10 genau erwähnt wurden, unbrauchbar. Die beiden Methoden wurden nur angeführt, da eine solche Bestimmung noch hier und da gewünscht werden könnte. Man bedient sich der S. 9 angegebenen Aciditätsbestimmung.

Trennung der Erdphosphate von den Alkaliphosphaten.

Bezweckt man eine getrennte Bestimmung der an die Alkalien oder an die alkalischen Erden gebundenen Phosphorsäure, so versetzt man 100–200 ccm Harn mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, sammelt den nach 12 stündigem Stehen ausgeschiedenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Man spritzt den Niederschlag, nachdem man das Filter mit einem Glasstab durchstoßen hat, in ein Becherglas, löst ihn unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure, verdünnt mit Wasser bis auf 50 ccm, fügt 5 ccm essigsäures Natron hinzu und titriert mit Uranlösung, wie angegeben.

Resultat: Phosphorsäure an Kalk und Magnesia gebunden.

Im Filtrate fällt man nach Zugabe von Magnesiamischung die an die Alkalien gebundene Phosphorsäure, sammelt nach 12 stündigem Stehen den Niederschlag und verfährt wie oben angegeben.

Resultat: Phosphorsäure an Alkalien gebunden.

¹⁾ Centralbl. med. Wissenschaft. 1892. 689.

12. Kieselsäure. SiO_2 .

Kieselsäure wurde zu 0,03 g im Liter Harn gefunden; dieselbe stammt aus der Nahrung.

Nachweis und quantitative Bestimmung.

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

Gewicht = Kieselsäure. SiO_2 .

Qualitativer Nachweis.

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

13. Salpetersäure. HNO_3 (N_2O_5 Anhydrit).

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

Nachweis.

Man destilliert am besten nach Th. Weyl ca. 200 ccm des frischen Harnes unter Zusatz von 30—40 ccm reiner konz. Schwefelsäure oder Salzsäure auf dem Sandbade und fängt die aus der Salpetersäure durch die Einwirkung verschiedener reduzierend wirkender Harnbestandteile gebildete salpetrige Säure in einer verdünnten Natronlauge auf. Das Destillat prüft man in folgender Weise:

1. Mit Metaphenylendiamin gibt dasselbe Gelbfärbung (Bildung von Triamidoazobenzol).
2. Man gibt zum Destillat verdünnte Schwefelsäure und eine Lösung von Sulfanilsäure; nach 10 Minuten langem Stehen fügt man der sauren Lösung eine solche von salzsaurem α -Naphthylamin zu; es entsteht bei Vorhandensein von salpetriger Säure eine schöne Rotfärbung, durch Azobenzolnaphthylaminsulfosäure bedingt. (Griesssche Azoreaktion),

3. Mit Jodkaliumstärke entsteht nach dem Ansäuern Blaufärbung.

Im Harne direkt kann man Nitrate nachweisen wie folgt:

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

14. Salpetrige Säure. HNO_2 .

Diese ist im frischen Harne nicht nachweisbar; bei beginnender Zersetzung durch Reduktion der salpetersauren Salze entstanden, verschwindet sie bei weiterer Zersetzung wieder aus dem Harne.

Nachweis.

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

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1896. 35. 677 und 1897. 36. 377.

3. Man kann die Griesssche Azoreaktion Nr. 2 S. 75 anwenden.

15. Wasserstoffsuperoxyd. H_2O_2 .

Dasselbe wurde von Schönbein im Harn nachgewiesen.

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

16. Gase im normalen Harn.

Nach Untersuchungen von G. Wurster und A. Schmidt¹⁾ enthält jeder saure Harn Kohlensäure, die sich durch einen durchgeleiteten Luftstrom zum größten Teil entfernen läßt; die Menge beträgt in der innerhalb 24 Stunden ausgeschiedenen Harnmenge 60—80 ccm. Geringere Mengen Kohlensäure sind gebunden in Form saurer Salze vorhanden.

Bei neutraler und mehr noch bei alkalischer Reaktion des Harnes nimmt die Kohlensäuremenge wesentlich zu; es ist dann fast mehr als die Hälfte gebunden, die erst nach Säurezusatz frei gemacht werden kann. Nach anstrengenden Gängen, durch Steigerung der Herz- und Atmungstätigkeit nimmt der Gehalt an Kohlensäure zu; selbstverständlich auch nach Einnehmen von kohlensauren oder pflanzensauren Alkalien.

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

Nachweis der Kohlensäure.

Dieselbe weist man dadurch nach, daß man durch Kalilauge von Kohlensäure befreite Luft durch den Harn leitet und diese Luft wieder durch klares Barytwasser, aus reinstem von NaOH freien Ätzbaryt hergestellt, streichen läßt. Eine Trübung des letzteren zeigt Kohlensäure an. Gebundene Kohlensäure entweicht erst nach Zusatz von Säure.

Quantitative Bestimmung.

Man leitet, wie eben angegeben, durch eine abgemessene Menge Harn 4—5 Stunden lang einen kräftigen, durch Kalilauge von Kohlensäure befreiten Luftstrom und diese Luft durch eine

¹⁾ Physiol. Centralbl. 1887. 1. 421.

bestimmte Menge einer $\frac{1}{10}$ Normalbarytlösung, die man gegen eine $\frac{1}{10}$ Normalsäure eingestellt hat. Man titriert den nicht verbrauchten Ätzbaryt mit der $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurück.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N. Ba(OH)₂ = 0,0044 CO₂.

Beurteilung.

Ganz genaue Resultate werden nicht erhalten.

In geringer Menge befinden sich auch Sauerstoff und Stickstoff im Harn.

B. Organische Stoffe.

1. Aceton. Dimethylketon. CH₃-CO-CH₃.

Zu 0,01 g wird das Aceton auch nach den neueren Untersuchungen von S. Cotton¹⁾ in der Tagesmenge Urin von Gesunden ausgeschieden, so daß es als ein normales Produkt im Körper zu betrachten ist, das nach Cotton durch Oxydation sowohl von ternären, wie quaternären Substanzen entsteht, die bei der Ernährung auftreten. Der Acetongehalt wird aber im Harn ganz beträchtlich vermehrt bei solchen Krankheiten, bei solchen pathologischen Prozessen, die einen vermehrten Zerfall des Eiweißes zur Folge haben, so daß also der nachweisbare Gehalt an Aceton im Harn meist auf einen pathologischen Harn schließen läßt. Ungemein häufig ist diese Acetonausscheidung (Acetonurie) bei fieberhaften, akuten und chronischen Verdauungsstörungen der Kinder (febrile Acetonurie). Besonders in vorgeschrittenen Diabetesfällen und zumal nach reiner Eiweißkost ist stets Aceton in ziemlich reichlicher Menge vorhanden (diabetische Acetonurie), ebenso bei kachektischen und anämischen Zuständen, bei bestimmten Formen von Karzinomen, bei hungernden Krankheiten, nach Chloroformnarkose.

Ist der Harn reich an Aceton, so deutet schon darauf der charakteristische wein- bis obstartige Geruch hin. Was die Entstehung bzw. Bildung des Acetons betrifft, so ist auch nach den neueren Untersuchungen und Beobachtungen das Aceton wohl als Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger Gewebsbestandteile aufzufassen und auch nur in diesen Fällen von physiologischer und pathologischer Bedeutung. F. Blumen-

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1899. 6 Sér. 10. 193.