

Zur raschen Ausführung der Reaktion sind graduierte Reagentgläser von Ranke¹⁾ konstruiert worden.

Beurteilung.

Es sind noch andere Ausführungen der Diazoreaktion empfohlen, die aber keinerlei Vorteile bieten. Wichtig für den positiven oder negativen Ausfall der Reaktion ist der Einfluß gewisser Medikamente.

Opium, Morphin, Chrysarobin, Naphtalin, Heroin und Dionin veranlassen die Diazoreaktion, Harn nach dem Einnehmen von gerbsäurehaltigen Arzneimitteln, auch von Wein, Harn nach Gebrauch von Phenol und dessen Derivaten, von Kresol, Kreosot, Guajakol, Salol gibt die Reaktion nicht mehr.

Diese Tatsache hat man bei der Vornahme der Probe zu berücksichtigen, um so mehr, als bei Typhus, Phthise solche Medikamente gegeben werden.

42. Das Jodabsorptionsvermögen.

Das Jodabsorptionsvermögen des Harnes wurde von K. E. Marung²⁾ studiert; die Jodzahl schwankte zwischen 3,175—6,25 pro Liter. Eine besonders hohe Zahl fand sich bei einer Leukämie und bei Cystinurie.

Ein besonderer Wert bei der Beurteilung ist dieser Bestimmung wohl nicht beizumessen.

C. Zufällige Bestandteile des Harnes.

Nachweis von Arzneimitteln und Giften im Harn.

I. Anorganische Stoffe.

Wenn auch einige der Metalle im Harn direkt ausgefällt und eliminiert werden können, — diese Methoden werden besonders erwähnt — so wird doch zur Entdeckung und Isolierung der Metalle, die als Medikamente therapeutisch genommen oder als Gifte in verbrecherischer Absicht dem Organismus einverleibt, sämtlich zum Teil auch durch den Harn abgeschieden werden, im großen und ganzen die bei der gerichtlichen Analyse befolgte Methode anzuwenden sein, um so mehr, da mehrere Metalle, wie Blei, Kupfer, Quecksilber in organischen Verbindungen im Harn enthalten sein können, und manche andere Harnbestandteile die Fällung der Metalle im Harn direkt hindern (Eiweißstoffe, Zucker).

Im nachfolgenden soll der Gang kurz mitgeteilt werden.

¹⁾ Zu haben bei P. Altmann, Berlin, Luisenstraße.

²⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1901.

Prüfung auf Metalle, Metallgifte.

Man dampft zweckmäßig 1–2 Liter Harn in einer Schale auf ca. 100 cem ein, bringt den konzentrierten Harn in einen Kolben, setzt nun ganz reine Salzsäure und etwas chlorsaures Kali hinzu und erhitzt den Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade oder vorsichtig auf einem Drahtnetze über der Flamme unter mehrmaliger Zugabe von kleinen Mengen chlorsauren Kalis so lange, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nach dem Verdünnen des Kolbeninhaltes mit Wasser und nach dem Erkalten wird filtriert, der Filtrerrückstand erst mit etwas salzsäurehaltigem Wasser, dann mit heißem Wasser ausgewaschen und das im Filtrate noch etwa vorhandene Chlor entweder durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zugabe von Natriumbikarbonat verjagt. In das nicht zu stark saure, auf ca. 70° erwärmte Filtrat leitet man langsam bis zur Sättigung reines gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, das man am besten aus Schwefelbaryum und reiner verdünnter Salzsäure entwickelt.

Nach 12stündigem Stehen in dem lose verschlossenen Kolben filtriert man einen entstandenen Schwefelwasserstoffniederschlag ab, leitet ins Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff und vereinigt den zweiten Niederschlag mit dem ersten. Die Niederschläge werden auf dem Filter gut mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen.

Rückstand von der Zerstörung (Rückstand auf dem Filter) kann enthalten:

Silber (Chlorsilber), Blei (Bleisulfat und Bleichlorid),
Baryum (Baryumsulfat).

Im Schwefelwasserstoffniederschlag können vorhanden sein:

Arsen, Zinn, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Blei,
Wismut.

Im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag:
Zink, Chrom, Baryum.

I. Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages.

Derselbe wird auf dem Filter noch feucht mit heißem, stark gelbem Schwefelammonium, das mit ammoniakalischem Wasser verdünnt ist, behandelt und das Filter nachgewaschen. In Lösung gehen und sind im Filtrate: (I) Arsen, Antimon, Zinn (als Sulfo-

Rückstand auf dem Filter = Zinn, Antimon (Spuren Kupfer).

Filtrat = Arsen.

Arsennachweis.	Antimon- und Zinnachweis.
Das Filtrat wird mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft und zuletzt über freier Flamme bis zum Auftreten dicker Schwefelsäuredämpfe erhitzt (Entfernung der Nitrate und Nitrite). Den Rückstand löst man in 100–200 ccm Wasser und verwendet eine bestimmte Menge zum Arsennachweis im Marshschen Apparate, eine andere zur eventuellen quantitativen Bestimmung. Qualitativer Nachweis des Arsens. 1. Im Marshschen Apparate entstehen hinter den Erhitzungsstellen in der Glasröhre stark glänzende, braunschwarze Anflüge von metallischem Arsen, die beim sehr vorsichtigen Durchsaugen von H_2S und vorsichtigem Erwärmen gelb werden, mit Natriumhypochlorit befeuchtet verschwinden. 2. Im Marshschen Apparate entwickelter Arsenwasserstoff färbt konz. Silberlösung (1:1) gelb und gibt angezündet beim Darüberhalten eines kalten Porzellandeckels schwarze glänzende Flecken an diesen (met. As). 3. Aus seiner Lösung wird es durch H_2S nach längerem Einleiten unter Erwärmen als Schwefelarsen gefällt. 4. Die Lösung gibt mit Zink und verd. Schwefelsäure Arsenwasserstoff, der durch Filterpapier, mit der konz. Silberlösung (1:1) getränkt ist, nachweisbar ist (Gelbfärbung — Gutzeits Reaktion). Quantitative Bestimmung des Arsens. Ein weiterer Teil der Lösung (50 oder 100 ccm) wird mit Ammoniak übersättigt, Magnesiamixtur zugesetzt, der nach zwölf Stunden abgeschiedene Niederschlag auf gewogenen Filter oder im Gooch'schen Tiegel gesammelt, mit verd. Ammoniak (1:3) ausgewaschen und getrocknet (arsensaure Ammoniakmagnesia). Gef. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O \cdot 0,9938 =$ Arsen. Durch Glühen kann man die arsensaure Ammoniakmagnesia in pyroarsensaure Magnesia ($Mg_2As_2O_7$) überführen. Gef. $Mg_2As_2O_7 \cdot 0,4827 =$ Arsen.	Das Filter wird getrocknet, mit Inhalt in einem Porzellantiegel eingeißelt und der Rückstand mit Cyankalium erhitzt. Antimon und Zinn hinterbleiben als Metalle beim Auflösen der Schmelze und werden auf einem Filter gesammelt. Mit Salzsäure erwärmt, löst sich das Zinn, Antimon nicht. Qualitativer Antimonnachweis. Das Antimon wird in Salzsäure unter Zusatz von chloresauem Kali gelöst. 1. H_2S erzeugt roten Niederschlag. 2. Die schwach saure Lösung scheidet in einer Platinschale mit Zinkzusatz schwarzes Antimon auf dem Platin ab. 3. Antimon liefert im Marshschen Apparate Antimonflecken, ähnlich wie die Arsendecken, die aber in Natriumhypochlorit sich nicht lösen. Quantitative Bestimmung. Man fällt mit H_2S Schwefelantimon aus, sammelt es auf einem gewogenen Filter und wägt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100°. Den gewonnenen Niederschlag oder einen abgewogenen Teil übergießt man in einem Porzellantiegel mit wenig verdünnter Salpetersäure, oxydiert durch allmählich zugesetzte rauchende Salpetersäure und glüht den zur Trockene gebrachten Rückstand. Das entstandene antimonisaure Antimonoxyd wägt man. Gef. $Sb_2O_3 \cdot 0,75 =$ Antimon. Qualitativer Zinnnachweis. Die Lösung in Salzsäure wird zu folgenden Reaktionen verwendet: 1. Quecksilberchlorid gibt weiße Fällung, die allmählich in metallisches Quecksilber übergeht. 2. Goldchlorid gibt dunkelrotbraune Färbung oder Niederschlag. 3. H_2S erzeugt braunen Niederschlag. Quantitative Bestimmung. Man fällt das Zinn durch H_2S und glüht den mit essigsaurem Ammoniak ausgewaschenen Niederschlag im Porzellantiegel. Gef. $SnO_2 \cdot 0,7874 =$ Sn.

II. Behandlung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles des Schwefelwasserstoffniederschlags.

Der auf dem Filter verbleibende Rückstand kann die Sulfide des Kupfers, Quecksilbers, Bleies und des Wismutes enthalten. Man behandelt denselben mehrere Male mit warmer Salpetersäure (1:2), wo

Trockene gebrachten Rückstand. Das entstandene antimonische Antimonoxyd wägt man. Gef. Sb_2O_3 . 0,75 = Antimon.

Gef. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. 0,4827 = Arsen.

II. Behandlung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles des Schwefelwasserstoffniederschlags.

Der auf dem Filter verbleibende Rückstand kann die Sulfide des Kupfers, Quecksilbers, Bleies und des Wismutes enthalten. Man behandelt denselben mehrere Male mit warmer Salpetersäure (1:2), wodurch Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelwismut gelöst werden; Schwefelquecksilber bleibt ungelöst zurück.

Nachweis von Kupfer und Blei.		Nachweis des Quecksilbers (S. 399).
Die Lösung, das Filtrat, welches die Nitrate des Kupfers und Bleies enthält, wird fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol versetzt. Blei wird als schwefelsaures Blei abgeschieden, Kupfer ist im Filtrat nachzuweisen.		Quantitative Bestimmung. Der Rückstand auf dem Filter von der Behandlung mit warmer Salpetersäure wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, das Chlor entfernt und aus der Lösung durch H_2S Schwefelquecksilber gefällt, das auf gewogenem Filter oder im Gooch'schen Tiegel gesammelt wird. Der Rückstand auf dem Filter oder im Tiegel muß mit Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol-Äther gewaschen werden. Gef. HgS . 0,8620 = Hg.
Qualitativer Nachweis von Blei.	Qualitativer Nachweis von Kupfer.	Qualitativer Nachweis.
1. H_2S gibt schwarzen Niederschlag.	1. Ammoniak gibt tiefblaue Färbung.	Die Lösung des Schwefelquecksilbers in Königswasser gibt mit Wasser verdünnt nach Entfernung des Chlors u. s. w. folgende Reaktionen:
2. Kaliumchromat = gelbe Färbung, in Kali- oder Natronlauge löslich.	2. Ferrocyankalium rote Färbung oder Färbung.	1. Frisch bereitete Zinnchloridlösung gibt vorsichtig zugesetzt eine weiße, dann grau werdende Fällung.
3. Jodkali = gelber Niederschlag, in heißem Wasser löslich, beim Erkalten sich in glänzenden Flittern wieder abscheidend.	3. Platin überzieht sich, mit Zink und einer schwach sauren Kupferlösung zusammengebracht, mit metallischem Kupfer.	2. Kupferblech überzieht sich in nicht zu saurer Lösung mit met. Quecksilber; das amalgamierte Kupferblech gibt in einer unten zugeschnittenen, zu einer Kugel erweiterten und dann von der Mitte an verengt ausgezogenen Glasröhre erhitzt ein Sublimat von metallischem Hg; läßt man Joddampf (nur eine Spur) über das Sublimat streichen, so wird das metall. Hg rot (Quecksilberjodid).
4. Schwefelsäure = weiße Färbung, in Kali- oder Natronlauge, auch in weinsaurem Ammoniak löslich.	4. Eisendraht überzieht sich in schwach saurer Kupferlösung mit metallischem Kupfer.	(Man gibt eine Spur Jod ins Glasrohr, erwärmt schwach dieses und dann das im Anfange des engen Rohres befindliche Sublimat.)
Quantitative Bestimmung. Der Niederschlag von Bleisulfat wird gesammelt, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel gegläht, nachdem das Filter für sich verbrannt und der Rückstand im Tiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft war.	Quantitative Bestimmung. Das durch H_2S ausgefällte und abfiltrierte Schwefelkupfer wird mit Filter verbrannt, mit Schwefelpulver gemischt und dann durch Glühen im Wasserstoffstrom im Rosenschen Tiegel als Kupfersulfur bestimmt. Gef. Cu_2S . 0,7986 = Cu. Oder man dampft die Kupfernitratlösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, trocknet u. glüht vorsichtig. Gef. CuO . 0,799 = Cu.	
Gef. PbSO_4 . 0,6829 = Pb.		
Wismutnachweis s. S. 403.		

III. Behandlung des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlag.

Dasselbe kann enthalten Zink, Chrom, Baryum. Man teilt das Filtrat in drei gleiche Teile:

Nachweis von Zink.	Nachweis von Chrom.	Nachweis von Baryum.
Man versetzt den einen Teil des vom H_2S durch Erwärmen befreiten Filtrates mit einer solchen Menge essigsauren Natrons, daß alle Salzsäure in Chlornatrium übergeht und leitet nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in die erhitzte Flüssigkeit H_2S, bis diese erkaltet ist. Das ausgefallte und abfiltrierte Schwefelzink wird mit etwas Ammonitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen, vom getrockneten Filter in einen Roschen Tiegel gebracht, das Filter nach Befeuhen mit gesättigter Ammonitratlösung verbrannt, die Filterasche in den Tiegel gegeben, der Tiegelinhalt mit Schwefelpulver vermengt und im Wasserstoffstrom (S. 241) — nachdem alle Luft aus dem Apparat und dem Tiegel verdrängt ist — zuerst gelinde, dann stärker geglüht, im Wasserstoffstrom erkalten lassen und das Schwefelzink gewogen. Gef. ZnS . 0,671 = Zn. Qualitativer Nachweis des Zinks. 1. In der mit Natriumacetat versetzten Lösung des Sulfides oder des Oxydes in Salzsäure entsteht durch H_2S ein weißer Niederschlag. 2. Natriumkarbonat gibt weiße Fällung, die mit Kobaltnitrat befeuchtet und gegläht grün wird (Rinnmanns Grün). 3. Ferrocyanalkalium erzeugt einen weißen Niederschlag.	Ein zweiter Teil des Filtrates wird eingedampft und mit Salpeter geschmolzen; die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert. Qualitativer Nachweis. 1. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung gibt, mit etwas Alkohol gekocht, Grünfärbung. 2. Silbernitrat fällt rotes Chromat. 3. Bleiacetat in neutraler oder essigsaurer Lösung fällt gelbes Bleichromat. 4. Ammoniak fällt grünes Chromoxydhydrat. 5. Wasserstoffsuperoxyd mit Chromsäurelösung, Schwefelsäure u. Äther = Blaufärbung des Äthers. Quantitativer Nachweis des Chroms. Durch Kochen der angesäuerten Lösung der chromsauren Salze mit Alkohol werden diese zu Chromoxydsalzen reduziert, aus denen durch Ammoniak Chromoxyd gefällt wird. Glühen des Niederschlages. Gef. Cr_2O_3 . 0,6846 = Cr.	Ein dritter Teil wird eingedampft, mit Soda und Salpeter verpufft, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und das entstandene unlösliche Baryumkarbonat auf einen Filter gesammelt. In verd. Salzsäure gelöst gibt Baryt dann folgende Reaktionen. 1. Gipswasser = unlöslicher Niederschlag. 2. Schwefelsäure = Baryumsulfat. 3. Grüne Flammenfärbung. Quantitative Bestimmung. Als Baryumsulfat.¹⁾ Gef. $BaSO_4$. 0,5885 = Ba.

¹⁾ Man löst das Baryumkarbonat auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, wäscht das Filter mit heißem Wasser nach und fällt im Filtrate durch Schwefelsäure den Baryt als Baryumsulfat aus. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, gegläht und gewogen.

säuren) und Spuren Kupfer, die durch Schwefelammonium gelöst werden. (Schwefelkupfer ist unlöslich in Schwefelkaliumlösung).

Ungelöst bleiben: (II) die Sulfide von Kupfer, Blei, Quecksilber und Wismut (S. 395).

Die Schwefelammoniumlösung (I) wird zur Trockne verdampft, mit rauchender Salpetersäure oxydiert, eingetrocknet, der Rückstand mit einigen Tropfen Natriumhydroxydlösung durchfeuchtet, und nach dem Vermischen mit wasserfreier Soda in schmelzenden Natronsalpeter eingetragen. Die weiße Schmelze wird mit Wasser gelöst, Kohlensäure durch die Lösung geleitet und Alkohol hinzugegeben; tritt Lösung ein, so kann Arsen als arsensaures Natrium vorhanden sein; Antimon und Zinn bleiben ungelöst als antimonsaures Natron und Zinnoxid, ebenso Kupfer als Oxyd, da sich wie erwähnt ja etwas Kupfersulfid in Schwefelammonium löst; einen vorhandenen Niederschlag filtriert man durch ein kleines Filter (S. 394).

IV. Behandlung des Rückstandes von der Zerstörung.

Dieser Rückstand, der, wie schon erwähnt, Bleisulfat (Bleichlorid), Baryumsulfat und Chlorsilber enthalten kann, welche Verbindungen bei der Zerstörung des Harnes durch die vorhandenen Sulfate und schwefelhaltigen Substanzen durch Umsetzung aus den ursprünglich in löslicher Form vorhanden gewesenen Metallverbindungen entstanden sein konnten (Bleisulfat, Baryumsulfat), oder sich bei der Zerstörung durch Salzsäure gebildet haben (Bleichlorid, Chlorsilber), wird getrocknet, im Porzellantiegel eingeäschert und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Man löst die Schmelze in heißem Wasser, leitet Kohlensäure durch die Lösung und kocht auf. Baryumkarbonat, Bleikarbonat und metallisches Silber bleiben beim Filtrieren zurück. Man nimmt mit Salpetersäure (verdünnter) auf, fällt im Filtrate Silber durch Salzsäure als Chlorsilber (S. 57), Blei aus dem Filtrat vom Chlorsilberniederschlag nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser durch H_2S als Schwefelblei und Baryum aus dem vom H_2S befreiten Filtrat vom Schwefelblei als Baryumsulfat durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure.

Gef. $AgCl \cdot 0,7527 = Ag$.

¹⁾ Man löst das Baryumkarbonat auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, wäscht das Filter mit heißem Wasser nach und fällt im Filtrate durch Schwefelsäure den Baryt als Baryumsulfat aus. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, gegülit und gewogen.

Mit Hilfe der im vorstehenden geschilderten Methode können alle Metalle genau isoliert und bestimmt werden; hat man Silber allein zu bestimmen, so wird man zweckmäßig den Harn mit Salpeter und Soda eindampfen und den Rückstand schmelzen; man erhält das Silber wie eben angegeben.

Isolierung einzelner Metalle aus dem Harne.

Arsen.

Nach akuter Arsenvergiftung finden sich in dem in sehr geringen Mengen abgesonderten Harne Eiweiß, Blut, Zylinder, es tritt Hämoglobinurie oder Methämoglobinurie auf.

1. Das Arsen kann man nach Reichardt auch aus dem schwach angesäuerten Harne durch H_2S ausfällen und das durch Bromwasser oder nach dem im allgemeinen Gang angegebenen Verfahren oxydierte Schwefelarsen im Marshschen Apparate prüfen. Gute Dienste leistet mit dem Harne direkt die Gutzeitsche Probe (S. 394).

2. Werden endlich einige Tropfen Harn, der Arsenverbindungen enthält, mit Kulturen von *Penicillium brevicaulis* zusammengebracht, so zeigen die Kulturen nach einiger Zeit einen intensiven Knoblauchgeruch. Der Harn ist zweckmäßig vorher mit Tierkohle zu behandeln.

Blei.

Bei akuter Bleivergiftung enthält der Harn auch Eiweiß sowie Urobilin.

Nachweis.

1. Vorprobe. Man kocht den mit etwas Eiweiß versetzten Harn mit Natronlauge. Bei Anwesenheit von Blei entsteht eine braune bis schwarze Färbung des Harnes (Schwefelblei, umgekehrte Probe von S. 308).
2. Man bringt nach Daiber bleifreies Magnesiummetall in Bandform in den Harn (Abram gibt noch 1 Teil Ammonoxalat auf 100 Teile Harn hinzu) und läßt 24 Stunden stehen. Vorhandenes Blei hat sich niedergeschlagen; man nimmt die Bleischicht weg, löst sie in Salpetersäure und stellt die S. 395 angegebenen Reaktionen an.

Quecksilber.

Nach Aufnahme toxischer Dosen findet sich auch Blut und Eiweiß im Harn. Nach Sublimatvergiftung reduziert der Harn Fehlingsche Lösung und dreht rechts. Bei Quecksilberkuren kann Nephritis hervorgerufen und eine bestehende sehr verschlimmert werden; es ist deswegen häufige Untersuchung des Harnes geboten. Nach den Beobachtungen von A. Laqueur soll das Hg im Harn in Verbindung mit den Säuren und den sauren Salzen (Hippursäure, Harnsäure, sauren Phosphaten), auch mit Kreatinin zur Ausscheidung kommen.

Nachweis und Bestimmung.

Verfahren von A. Jolles¹⁾, Schumacher II und W. Jung.²⁾

Prinzip.

Die Verfahren beruhen auf der Zerstörung der organischen Substanz des Harnes durch Chlor, Abscheidung des gelösten Quecksilbers entweder durch vergoldetes Platin (Jolles) oder durch reinstes Zink (Schumacher und Jung) und Bestimmung des wieder gelösten amalgamierten Quecksilbers auf kolorimetrischem Wege (Vignou).

Ausführung.

500 ccm Harn — Jolles verwendet nur 100—150 ccm — (muß man größere Harnmengen verwenden, dann dampft man diese unter Zusatz von Kochsalz zu dieser Menge ein) werden in 1 Liter- (bzw. $\frac{1}{2}$ Liter-) Kolben mit ca. 50 ccm (bzw. 5 bis 10 ccm bei der von Jolles verwendeten Menge) konzentrierter Salzsäure und 1—2 g chlorsaurem Kali (nach Jolles entsprechend weniger) versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Man gibt die gleiche Menge an chlorsaurem Kali noch ca. zweimal hinzu, bis genügende Zerstörung erzielt ist. Nun verfährt A. Jolles weiter, wie folgt:

Die Flüssigkeit, der Kolbeninhalt, wird in schwachem Kochen erhalten bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. — Ich leite Kohlensäuregas durch die erkaltete Flüssigkeit und erhitze diese nach dem Entfernen des Chlors wieder am Rückflußkühler. — Dann wird in den Kolben ein galvanisch vergoldetes Platin-Wellblech³⁾ mittelst eines Platindrahtes,

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1900. 39. 230.

²⁾ Ebenda. 1902. 41. 461.

³⁾ Von W. C. Heraeus in Hanau erhältlich; es genügt auch ein einfaches vergoldetes Platinblech.

der durch zwei in der Platte angebrachte Ösen durchgezogen ist, eingesenkt, das Gefäß auf dem Drahtnetze mäßig erwärmt, 30 ccm Zinnchlorürlösung¹⁾ zugesetzt und das Erwärmen durch eine Viertelstunde fortgesetzt. Das vergoldete Platin-Wellblech wird herausgenommen, nach dem Abspülen mit Wasser über eine möglichst flache, mit Ausguß versehene Schale gehalten, mit warmer verdünnter Salpetersäure abgespritzt, in die Salpetersäure gelegt, so daß es allseitig von dieser bespült ist, und eventuell noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die salpetersaure Lösung wird für sich, nachdem die Platte entfernt und mit Wasser abgespült war, weiter auf dem Wasserbade bis auf ein Volumen von 2—3 ccm eingedampft. Diese Flüssigkeit wird in ein Reagensglas gebracht und entweder mit dem gleichen Volumen einer Zinnchlorürlösung oder noch besser mit 2—3 ccm frisch hergestellten Schwefelwasserstoffwassers versetzt. Bei Quecksilbergegenwart entsteht in ersterem Falle eine deutliche Trübung, im letzteren Falle eine deutliche Braungelbfärbung.

Nach Schumacher-Jung.

Den wie angegeben zerstörten, durch Chlor hellgelbgrün gefärbten Harn läßt man auf etwa 80° abkühlen und setzt ohne Verzug zu der heißen Flüssigkeit ca. 12 g chemisch reines Zincum raspatum Merck hinzu. Wenn die erste stürmische Einwirkung vorüber ist, bringt man noch weitere 3 g Zinc. rasp. zu und sieht nun bald die helle Farbe des Urins wieder dunkler werden. Man läßt, unter zeitweiligem Umschütteln, 2 Stunden stehen und gießt nach dieser Zeit — eventuell bei weniger genauen Bestimmungen schon früher — die überstehende Flüssigkeit ab, doch so, daß keine Zinkteilchen zu Verluste gehen. (Beim Umschütteln setzen sich an der Oberfläche befindliche, durch Wasserstoff gehaltene Teilchen zu Boden.) Man wäscht das Zink einige Male mit Wasser aus, setzt dann etwas verdünnte Kalilauge zu, läßt damit einige Minuten stehen, verdünnt mit Wasser, gießt ab und wäscht noch zweimal mit Wasser nach. Das zurückbleibende Zinkamalgam + Zink löst man in vorsichtiger Weise in etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure

¹⁾ 40 g Zinn werden in konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die verdampfte Salzsäure so lange ergänzt, bis sämtliches Zinn gelöst ist. Die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird filtriert und dann auf 300 ccm aufgefüllt.

unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat und mit Hilfe einer kleinen Flamme; man gibt noch von Zeit zu Zeit Kaliumchlorat hinzu, um Lösung zu erzielen und eine Verflüchtigung von Quecksilber zu verhindern. Schließlich kocht man auf (unter Zusatz von einigen Siedesteinchen), entfernt das Chlor, läßt auf ca. 70–80° erkalten, setzt dann 5 ccm Alkohol zu, kocht wieder auf, kühlt unter der Wasserleitung ab und füllt die Lösung in ein 100 ccm-Kölbchen. Man setzt Wasser zu, dann einige Kubikzentimeter frisches Schwefelwasserstoffwasser bis zur Marke, schüttelt um und bekommt hier bei Anwesenheit von Quecksilber eine deutliche gelbe bis gelbbraune Färbung, die beim Stellen des Kölbchens auf weißes Papier deutlicher sichtbar wird.

Quantitative Bestimmung.

Nach Schumacher-Jung füllt man 10 ccm der mit Schwefelwasserstoffwasser, wie eben erwähnt, versetzten Lösung in eine Vergleichsröhre und vergleicht die Intensität dieser Färbung mit der von frisch bereiteten Sublimatsvergleichslösungen nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. Man verwendet vielleicht eine solche Lösung, die 5 mg HgCl_2 in 100 ccm enthält. Von dieser Lösung mißt man:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ccm = 0,5, 1,0, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5,
4, 4,5 dm g HgCl_2 entsprechend

in gleiche Röhrchen mit Marke bei 10 ccm, gibt Wasser hinzu, einige Tropfen Salzsäure und je 1 ccm frischen Schwefelwasserstoffwassers und füllt mit Wasser gar bis zur Marke auf. Man vergleicht dann diese Färbungen nach ca. 10 Minuten langem Stehen mit der aus dem Harn gewonnenen und findet leicht die Übereinstimmung. Mit der Vergleichslösung kann man selbstverständlich Lösungen mit noch niederen und näher aneinander liegenden Gehalten an Hg herstellen.

An Stelle der Sublimatvergleichslösungen kann man sich Farbstofflösungen (Janusschwarz, Janusbraun, Janusgelb von Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M.) herstellen von der gewünschten Intensität und Nüance wie diese. Diese Lösungen halten sich etwas länger.

Bei Anwendung von 500 ccm Harn multipliziert man die gefundene Zahl mit 20 und erfährt den Quecksilbergehalt im Liter.

Nach Jolles nimmt man als Vergleichslösung nicht die Sublimatlösung, sondern führt eine solche von bekanntem Gehalte in salpetersaures Quecksilberoxyd über, da man unter gleichen Bedingungen arbeiten muß und nach dem Verfahren von Jolles ja eine salpetersaure Quecksilberlösung resultiert (S. 400),

z. B. 100 ccm der Vergleichsflüssigkeit enthielten 4,1008 mg HgCl_2 .

50 ccm davon wurden mit 10 ccm Salpetersäure (1:10) auf ca. 20 ccm eingedampft und mit destilliertem Wasser wieder auf ca. 50 ccm aufgefüllt. Mit dieser Lösung werden die Proberöhrchen, und zwar mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 ccm gefüllt und dann der Reihe nach mit 10, 8, 6, 4, 2 ccm destillierten Wassers verdünnt, ebenso wird das mit 5 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Proberöhrchen mit 7 ccm destillierten Wassers verdünnt und nun alle Eprouvettes mit 3 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach sorgfältigem Umschütteln werden dann die Farbenintensitäten verglichen und eventuell noch Lösungen mit näher aneinander liegenden Quecksilbergehalten durch anderweitiges Verdünnen zum Vergleiche hergestellt.

Bei Harnen mit höherem Hg-Gehalte empfiehlt Jolles nur 50–100 ccm zu nehmen, auf 300 ccm zu verdünnen und, wie S. 399 angegeben, zu behandeln; man muß sich eben durch einen Vorversuch überzeugen, ob sich bei einem zweiten Einsenken der Platte noch Quecksilber abscheidet; in diesem Falle nimmt man weniger Harn und wiederholt damit den Vorversuch.

Beurteilung.

Nach diesem Verfahren läßt sich das Hg ja genau und in einfacher Weise erkennen und bestimmen, nur wird es vielleicht in manchen Fällen angenehm, ja notwendig sein, das Quecksilber in Substanz bzw. in einer charakteristischen Verbindung vorlegen zu können; in solchen Fällen kann man in dem zerstörten, von Chlor befreiten Harn auf zerschnittenen blanken Kupferblechstückchen das Quecksilber niederschlagen und das mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschene amalgamierte Kupferblech nach S. 395 behandeln.

Schumacher und Jung¹⁾ fällen in dem wie angegeben zerstörten, von Chlor möglichst befreiten Harn durch Zusatz von 100 ccm Zinnchlorürlösung (S. 400) das Quecksilber aus und sammeln den Niederschlag auf einem Asbestfilter (durch Aufschwemmen von gereinigtem Asbest auf einer Porzellansiebplatte) mit Hilfe der Pumpe. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit wenig Kalilauge und Wasser in einen Kolben gespült, die Flüssigkeit schwach erwärmt und nach Zusatz von wenig Kaliumchlorat und Salzsäure wieder gelinde erwärmt. Die filtrierte Lösung versetzt man noch warm abermals mit 10–20 ccm der Zinnchlorürlösung und filtriert das reduzierte Hg durch ein gewogenes sog. Zuckerröhrchen (S. 241), bei welchem der engere Teil mit Asbest, der darauf folgende mit Gold-

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1900. 39. 12.

asbest¹⁾ beschickt wird, worin kleine Goldkörnchen verteilt sind. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und Wasser, dann dreimal mit Alkohol und Äther aus, trocknet das Röhrchen im trockenen Luftstrome und wägt. Nun wird das Quecksilber durch starkes Erhitzen des Röhrchens im Luftstrome weggeglüht und das Röhrchen wieder gewogen. Differenz = Hg.

Schaltet man an dem verjüngten Teile des Filtrieramalgamierröhrchens ein mit einem bauchigen Teile versehenes Röhrchen ein (— die Dichtung wird am geeignetsten durch eine Asbestumwicklung hergestellt —), so tritt in dieses das Hg ein und kann durch Jod in bekannter Weise charakterisiert werden (S. 395).

Die übrigen empfohlenen Methoden sollen in ihrem Prinzip nur Erwähnung finden, da dieselben nach den vorliegenden und den selbst gewonnenen Erfahrungen an Genauigkeit hinter den angegebenen zurückstehen.

B. Bardach²⁾ empfiehlt eine Methode, die von Stuckowenkow stammt und schon von J. Malkes³⁾ empfohlen wurde; sie beruht darauf, daß Hg mit Eiweiß beim Kochen als Albuminat ausgeschieden wird, aus welchem in geeigneter Weise — bei der Ausscheidung ist bei allen Methoden das von E. Ludwig gefundene Verfahren in Anwendung — das Hg auf Kupferblech amalgamiert wird. Mit Harn direkt erfolgt aber die Ausscheidung unvollständig.

F. Eschbaum⁴⁾ verwendet das bekannte Alménsche Verfahren und scheidet das Quecksilber durch Kochen des Harnes mit etwas Traubenzucker unter allmählichem Zusatz von Natronlauge mit den Phosphaten zugleich aus; der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt und daraus das Hg abgeschieden; neuerdings verwendet Eschbaum⁵⁾, was schon von M. Höhnelt⁶⁾ empfohlen wurde, Cyankalium und digeriert nach dem Abstumpfen der Säure mit Natronlauge den Harn bei 60–70°; sonst ist das weitere Verfahren das frühere.

P. Farup⁷⁾ scheidet das Hg aus dem auf 60–80° erwärmten, mit konzentrierter Salzsäure angesäuerten Harn mit Zinkstaub aus. Der abgesaugte Rückstand wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und das Filtrat nach dem Erwärmen mit Zinnchlorürlösung behandelt. Es wird durch ein mit Asbest und Goldasbest gefülltes Zuckerröhrchen filtriert und die Gewichtszunahme des im Luftstrome getrockneten Röhrchens festgestellt; Verfahren ganz wie das von Schumacher-Jung.

Wismut.

Nach toxischen Dosen findet man Albuminurie und Blut im Harn.

Wismut findet sich (S. 395) im Rückstande des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles des Schwefelwasserstoffniederschlags und geht beim Behandeln mit Salpetersäure mit Kupfer und Blei in Lösung.

¹⁾ Zur Herstellung des Goldasbestes hängt man gereinigte feine Asbestfäden in eine ziemlich konzentrierte Goldchloridlösung, trocknet diese in einem Porzellantiegel (Roséscher Tiegel) und erhitzt den Tiegel mit Inhalt schließlich über freier Flamme unter Darüberleiten eines Stromes gereinigten Wasserstoffes.

²⁾ Centralbl. inn. Med. 22. 361.

³⁾ Chem. Zeitung. 1900. 64. 816.

⁴⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1900. 26. 52.

⁵⁾ Pharm. Zeitung. 1902. 47. 260.

⁶⁾ Ebenda. 1900. 45. 126.

⁷⁾ Arch. exp. Path. 1900. 23. 272.

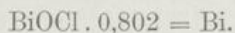
Nachweis.

Die salpetersaure Lösung wird konzentriert, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure verdampft, nach dem Erkalten mit wenig Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat (CuSO_4 und $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$) übersättigt man mit Ammoniak; ein weißer Niederschlag zeigt Anwesenheit von Wismut an.

Dieser Niederschlag (BiSO_4OH) wird abfiltriert, in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung mit alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt; schwarze Fällung Wismut (Wismutoxydul).

Quantitative Bestimmung.

Hiezu dampft man die schwefelsaure Lösung von Kupfer und Wismut nach Entfernung von Bleisulfat ein, nimmt mit etwas salzsäurehaltigem Wasser auf und fällt durch H_2S . Die Sulfide löst man in Salpetersäure, verdampft die Lösung im Wasserbade, fügt zum Rückstande einige Tropfen Salzsäure und verdünnt mit viel Wasser. Das abgeschiedene Wismutoxychlorid filtriert man auf ein bei 100° gewogenes und getrocknetes Filter, wäscht mit Wasser, das einige Tropfen Salzsäure enthält, und trocknet bei 100°C .



Das BiOCl kann man noch mit der 5fachen Menge von Cyankalium schmelzen, das entstandene metallische Wismut nach dem Lösen der Schmelze in Wasser auf einem Filter sammeln, mit Alkohol waschen, trocknen und wägen.

Prüfung auf andere anorganische Stoffe, Arzneimittel.

Borax. Borsäure. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$.

Die Ausscheidung im Harn beginnt nach kurzer Zeit.

Nachweis.

Man dampft den Harn ab, nimmt mit Schwefelsäure auf und extrahiert mit Alkohol. Die filtrierte alkoholische Lösung verbrennt mit grünesäuerter Flamme. Bei Borsäure dampft man den Harn unter Alkalizusatz ab und verfährt weiter wie angegeben.

Bromverbindungen. Bromsalze.**Nachweis.**

1. Wenn nicht größere Mengen vorhanden sind, kann die Abscheidung des frei gemachten Broms im Harne direkt nicht vorgenommen werden, da Harn freies Brom bindet. Man verascht größere Mengen Harn ($\frac{1}{2}$ —1 Liter), den man mit Ätznatron oder kohlensaurem Natron eingedampft hat, und gibt zur Lösung der Schmelze frisches starkes Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff oder Chloroform; Gelbfärbung bis Braunfärbung der letzteren zeigt Brom an.

2. Eine bequeme und schnelle Methode gibt A. Jolles¹⁾ an.

Prinzip.

Paradimethylphenylendiamin gibt mit Brom einen roten Farbstoff. Man verwendet Filtrierpapier, das mit einer Lösung des Reagenses (0,5 : 500 ccm Wasser) getränkt und getrocknet ist.

Ausführung.

10 ccm Harn werden in einem enghalsigen Kölbchen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumpermanganat bis zur Rotfärbung versetzt. In dem Halse des Kölbchens wird ein angefeuchteter Streifen des Papiers (durch Einklemmen in einen Kork) angebracht und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Anwesenheit selbst von Spuren von Brom entsteht auf dem Papiere der charakteristische Farbenring. Auch das von Baubigny empfohlene Fluoreszeinpapier kann verwendet werden; dieses färbt sich rosa.

Chlorsaures Kali. KClO_3 .

Dieses wird schnell resorbiert und fast unzersetzt durch den Urin (Speichel u. s. w.) ausgeschieden; zugleich wird ein dunkler methämoglobinhaltiger Harn entleert.

Nachweis.

1. Man findet Chlorsäure im Harne, wenn man den eventuell verdünnten Harn (bei starker Färbung) mit Salzsäure ansäuert und mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt. Bei gelindem Erwärmen entsteht aus

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1898. 37. 439.

Salzsäure und chlorsaurem Kali Chlor, das aus Jodkalium Jod frei macht und die Stärke bläut.

2. Säuert man Harn mit etwas Schwefelsäure an, färbt mit Indigolösung schwach blau und fügt nun einige Tropfen einer Lösung von schwefliger Säure oder von Natriumsulfit zu, so tritt bei Anwesenheit der Chlorsäure Entfärbung ein.

Zur quantitativen Bestimmung fällt man für den Fall, daß organische Chlorverbindungen nicht vorhanden sind, im Harn die Chloride mit Silbernitrat im Überschuß aus, entfernt das überschüssige Silber mit chlorfreiem Natriumkarbonat, filtriert und glüht den Trockenrückstand. Das chlorsaure Kali geht hierbei in Chlorkalium über, dessen Chlormenge sich leicht nach einer der S. 55—57 angegebenen Methoden bestimmen läßt.

Jodverbindungen, Jodsalze.

Gehen sehr rasch in den Harn über.

Nachweis.

1. Man versetzt Harn (10 ccm) mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder Chlorwasser und Chloroform oder Schwefelkohlenstoff; bei Anwesenheit von Jod wird das Chloroform u. s. w. sehr schön rotviolett gefärbt. Siehe auch S. 57.

Zum Nachweise von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen verfährt man, wenn nichtflüchtige Verbindungen zugegen sind, wie bei der quantitativen Bestimmung des chlorsauren Kalis angegeben wurde. Man fällt den mit Salpetersäure stark angesäuerten Harn mit Silberlösung im Überschuß, scheidet aus dem Filtrate das überschüssige Silber durch kohlensaures Natron ab und dampft das Filtrat hiervon mit einigen Gramm Kalisalpeter ein. Man glüht den Verdampfungsrückstand und bestimmt in diesem die Halogene, wie S. 57 angegeben.

Sind flüchtige Verbindungen vorhanden, dann leitet man durch den, wenn nötig, etwas erwärmten Harn einen Luftstrom und diesen, der die flüchtigen Verbindungen aufnimmt, durch eine zum Glühen erhitzte Verbrennungsröhre. Mit dieser ist ein zum Teil mit Silberlösung gefüllter Kugelapparat verbunden, der die beim Erhitzen der flüchtigen organischen Halogenverbindungen entstandene Salzsäure, Jod- oder Bromwasserstoff (auch freies Jod) aufnimmt und bindet.

2. Man kann auch den Harn mit etwas Kaliumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform versetzen; letzteres wird violettrot gefärbt.

3. Etwas Harn mit Stärkekleister und frischem Chlorwasser versetzt, wird dunkelblau gefärbt; man kann auch den mit etwas Stärkekleister vermischten Harn vorsichtig auf konzentrierte gelbliche Salpetersäure schichten (Ringprobe); ein entstehender blauer Ring — Jod.

Beurteilung.

Probe 3 ist einwandfrei; bei 1 und 2 könnte in größerer Menge vorhandenes Indikan stören.

Kohlenoxydgas. CO.

Ist nicht als solches nachweisbar; der Harn reduziert wegen hohen Zuckergehaltes und ist eiweißhaltig.

Phosphor. P.

Bei Phosphorvergiftung wird wenig Harn (meist ikterisch braungefärbt) entleert, der Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Eiweiß, Leucin, Tyrosin, vermehrte Oxysäuren, Fette, Fettsäuren, auch Zucker, Zylinder, Epithelien enthalten kann.

Nachweis.

Man findet selten ein Leuchten des Harnes nach dem Mitscherlich'schen Verfahren. Man destilliert $\frac{1}{2}$ Liter Harn nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kühler versehenen Kolben. Beim Eintreten der Dämpfe in die Kühlröhre tritt bei Anwesenheit freien Phosphors das charakteristische ringförmige Leuchten ein. (Im verdunkelten Raume beobachten.)

Säuren und ätzende Alkalien.

Im Harn finden sich Blut und Eiweiß. Nach Intoxikationen mit Säuren sind in den ersten Stunden im Urin die betreffenden Salze vermehrt, die Reaktion ist stark sauer; bei Vergiftung mit Alkalien ist die Reaktion stark alkalisch.

II. Organische Stoffe.

Alkaloide.

Die Alkaloide werden nach den angestellten Versuchen durch den Harn bald nach ihrer Aufnahme wohl zum größten Teile in unveränderter Form ausgeschieden und können an den,

den einzelnen Alkaloiden zukommenden, charakteristischen Reaktionen erkannt werden.

Der zur Isolierung der einzelnen Alkaloidgruppen einzuschlagende Gang — das Ausschüttelungsverfahren nach Stas-Otto — ist im kurzen folgender:

Man dampft eine größere Menge Harn (500—2000 ccm) auf dem Wasserbade zum Sirup ein und extrahiert den Verdampfungsrückstand nach Zusatz von etwas Weinsäure mit absolutem Alkohol. Man filtriert von den ausgeschiedenen Salzen ab und verdunstet bei nicht zu hoher Temperatur das alkoholische Filtrat. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und schüttelt nun zuerst bei saurer Reaktion mit Äther 2—3mal aus. Die Ätherlösung läßt man verdunsten. Rückstand I, der Kolchicin, Pikrotoxin enthalten kann.

Die mit Äther erschöpfte wässerige saure Flüssigkeit wird durch gelindes Erwärmen vom Äther befreit und mit Natronlauge im Überschuß versetzt; diese alkalische Flüssigkeit wird nun gleichfalls wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, und zwar empfiehlt es sich hierbei möglichst rasch zu arbeiten, da die Löslichkeit der Alkaloide durch eintretende Kristallisation vermindert wird. Mit Ausnahme des Morphins, das durch die überschüssige Natronlauge in Lösung gehalten wird und aus der ammoniakalischen Lösung in Amylalkohol übergeht, gehen die meisten Alkaloide in den Äther über. Die Ätherlösungen werden, wie oben angegeben, behandelt; bei diesem Verdunsten hinterbleiben etwa vorhandenes Nikotin und Koniin als ölige Tropfen von bekanntem Geruch, andere Alkaloide in amorphem oder kristallinischem Zustande.

In diesem Ätherauszuge können enthalten sein — Rückstand II:

Akonitin, Atropin, Brucin, Chinin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Kokain, Kodein, Koniin, Narkotin, Nikotin, Papaverin, Physostigmin, Strychnin, Thebain, Veratrin.

Die von Äther befreite wässerige, alkalische Flüssigkeit wird nach Zusatz von Chlorammonium ammoniakalisch gemacht und, wenn Apomorphin in Frage kommt, erst mit Äther, andernfalls sogleich mit Amylalkohol, der auf ca. 50° erwärmt ist, wiederholt ausgeschüttelt und der Amylalkohol verdunstet — Rückstand III:

Morphin, Koffein, Theobromin, Kurarin, Cinchonin, Muskarin, Solanin.

Morphin wird aus der karbonat- oder bikarbonathaltigen Flüssigkeit (man gibt zu der wässerigen alkalischen Lösung eine gesättigte Lösung von Natriumbikarbonat) sehr leicht von Chloroform, das 10% Alkohol enthält, aufgenommen (C. Kippenberger). Diese Ausschüttelungsart ist im Gegensatz zu den Arbeiten mit Amylalkohol eine bei weitem angenehmere.

Die erhaltenen Rückstände sind meist verunreinigt und müssen noch weiter gereinigt werden. Zu ihrer Reinigung empfiehlt es sich, die Rückstände in etwas saurem Wasser zu lösen und dann je nach ihrem Übergange in den Äther entweder in alkalischer oder in saurer Lösung auszuschütteln. Man würde also den Rückstand I — die aus saurer Lösung in Äther übergegangenen Alkaloide — in wenig saurem Wasser lösen, dann alkalisch machen und wiederholt mit Äther ausschütteln, der hier nur färbende Bestandteile aufnimmt; nach Entfernung des Äthers säuert man die wässrige alkalische Lösung mit Weinsäure an und schüttelt wieder mit Äther. Die Ätherlösung enthält das freie Alkaloid, das durch Schütteln mit stark verdünnter Natronlauge oder mit Ammoniakflüssigkeit entzogen werden kann. Macht man die alkalische Flüssigkeit wieder sauer und schüttelt mit Äther aus, so bleiben beim Verdunsten des Äthers die Alkaloide schon in recht reinem Zustande zurück.

Rückstand II — die aus alkalischer Lösung in Äther übergegangenen Alkaloide — würde man zur Reinigung in Wasser mit etwas Weinsäure lösen und diese Lösung bei deutlich saurer Reaktion mit immer erneuten Mengen von Äther schütteln, bis das Reinigungsmittel nicht mehr gefärbt erscheint. Die so gereinigte, wässrige, saure Flüssigkeit wird nun alkalisch gemacht und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält beim Verdunsten des Äthers reine Rückstände.

Rückstand III würde wie I und II entsprechend mit den hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu behandeln sein.

Mit den einzelnen Rückständen, wenn solche vorhanden sind, stellt man erst allgemeine Alkaloidreaktionen an. Man löst den Verdunstungsrückstand in wenig schwach saurem Wasser, gibt kleine Tropfen auf Uhrgläser und versetzt mit den Alkaloidreagentien. Ergibt diese Prüfung weder eine

Fällung, noch eine Trübung, so sind keine Alkaloide vorhanden; entsteht eine Fällung, so prüft man die gereinigten Rückstände auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, Erdmanns und Fröhdes Reagens; zum definitiven Nachweis sind die den einzelnen Alkaloiden zukommenden Reaktionen anzustellen.

Erdmanns Reagens: 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (10 Tropfen konzentrierte HNO_3 : 100 ccm Wasser) auf 20 g reine Schwefelsäure.

Fröhdes Reagens: Reine Schwefelsäure, die in jedem Kubikzentimeter 1 mg molybdänsaures Natron oder Ammon enthält. Stets frisch bereiten!

Allgemeine Alkaloidreagentien sind:

Jodjodkalium. (5 Teile Jod, 10 Teile Jodkalium : 100 Teilen Wasser.)

Phosphorwolframsäure. (10 g wolframsaures Natron, 6–8 g Natriumphosphat in 50 ccm salpetersaurem Wasser.)

Phosphormolybdänsäure. (5 Teile molybdänsaures Natron, 1 Teil phosphorsaures Natron löst man in möglichst wenig Wasser und fügt soviel Salpetersäure hinzu, bis die Lösung gelbgefärbt erscheint.)

Gerbsäure. (1 Teil Tannin : 8 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol.)

Wismutjodidjodkalium. (Man trägt Wismutjodid in eine warme, konzentrierte, wässrige Lösung von Jodkalium ein, solange es davon aufgenommen wird und vermischt diese Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Jodkaliumlösung.)

Quecksilberjodidjodkalium. (13,5 g Quecksilberchlorid + 49,8 g Jodkalium : 1 Liter Wasser.)

Die Reaktionen für die wichtigsten Alkaloide finden sich bei diesen angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung eines vorhandenen Alkaloides kann man, da aus dem Harn in der angegebenen Weise diese Pflanzenstoffe ziemlich rein gewonnen werden können, die ätherische Lösung des Alkaloides auf einem gewogenen Uhrglase vorsichtig verdunsten lassen, über Schwefelsäure trocknen und dann wägen.

Akonitin.

Wird durch den Harn relativ schnell und unverändert ausgeschieden. Die Akonitalkaloide sind leicht zersetzlich und keine einheitlichen Körper.

Nachweis.

Am besten durch die Jürgenssche Reaktion.

Man löst den Verdunstungsrückstand der Ätherlösung in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers, gibt ein Körnchen Jodkalium hinzu und läßt ver-

dunsten. Unter dem Mikroskope sieht man rhombische, tafelförmige, an den spitzen Kanten abgestumpfte Kristalle, manchmal kreuzförmig durchwachsen.

Alkohol, Äthylalkohol. $C_2H_5.OH$.

Geht nach Genuß nur großer Mengen, als solcher allerdings in geringen Mengen in den Harn über; kann bei Diabetes, durch Gärung des Harnes, auch schon in der Blase entstehen.

Nachweis.

Man destilliert den Harn, läßt das Destillat über gebranntem Kalk stehen und destilliert nochmals; die ersten Anteile fängt man dann auf.

1. Mit Jodkalium und Kalilauge — Jodoform.
2. Alkohol und Benzoylchlorid — Benzoesäure-äthylester; der aromatische Geruch dieses tritt besonders nach Hinwegnahme des überschüssigen Benzoylchlorids durch Kalilauge auf. Sehr empfindlich.
3. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat erhitzt, wird das Destillat grün.

Aloe.

Wird zum Teil durch den Harn ausgeschieden.

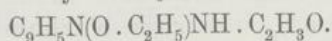
Nachweis.

Aloinhaltigen Harn schüttelt man mit Essigäther und versetzt diese Lösung mit Piperidin; es tritt violettrote (eventuell blaue) oder gelbe Farbe ein, je nachdem Natal-Aloe oder Barbados-Aloe vorlag; die gelbe Farbe der letzteren bleibt nach Zusatz von verdünnter Essigsäure bestehen, die wässrige Lösung ist aber dann violettrot.

Amylnitrit. $C_5H_{11}O.NO$.

Der Harn enthält Zucker, Methämoglobin und wird rechtsdrehend.

Analgen. Äthoxy-Acetylamidochinolin.



Erscheint im Harne zum Teil als Benzoesäure, zum Teil als Oxäthylamidochinolin.

Nachweis.

1. Nach größeren Dosen ist der Harn blutrot gefärbt; diese Farbe geht auf Zusatz von Kalilauge oder Natriumkarbonat in Gelb über. (Unterschied von Blut.)
2. Schüttelt man nach dem Ansäuern mit Äther aus und löst den Verdunstungsrückstand in Wasser, so gibt dieser mit Chlorkalk eine hellpurpurrote Färbung.
3. Man setzt zum angesäuerten Harne Eis und etwas Natriumnitrit und dazu eine alkalische Auflösung von β -naphtholdisulfosaurem Natrium — dunkelkirschrote Färbung.

Anilin. $C_6H_5.NH_2$.

Im Harne zum Teil als Alkalisalz der Paramidophenolschwefelsäure. Nach reichlicher Zufuhr als Anilin (F. Müller).

Der Harn kann Zucker, Hämoglobin, Methämoglobin, Hämatin enthalten.

Nachweis des Anilins.

Das Destillat des Harnes oder der mit Wasser aufgenommene Verdunstungsrückstand der Ätherausschüttelung gibt mit Bromwasser Fällung, wird durch Chlorkalk violett, auf Zusatz von Kairinlösung, verdünnter Salzsäure und Kaliumnitrit sehr schön blau (Ehrlich) und gibt die Millonsche Reaktion.

Nachweis des Paramidophenols s. Antifebrin.

Antifebrin. Acetanilid. $C_6H_5NH(CH_3.CO)$.

Erscheint im Harne teils als Ätherschwefelsäure, Paramidophenol- und Acetylparamidophenolschwefelsäure, teils als Glykuronsäurederivat. Antifebrinharn ist linksdrehend und reduziert Fehling; auch ist er meist reich an Urobilin; manchmal zeigt der Harn eine moosgrüne Farbe.

Nachweis.

Man kocht 10—20 ccm Harn mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure, fügt nach dem Erkalten einige Kubikzentimeter 5 % wässriger Karbolsäurelösung und tropfenweise verdünnte Chromsäure oder filtrierte Chlorkalklösung (ca. 1 %) zu. Die Flüssigkeit wird

rot und nach dem Übersättigen mit Ammoniak (Aufschichten — Zonenreaktion) schön blau — Indophenolreaktion (Nachweis des Paramidophenols).

Bei dunkel gefärbten Harnen wird der durch Verdunsten etwas eingeeengte Harn einige Minuten mit Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Ätherauszuges wird mit Wasser aufgenommen, mit der Phenollösung versetzt und wie angegeben behandelt.

Antipyrin. Phenyl dimethylpyrazolon. $C_9H_6N_2O(CH_3)_2$.

Das Antipyrin geht zum Teil als Oxyantipyringlykuronsäure, zum Teil als solche in den Harn über.

Antipyrinharn zeigt nach Penzoldt zuweilen gelbe bis blutrote Farbe (wie Blutharn) und Dichroismus; im durchfallenden Lichte ist die Lösung rot, im reflektierten grünlich. Bei Antipyringenuß sind die Ätherschwefelsäuren vermehrt, die Sulfate vermindert. Man beobachtet auch Albuminurie, Glykosurie, Hämaturie.

Nachweis.

1. Auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid wird die in dünnen Schichten rotgelbe Färbung schön dunkelrot und verschwindet beim Erwärmen nicht (Unterschied von Acetessigsäure).

Stark gefärbten Harn schüttelt man nach Zusatz von Ammoniak mit Chloroform aus und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid.

2. Wird Harn mit Salzsäure gekocht und nach dem Neutralisieren mit Natronlauge destilliert, so ist im Destillate Antipyrin nachweisbar; nach Zusatz von salpetrigsaurem Natron und von Essigsäure entsteht grüne Färbung. Antipyrin gibt auch Alkaloidreaktionen und gibt mit Pikrinsäure Fällungen. (Vorsicht bei Eiweißprüfung mit Pikrinsäure.)

Antiseptin. Paramonobromacetanilid. $C_6H_4Br-NH.C_2H_3O$.

Nachweis s. Brom und Acetanilid.

Arbutin. $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$.

Zerfällt im Organismus in Zucker und in hydrochinon-schwefelsaure und methylhydrochinon-schwefelsaure Salze, die

Linksdrehung verursachen. Da außerdem je nach der Menge dieser Salze auch die Gärfähigkeit des zuckerenthaltenden Harnes gehindert oder aufgehoben werden kann, so ist bei der Prüfung auf Zucker im Harne Vorsicht geboten, wenn der Verdacht besteht, daß Auszüge von Bärentraubenblättern oder Heidelbeerblättern, die Arbutin enthalten und als Geheimmittel zur Beseitigung der Harnruhr verkauft werden, zur Anwendung gekommen sein sollten. Hier liegt der Fall vor, daß auch die Gärprobe versagen könnte; aber auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers würde unrichtige Werte geben. Der Harn ist manchmal olivgrün.

Nachweis.

Eisenchlorid gibt eine blaue Färbung.

Aristol. Dithymoldijodid. $C_{20}H_{24}O_2J_2$.

Nachweis.

Im Harne ist Jod nachweisbar; s. Thymol.

Asaprol, β -Naphthol- α -monosulfosaures Calcium.



Nachweis.

Wird im Harne rasch ausgeschieden; durch Eisenchlorid nachweisbar, es entsteht eine blaue Färbung.

Atropin. $C_{17}H_{23}NO_3$.

Wird im Harne unverändert ausgeschieden.

Nachweis.

1. Physiologischer Versuch. Wenige Tropfen Harn ins Katzenauge gebracht, bewirken eine Erweiterung der Pupille.
2. Das im Porzellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampfte Atropin gibt einen Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge übergossen, sich prächtig violett, dann kirschrot färbt.
3. Beim Erhitzen ist ein eigentümlicher Geruch, besonders nach Zusatz von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 2 ccm Wasser zu bemerken; Kaliumdichromat zur heißen Mischung gegeben, erzeugt einen Geruch an die Blüten von *Spiraea ulmaria* erinnernd; beim Erwärmen der Mischung — Bittermandelölgeruch.

Betol. β -Naphthyl-Salicylsäureäther. $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.OC_{10}H_7 \end{cases}$.

Nachweis.

Die Salicylsäure durch Eisenchlorid.

Blausäure. CNH.

Im Harne finden sich nach Einnehmen von Blausäure Rhodanverbindungen (Thiocyanursäure) S. 64. Der Harn kann rechts drehen und wirkt reduzierend.

Brucin. $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$.

Wird im Harne als solches ausgeschieden.

Nachweis.

1. Konz. Salpetersäure = blutrot.
2. Konz. Schwefelsäure + Salpeter = blutrot.

Cascara sagrada und Rhamnus cathartica.

Meist gelbgefärbter Harn.

Nachweis.

Kocht man den Harn nach Zusatz von Alkalien auf, so fallen die Phosphate mit roter Farbe aus, die sich in Essigsäure rot lösen. Der Farbstoff geht in Äther mit gelber Farbe über (s. auch Rheum).

Chinin. $C_{19}H_{20}N_2 \begin{cases} O.CH_3 \\ OH \end{cases} + 3H_2O$.

Wird größtenteils durch den Harn ausgeschieden; ein Teil (aber nur Spuren) soll in Dihydroxylchinin übergehen.

Nachweis mit dem isolierten Chinin (aus alkalischer Lösung mit Äther).

1. Man versetzt die wässrige Lösung mit frischem Chlorwasser und darauf sofort mit Ammoniak — prächtige smaragdgrüne Färbung (Thalleiochininreaktion).
2. Eine Lösung mit etwas Säure zeigt Fluoreszenz und dreht links.
3. Erwärmt man das isolierte Chinin mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter alkoholischer Jodlösung, so erhält man im auffallenden Lichte grüne, metallglänzende Blättchen (Herapathit).

Chloralformamid. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HCO} \cdot \text{NH}_2$.

Chloralhydrat. $\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{COH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$.

Das Chloral erscheint im Harne beinahe ganz als Urochloralsäure.

Nachweis.

Urochloralsäurehaltiger Harn reduziert Fehling, aber nicht alkalische Wismutlösung; ferner dreht er links; die Urochloralsäure wird durch Bleiessig gefällt; es beruht darauf ihre Isolierung. Die Urochloralsäure kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln, die bei 142° schmelzen.

Nach D. Vitali¹⁾ wird der Harn bis zur Hälfte seines Volumens konzentriert, mit Bleiacetat in geringem Überschusse und dann mit Bleiessig versetzt, bis ein Niederschlag entsteht und nun Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugegeben. Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure im Überschusse behandelt, die Mischung schwach erwärmt und das Bleisulfat abfiltriert. Das die Urochloralsäure enthaltende saure Filtrat wird $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, um die Säure in Glykuronsäure und in Trichloräthylalkohol zu spalten; man gibt dann zur Flüssigkeit Zinkpulver und verwandelt hiedurch den Trichloräthylalkohol in gewöhnlichen Alkohol; man macht alkalisch, filtriert vom Zinkkarbonat ab und isoliert den Alkohol aus dem Filtrate durch Destillation. Das Destillat destilliert man noch einige Male über Ätzkalk und stellt schließlich die S. 411 angegebenen Reaktionen an.

Chloroform. CHCl_3 .

Im Körper sollen $\frac{2}{3}$ zersetzt werden; nach reichlicher Narkose wird ein dem Cystin ähnlicher Körper beobachtet.

Nach D. Vitali²⁾ ist unverändertes Chloroform im Harne nach Chloroformnarkose nicht auffindbar, auch kann durch

¹⁾ Bollet. chim. farm. 1899. 38. 377.

²⁾ Ebenda 1899. 38. 249.

Destillation keine chlorhaltige Substanz aus solchen Harnen abgeschieden werden. Im Harne wurden dann Gallenfarbstoffe, Eiweiß, Zylinder, Blutkörperchen u. s. w., auch Zucker beobachtet.

Da es von Interesse sein kann, nachweisen zu müssen, ob eventuell Chloroform zur Konservierung verwendet wurde, so folgen einige für Chloroform charakteristische Proben.

Nachweis.

1. Chloroformhaltiger Harn reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung.
2. Man destilliert den im Wasserbade auf 50—60° erwärmten Harn mit einem Strom Kohlensäure und fängt das Destillat auf. Wird dieses mit einigen Tropfen Anilins und alkoholischer Kalilauge versetzt und erwärmt, so tritt ein ekelhafter Geruch nach Isocyanphenyl, Isonitril auf (Carbylaminprobe).
3. Thymol in Alkohol und Kalilauge gelöst, gibt mit dem chloroformhaltigen Destillate erwärmt dunkelviolette Färbung (Vitali); β -Naphtol an Stelle des Thymols gibt vorübergehende Blaufärbung (Lustgarten).
4. Man leitet durch den auf 50° erwärmten Harn einen Luftstrom und diesen durch eine glühende Röhre, verbunden mit einem Liebig'schen Kugelapparat, der Silberlösung enthält. Die Chloroformdämpfe werden zersetzt und vom Silber absorbiert; aus der Menge des Chlorsilbers läßt sich das Chloroform berechnen.

Chrysarobin. $C_{30}H_{26}O_7$.

Nachweis.

Wird hauptsächlich als Chrysophansäure abgeschieden (s. Rheum).

Diaphtol. o-Oxychinolin-m-Sulfonsäure.

Nachweis.

Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung.

Dionin. Salzsaures Äthylmorphin. $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot HCl + H_2O$ (s. Morphin).

Euphorin. Phenyläthylurethan. $\text{CO} \begin{cases} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) \end{cases}$.

Nachweis.

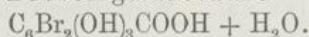
Der Harn zeigt direkt oder nach dem Destillieren mit kohlen saurem Kali die Reaktion des p-Amidophenols (s. Acetanilid).

Exalgin. Orthomethylacetanilid. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (s. Acetanilid).

Formalin. $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$.

Wird im Harn nach dem Einatmen von Formalindämpfen als Ameisensäure (S. 88) vorhanden sein.

Gallobromol. Dibromgallussäure.



Nachweis.

Das abgespaltene Brom und die Gallussäure (s. Tannin).

Glycerin. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

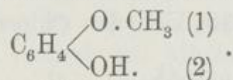
Dieses findet sich nach H. Leo im Harn nur nach Einnehmen größerer Glycerinmengen.

Nach Antichievich sind nach Glyceringenuß Nephritis und Hämoglobinurie beobachtet worden.

Nachweis.

Das Glycerin muß dem Harn durch Alkohol entzogen werden (S. 385).

Guajakol. Brenzkatechinmonomethyläther.



Ist kurze Zeit nach dem Einnehmen im Harn nachzuweisen.

Nachweis.

Das Guajakol muß aus dem Harn erst isoliert werden. Man versetzt Harn mit etwas Salzsäure und destilliert im Dampfstrom (S. 87), schüttelt zur Entfernung der sauren Produkte mit verdünntem Ammoniak aus und destilliert fraktioniert. Die niedrig siedende Hauptfraktion wird in dem gleichen Volumen Äther gelöst und mit einer konzentrierten alkoholischen Ätzkalilösung im Überschuß versetzt. In Äther unlösliches Guajakol-

kalium wird mit Äther gewaschen, aus Alkohol umkristallisiert, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das freie Guajakol durch nochmalige Rektifikation gewonnen. Die alkoholische Lösung wird durch sehr wenig Eisenchlorid blau, auf weiteren Zusatz smaragdgrün gefärbt.

Heroin. Diacetylmorphin $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2$ (s. Morphin).

Hypnon. Acetophenon. Phenylmethylketon. $CO \begin{matrix} \swarrow C_6H_5 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$.

Wird im Organismus zu Kohlensäure und Benzoesäure; letztere wird als Hippursäure (S. 284) ausgeschieden.

Jodoform. CHJ_3 .

Geht bei äußerlicher Anwendung als Jodalkali, Jodsäure in den Harn über; bei Jodoformintoxikationen kann das Jod zum größten Teil in organischer Verbindung vorhanden sein. Nach neueren Versuchen von S. Angiolani findet sich aber das Jodoform auch nach Darreichung relativ hoher und wiederholter Mengen zum größten Teil als Jodid, zum kleinsten als Alkalijodat, nicht als organische Jodverbindung.

Nachweis. S. Jodkali.

Kairin. Salzsaures Äthyl-Oxytetrahydrochinolin.
 $C_9H_{10}(C_2H_5)NO.HCl$.

Erscheint als Ätherschwefelsäure im Harn, der Methämoglobin enthalten kann.

Nachweis.

1. Durch Silbernitrat, Eisenchlorid färbt sich Harn nach Kairingenuß dunkelviolet (Renzone), mit Essigsäure und Chlorkalklösung schön fuchsinrot (Petri).
2. Der Kairinharn ist häufig gelbgrün, dreht nach großen Dosen links und reduziert Fehling; scheint gepaarte Glykuronsäure zu enthalten.

Kakodylsäure. $(CH_3)_2AsO_2H$.

Das Natriumsalz derselben wird therapeutisch verwertet; ein Teil wird im Körper oxydiert und tritt als arsenige Säure oder als Arsensäure im Harn auf, während der größere Teil der Kakodylsäure als solche ausgeschieden wird (A. Heffter).

Nachweis.

1. Der Harn, der den leicht zu erkennenden Kakydylgeruch zeigt, wird mit phosphoriger Säure erhitzt; es tritt der starke knoblauchartige Geruch auf (A. Heffter).
2. Bestimmung des Arsens nach dem allgemeinen Gang (S. 394).

Kampher.

Erscheint im Harne zum Teil in Gestalt von 2 Kampherglykuronsäuren, einer kristallinen und einer amorphen und einer amorphen stickstoffhaltigen gepaarten Säure (s. S. 186).

Kantheriden, Kantharidin.

Kantharidin erscheint in geringen Mengen im Harne; es wirkt stark reizend auf die Nieren; im Harne sind meist Eiweiß, Epithelien, Zylinder, reichlich Blut vorhanden.

Nachweis.

Man kocht den Harn mit Kalilauge, zersetzt das gebildete Kaliumkantharidat mit Schwefelsäure und schüttelt das Kantharidin mit Chloroform aus. Der Rückstand der Chloroformlösung wird in Mandelöl gelöst und auf seine blasenziehende Wirkung geprüft.

Karbolsäure, s. Phenol (S. 262).

Koffein. $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$.

In den Harn geht wenig unverändertes Koffein über, meist wird dasselbe in Xanthin umgewandelt.

Nachweis.

Mit Salpetersäure, besser mit frischem Chlorwasser, zur Trockne verdampft, verbleibt ein rotgelber Rückstand, der in Berührung mit Ammoniak purpurrot wird.

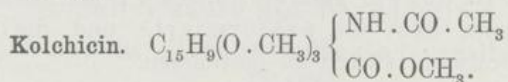
Kokain. Methyl-Benzoyl-Ecgonin. $C_{17}H_{21}NO_4$.

Soll im Harne zu finden sein, wird aber im Organismus schnell zersetzt.

Nachweis.

1. Eine wässrige Kokainlösung, mit 2–3 ccm Chlorwasser erhitzt und mit 2–3 Tropfen 5% Palladiumchloridlösung versetzt, gibt einen schönen roten Niederschlag.

2. Fügt man zu einer wässrigen konzentrierten Lösung von Kokainhydrochlorid tropfenweise Kaliumpermanganatlösung (1:100), so scheiden sich violette Kriställchen von Kokainpermanganat aus.
3. Mit Goldchlorid charakteristische Fällung (Mikroskop).



Ausscheidung auch durch den Harn.

Nachweis.

Mit konzentrierter Salpetersäure gibt die zur Trockne verdampfte Lösung eine violette, dann braunrote Färbung, beim Verdünnen nach Zusatz von Alkali orangerot werdend.

Koloquinten.

Diese wirken in größeren Gaben nierenreizend; man kann die für eine akute Nephritis und für Cystitis charakteristischen Merkmale im Harne vorfinden.

Kopaivbalsam.

Im Harne sind wahrscheinlich Terpene, Glykuronsäureverbindungen zugegen; auch Blut und Eiweiß kann vorhanden sein.

Nachweis.

1. Solcher Harn gibt mit Salzsäure zuerst meist eine Trübung (Ausscheidung von Harzsäuren), dann eine schön rote Färbung (Kopaivarot), beim Erhitzen violett werdend; Oxydationsmittel (Chlorkalk, Jodtinktur) befördern die Reaktion. Die salzsaure Lösung zeigt drei Absorptionsstreifen in Orange, Grün und Blau.
2. Beim Kochen entwickelt sich Harzgeruch.
3. Eine durch Säure beim Kochen hervorgerufene Trübung verschwindet mit Alkohol oder Petroläther (Unterschied von Eiweiß).
4. Der Harn dreht schwach links und reduziert Fehling.

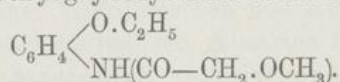
Kreolin. Kresolpräparate — Sulfonsäuren der Kresole.

Die gepaarten Schwefelsäuren sind vermehrt, die Sulfate vermindert.

Nachweis.

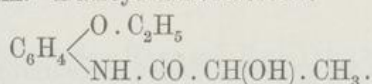
1. Der Harn ist dunkel gefärbt (Auftreten freier Phenole).
2. Es empfiehlt sich, die präformierte und die gepaarte Schwefelsäure zu bestimmen.

Kryofin. Methylglycolyl-Phenacetin.



Scheint sich im Organismus ähnlich umzusetzen, wie das Phenacetin. Gibt die dort aufgeführten Reaktionen.

Laktophenin. Laktyl-Phenetidin.



Man findet zuweilen durch Gallenfarbstoffe dunkelbraun gefärbten Harn.

Nachweis.

Gibt die Indophenolreaktion, s. Antifebrin.

Lysidin. Methylglyoxalidin. $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$

Wird zum Teil als solches ausgeschieden.

Nachweis.

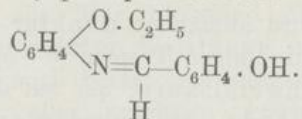
Der Harn wird eingeeengt, mit konz. Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt; man entwässert die Chloroformlösung mit Kaliumkarbonat und destilliert das Chloroform ab. Lysidin hinterbleibt als Kristallmasse; die wässrige Lösung gibt mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge geschüttelt ein schwer lösliches, bei 244° schmelzendes Dibenzoyläthylendiamin (Ladenburg).

Lysol. Lösung von Teerölen in neutraler Seife. Enthält Kresole.

Nachweis.

S. Kreolin, Phenol.

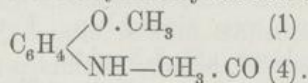
Malakin. Salicylparaphenetidin.



Nachweis.

S. Salicylsäure und Phenacetin.

Methacetin. Paraoxymethylacetanilid.



Nachweis.

Wird durch die Paramidophenolreaktion (Acetanilid) erkannt.

Methylenblau, Pyoktanin.

Methylenblauhaltige Harne sind grün, blaugrün bis blau gefärbt.

Morphin. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Nachweis.

1. Konzentrierte Schwefelsäure, die 0,2–0,3% molybdänsaures Natron enthält — Fröhdes Reagens — gibt mit Morphin eine prachtvolle rote Färbung.
2. Wird die Lösung von wenig Morphin in 1–1,5 ccm rauchender Salzsäure nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 100–120° verdampft, so färbt sie sich purpurrot (Bildung von Apomorphin). Fügt man dem Rückstande wiederum etwas Salzsäure hinzu, neutralisiert mit Natriumbikarbonat und setzt schließlich kleine Mengen einer alkoholischen Jodlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv smaragdgrün; die grüne Substanz ist in Äther mit Purpurfarbe löslich (Pellagri).
3. Mischung von Morphin + Rohrzucker + konzentrierte Schwefelsäure = intensiv rot.
4. Aus einer Lösung von Jodsäure macht Morphin nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure Jod frei, das von Chloroform mit violetter Farbe gelöst wird.

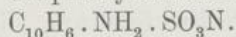
Naphtalin. C_{10}H_8 .

Geht als α - und β -Naphtolglykuronsäure in den Harn.

Nachweis.

1. Der Harn wird allmählich dunkler — schwarz.
2. Man fügt zu einigen Tropfen (3—5) 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure; der auf der Säure schwimmende Harn färbt sich besonders an der Berührungsstelle schön dunkelgrün (Penzoldt). (Reaktion auf α -Naphtolglykuronsäure.)
3. Naphtalinharn gibt mit einigen Tropfen Ammoniak oder Natronlauge eine blaue Fluoreszenz (Edlefsen). (Reaktion auf β -Naphtol.)
4. 5—6 ccm Harn nehmen mit 3—4 Tropfen Chlorkalklösung und einigen Tropfen Salzsäure vermischt, zitronengelbe Färbung an. Schüttelt man mit Äther, so nimmt dieser die Farbe auf; dieser Äther auf 1% wässrige Resorcinlösung geschichtet und mit einigen Tropfen Ammoniak geschüttelt, färbt das Resorcin schön blaugrün, mit Salpetersäure kirschrot (Edlefsen).

Naphthionsäure. Naphthylaminsulfosäure.



Erscheint kurz nach dem Einnehmen im Harne.

Nachweis.

1. Harn, der nur Spuren Naphthionsäure enthält, zeigt beim Verdünnen mit viel Wasser eine schön bläuliche Fluoreszenz.
2. 5 ccm des Harnes werden mit 5—6 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 5 Tropfen 2,5% Natriumnitritlösung kräftig durchgeschüttelt; wird dann 1 ccm konzentrierten Ammoniaks zugefügt, so entsteht Rotfärbung (Bildung von Azofarbstoff, E. Riegler).

Naphtol. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$.

Wird bei äußerlicher Anwendung als Ätherschwefelsäure durch den Harn ausgeschieden.

Nachweis.

Man destilliert ca. 500 ccm Harn nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Wasserdampf, schüttelt das Destillat mit Äther und verdunstet die Ätherlösung. Den Rückstand löst man in Alkohol, versetzt mit wenig Tier-

kohle und erwärmt gelinde; man filtriert und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand gibt beim Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge und etwas Chloroform oder noch besser mit einigen Chloralhydratkristallen eine prächtige grünblaue Färbung (Lustgarten).

Nitrobenzol. $C_6H_5NO_2$.

Der Harn kann nach Nitrobenzol riechen und neben Methämoglobin bezw. Hämatin, Eiweiß, Gallenfarbstoffen eine linksdrehende und reduzierende Substanz enthalten.

Nachweis.

Man destilliert Harn mit Wasserdampf und löst übergegangene ölige Tropfen in Alkohol. Die alkoholische Lösung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt gibt Anilin. Man macht die Flüssigkeit alkalisch und entzieht das Anilin mit Äther. Der Rückstand der Ätherlösung färbt sich mit einer Chlorkalklösung violett (s. Anilin).

Oxalsäure. $C_2H_2O_4$.

Scheidet sich nach Vergiftungen zum Teil als solche auch im Harne aus, der dann Eiweiß, mitunter Blut, Fetttropfchen, Zucker, Calciumoxalat, Zylinder enthält. Ein weiterer Teil der Oxalsäure wird verbrannt, ein anderer in oxalsauren Kalk verwandelt.

Nachweis. (Siehe Oxalsäure, S. 140.)

Phenacetin. Oxyäthylacetanilid. $C_6H_4 \begin{cases} O-C_2H_5 \\ NH(CH_3CO) \end{cases}$.

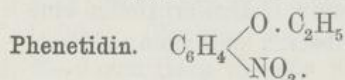
Wird im Harne zum Teil als Phenetidin, zum Teil als Paramidophenol und in Form einer gepaarten Schwefelsäure, zum Teil als Glykuronsäureverbindung abgeschieden.

Nachweis.

1. Gibt die Indophenolprobe (s. Acetanilid).
2. Man setzt dem Harne zwei Tropfen Salzsäure und zwei Tropfen einer 1% Natriumnitritlösung zu; bringt man alkalische wässrige α -Naphthollösung und etwas Natronlauge zu, so tritt Rotfärbung auf, die mit Salzsäure violett wird (Müller).

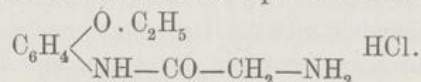
Wenn die Reaktion nicht gelingt, dann koche man vorher den Harn 2–3 Minuten lang mit $\frac{1}{4}$ Vol. konzentrierter Salzsäure zur Spaltung der gebildeten Ätherschwefelsäure und verfähre wie angegeben.

3. Harn nach größeren Mengen Phenacetin ist intensiv gelb und wird mit Eisenchlorid, auch mit Chromsäure (3% Lösung), mit Chlorkalk dunkel, braunrot bis schwarzgrün gefärbt.
4. Phenacetinharn zeigt Linksdrehung und reduziert Fehling, gärt aber nicht.



Gibt die Reaktion 2. von Phenacetin.

Phenokollsalze. Phenocollum hydrochloricum; das salzsaure Salz des Amidoacet-p-Phenetidins.



Scheidet sich schnell im Harn aus; der Harn zeigt braunrote, ja tiefschwarzbraune Färbung.

Nachweis.

Mit Eisenchlorid noch dunklere Färbung.

Phenol. Benzophenol. Karbolsäure. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Im Harne zum Teil als Phenolsulfosäure, zum Teil als Hydrochinon und Hydrochinonschwefelsäure vorhanden; die Farbe des Harnes ist grünlichbraun, bald an der Luft nachdunkelnd; man findet in solchem Harne dann fast immer Eiweiß, hyaline Zylinder, Epithel, Blut. Die Sulfatschwefelsäure wird gebunden und nimmt ab, ja sie kann ganz verschwinden, so daß solcher Harn nach Zusatz von Essigsäure und Baryumchlorid keine oder eine nur geringe Trübung zeigt.

Nachweis. S. 262.

Pikrinsäure. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Ausscheidung als solche und als Pikraminsäure (?) vor allem durch den Harn.

Nachweis.

1. Der Harn ist orangegelb-rot gefärbt und kann reichlich Indikan, auch Eiweiß, Blut enthalten.

2. Mit Cyankalium entsteht beim Erwärmen Rotfärbung, ebenso mit Kalilauge und Traubenzucker.

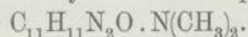
Piperazin. Diäthylendiamin. $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$.

Wird als solches ausgeschieden.

Nachweis.

1. Durch Pikrinsäure und durch Wismutjodidjodkalium wird Piperazin gefällt.
2. Man scheidet die Erdphosphate durch Kalilauge aus dem Harn ab, säuert das Filtrat mit wenigen Tropfen Salzsäure an, versetzt darauf mit Wismutjodidjodkaliumlösung, erwärmt, kühlt ab und filtriert. Beim Reiben mit einem Glasstabe kristallisiert aus dem Filtrate allmählich die Wismutverbindung als feines, rotes Pulver aus.
3. Charakteristisch ist auch die Benzoyl-Piperazinverbindung, die in rhombischen Blättchen kristallisiert.

Pyramidon. Dimethylamidoantipyrin.

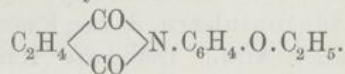


Harn nach Pyramidongebrauch zeigt gewöhnlich eine hell purpurrote, an Hämatoporphyrinharn erinnernde Farbe und scheidet ein aus roten Nadelchen bestehendes Sediment ab; der rote Farbstoff ist durch Essigäther mit tiefrubinroter Farbe isolierbar (nach M. Jaffé Rubazonsäure III). Neben weiteren Stoffwechselprodukten findet sich eine gepaarte Glykuronsäure und ein Körper, unzweifelhaft Antipyrilharnstoff. Unverändertes Pyramidon war nicht nachzuweisen (Jaffé).

Nachweis.

1. Mit gleichen Teilen 2% Eisenchloridlösung versetzter Harn wird dunkelbraun-amethystfarben.
2. Mit sehr verdünnter alkoholischer Jodlösung (10% alkohol. Jodlösung wird auf das 10fache mit Wasser verdünnt) überschichtet entsteht ein violetter Ring, allmählich rotbraun werdend (Jolles).

Pyrantin. Succinyl-Phenetidin.



S. Phenetidin.

Resorcin. $C_6H_4(OH)_2$.

Wird im Harn teils als solches, teils als Ätherschwefelsäure ausgeschieden.

Nachweis.

1. Im Harn direkt. Resorcinprobe von Edlefsen siehe Naphtalinprobe 4.
2. Nach dem Isolieren. Man dampft Harn auf seinen vierten Teil ein, kocht den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus; den Verdampfungsrückstand der Ätherlösung nimmt man mit Wasser auf, kocht mit kohlensaurem Baryt, filtriert und verdunstet nach dem Behandeln mit Tierkohle. Der mit Wasser gelöste Rückstand wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt, reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling; mit Bromwasser Fällung von Tribromresorcin.
3. Trockenes Resorcin, mit Phtalsäureanhydrid auf 200° erhitzt, bildet Fluorescein; die wässrige Lösung des Rückstandes zeigt, mit Ammoniak versetzt, prachtvolle Fluoreszenz, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden goldgelb.

Rhamnus s. Cascara.**Rheum. Senna.**

Die intensive gelbe oder grünlichgelbe Färbung von Harn nach dem Einnehmen von Rheum oder Senna rührt von der in diesen Drogen enthaltenen Chrysophansäure her.

Nachweis.

1. Der gelb bis grünlichgelb gefärbte Harn wird auf Zusatz von Alkalien gelbrot bis purpurrot und gibt die Hellersche Probe; die Färbung verschwindet aber auf Säurezusatz. (Unterschied von Blutfarbstoff.)
2. Schüttelt man nach Penzoldt Harn bei saurer Reaktion mit dem halben Volumen Äther, so wird die Chrysophansäure vom Äther gelöst; dieser Äther färbt auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge diese rot. (Unterschied von Santoninharn, dessen Farbstoff durch Äther nicht extrahiert wird.) Der rote Harn von Rheum und Senna wird durch reduzierende Mittel (Zink-

staub, Natriumamalgam) entfärbt — Santoninharn nicht. Chrysophansäure wird durch Barytwasser oder Kalkmilch gefällt und scheidet sich mit dem Niederschlage aus — Santoninharn behält seine Farbe.

3. Mit Salzsäure versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, entsteht auf Zusatz von Kaliumhydroxyd an der Berührungsstelle ein violetter Ring (E. Proksch).

Saccharin, Orthosulfaminbenzoesäureanhydrid,

Benzoesäuresulfimid. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}.$

Geht nach den angestellten Versuchen in den Harn über; der Harn hatte süßen Geschmack.

Nachweis.

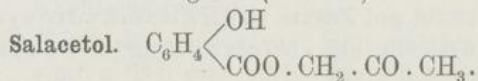
1. Man wird den etwas mit Phosphorsäure angesäuerten Harn mit Äther ausschütteln und den Ätherrückstand auf seinen Geschmack prüfen; widerlich süß bei Saccharin; man dampft den Ätherrückstand im Silber-tiegel mit etwas konzentrierter Natronlauge ein und erhitzt eine $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbade auf 250° ; die Lösung der Schmelze in Wasser wird nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand gibt die Salicylsäurereaktion.
2. Bei geringen Mengen dampft man 500 ccm Harn auf dem Wasserbade mit etwas gereinigtem, grobem Sand ein, zieht den Rückstand mit Äther-Petroläther (gleiche Teile) aus, filtriert durch etwas Asbest und destilliert den Äther ab. Den Rückstand nimmt man mit einigen Tropfen einer verdünnten Natriumkarbonatlösung auf, vermischt diese mit Soda und trägt diese Mischung in schmelzenden Natronsalpeter ein. Die Schmelze nimmt man mit Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und gibt zu der kochend heißen Lösung Chlorbaryumlösung; bei Anwesenheit von Saccharin entsteht eine Fällung von Baryumsulfat (Hilger, Spaeth).

Safran.

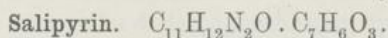
Safran färbt Harn gelb — gelbrötlich (Safranfarbstoff, Crocin).

Nachweis.

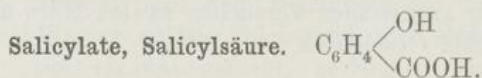
1. Ammoniak oder Schwefelsäure verändert die Farbe nicht; Äther nimmt den Farbstoff nicht auf.
2. Mit einigen Tropfen verdünnter Methylenblaulösung vorsichtig versetzt wird safranhaltiger Harn prachtvoll olivengrün (Daiber).



Findet sich im Harn als Salicylsäure und Aceton.



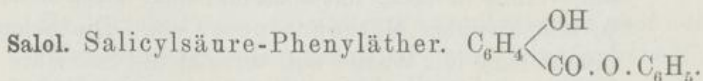
Nachweis. Siehe Salicylsäure und Antipyrin.



Die Salicylate gehen als Salicylsäure, als Ätherschwefelsäure, als Glykuronsäureverbindung und teilweise unverändert in den Harn über und sind bereits schon nach ganz kurzer Zeit nach dem Einnehmen nachweisbar. Bemerkt sei, daß die Anwesenheit von Salicylsäure im Harn die Gärung beim Zuckernachweis beeinflussen kann.

Nachweis.

1. Harn färbt sich nach Zugabe von Eisenchlorid unter Abscheidung von Ferriphosphat intensiv blauviolett.
2. Bei geringen Mengen von Salicylsäure schüttelt man den mit Schwefelsäure angesäuerten Harn mit Äther und prüft mit nicht zu konzentriertem, möglichst neutralem Eisenchlorid die wässrige Lösung des Ätherrückstandes; man führe zumal bei geringen Mengen die Reaktion als Zonenreaktion aus und nehme mit Wasser verdünntes Eisenchlorid.



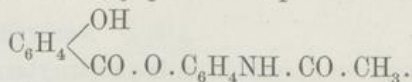
Geht im Harn in Salicylsäure und Phenol über.

Nachweis.

Salicylsäure und Phenol lassen sich durch etwas alkoholhaltigen Äther dem Harn entziehen; Phenol bleibt beim Schütteln der ätherischen Flüssigkeit mit einer Natriumkarbonat enthaltenden Lösung (bei vorherr-

schender alkalischer Reaktion) im Äther, Salicyl- und Salicylursäure sind in der alkalischen Flüssigkeit enthalten.

Salophen. Acetylparamidophenolsalicylsäureester.



Nachweis.

Der Harn gibt die Salicylsäure- und Indophenolreaktion (Acetanilid).

Sal

Ma

Salicyl

Sar

De

stark (g)

Na

Sa

Sa

bis gri

stoff her (Xanthopsin).

Nachweis.

Mit Alkalien wird der Harn rot. (Siehe Rheum, Senna S. 428).

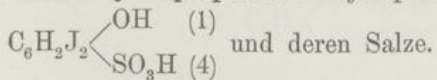
Solutol, Solveol.

Kresole durch kresotinsaures Natrium gelöst.

Nachweis.

Phenol, Kreolin.

Sozodolpräparate. Dijodparaphenolsulfosäure.

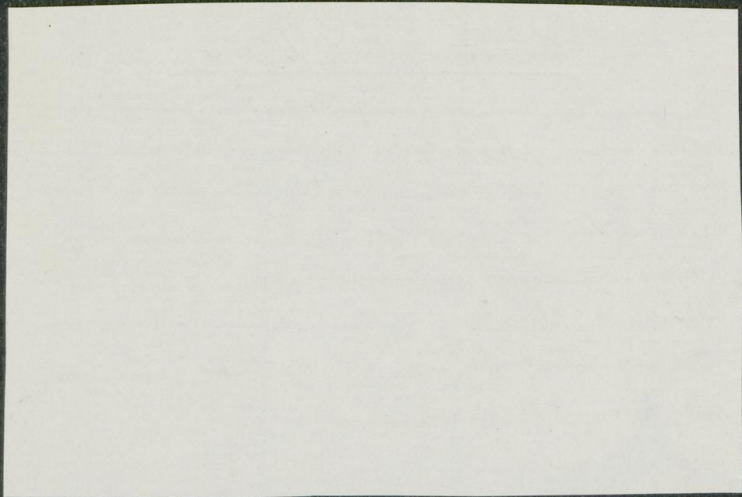


Nachweis.

Jod, Phenol.

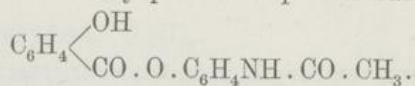
Nachweis v. Santonin in Harn.

Harnige oder Urin werden mit einigen Tropfen Fehling'scher Lösung versetzt. Bei Gegenwart v. Santonin tritt eine dunkelgrüne Färbung ein, die bei weiterem Zusatz v. Fehling'scher Lösung in Dunkelviolett = rot übergeht. Trifft man nun Essigsäure hinzu, so tritt eine smaragdgrüne Färbung ein. Eine ähnliche Reaktion tritt nur bei Kferbitter ein. Eine Probe auf der Urin beim Zusatz von Fehling'scher Lösung in Essigsäure schmelzgrün, jedoch tritt nicht die Violettfärbung ein.



schender alkalischer Reaktion) im Äther, Salicyl- und Salicylursäure sind in der alkalischen Flüssigkeit enthalten.

Salophen. Acetylparamidophenolsalicylsäureester.



Nachweis.

Der Harn gibt die Salicylsäure- und Indophenolreaktion (Acetanilid).

Salosantal.

Man weist im Harn die Komponenten, das Phenol, die Salicylsäure und das Sandelöl nach (s. d.).

Sandelöl.

Der nach Sandelölgebrauch ausgeschiedene Harn reduziert stark (gepaarte Glykuronsäuren) und enthält Harzsäuren.

Nachweis.

Nach Zusatz von Mineralsäure entsteht keine Farbreaktion (Unterschied von Kopaivabalsam); durch konz. Salzsäure werden Harzsäuren abgeschieden.

Santoninfarbstoff.

Santonin geht als solches nicht in den Harn über; die gelbe bis grünlichgelbe Farbe des Harnes rührt von einem Farbstoff her (Xanthopsin).

Nachweis.

Mit Alkalien wird der Harn rot. (Siehe Rheum, Senna S. 428).

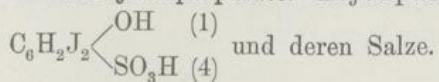
Solutol, Solveol.

Kresole durch kresotinsaures Natrium gelöst.

Nachweis.

Phenol, Kreolin.

Sozodolpräparate. Dijodparaphenolsulfosäure.



Nachweis.

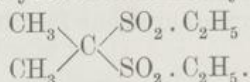
Jod, Phenol.

Strychnin. $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Nach Untersuchungen geht Strychnin als solches und nicht als Strychninsäure in den Harn über; es ist bald nach dem Einverleiben nachweisbar.

Nachweis.

1. Eine Lösung von Strychnin in konzentrierter Schwefelsäure wird durch ein Splitterchen Kaliumdichromat prachtvoll violett gefärbt. (Man nimmt die Reaktion in einem Porzellanschälchen vor.)
2. Gibt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin Kaliumdichromatlösung, so bilden sich gelbe Kristalle von chromsaurem Strychnin. Jede Spur desselben gibt, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, die charakteristische violette Färbung.

Sulfonal. Diäthylsulfondimethylmethan.

Geht als solches nicht in den Harn über; durch den Organismus wird es leicht in organische Schwefelverbindungen umgewandelt, größtenteils in gepaarte Sulfosäuren.

Nachweis.

1. Der Harn ist zuweilen dunkelrot, weinrot und riecht oft nach Obst; diese Färbung ist gefahrdrohend; man findet dann Hämatoporphyrin, auch Eiweiß, Zylinder, hie und da auch Gallenfarbstoffe im Harne.
2. Der Harn zeigt das Seite 355 angegebene spektralanalytische Verhalten.

Tannigen. Diacetylgerbsäure. $C_{14}H_8(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}_9$.**Nachweis.**

Findet sich als Gallussäure im Harne; s. Tannin.

Tannin. Digallussäure. $C_{14}H_{10}O_9$.

Geht nach innerlichem Gebrauche im Harne in Gallussäure über.

Nachweis.

1. Versetzt man solchen Harn mit Eisenchlorid, so tritt graugrünliche bis schwärzliche Färbung ein.

2. Der alkalische Harn wird durch Sauerstoffabsorption braunschwarz bis schwarz.

Terpentinöl.

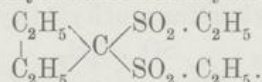
Der Harn zeigt angenehmen Veilchengeruch.

Terpinhydrat. $C_{10}H_{16}$.

Nachweis.

Man verdampft 250—500 ccm Harn, nimmt den Rückstand mit 5 ccm Alkohol auf, filtriert in ein Reagensglas und verschließt dieses mit einem Kork, der ein rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen enthält, in dessen äußerem wagrechten Schenkel sich einige Antimonchlorürkristalle befinden. Erhitzt man den Inhalt des Reagensglases vorsichtig, so färben sich die Kristalle rot, wenn Terpinhydrat zugegen ist.

Tetronal. Diäthylsulfondiäthyläther.



Wirkung im Organismus wie Sulfonal.

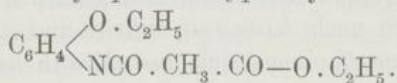
Thallin. Para-Methoxytetrahydrochinolin. Tetrahydroparachinanisol. $C_9H_9(O \cdot CH_3)NH$.

Geht zum Teil unverändert, zum Teil als Chinanisol in den Harn über.

Nachweis.

1. Eisenchlorid gibt mit solchem Harne eine purpurrote Farbe.
2. Man schüttelt nach Penzoldt den Harn mit Chloroform aus und gibt zum Chloroformauszug eine Spur Eisenchlorid; es tritt Grünfärbung ein.
3. Die Farbe des Harnes ist nach Thallingegebrauch gewöhnlich grünlichgelb bis schön grün bis grünlich schwarz.

Thermodin. Acetyl-p-Äthoxyphenylurethan.



Nachweis.

1. Der Harn gibt die charakteristische Indophenolreaktion (Acetanilid).

2. Unzersetztes Thermodin läßt sich durch Chloroform ausschütteln; die Lösung des Thermodins in Schwefelsäure wird durch Salpetersäure rotbraun, dann orange gefärbt; Chromsäure färbt schmutziggrün; die Färbung verschwindet bald.

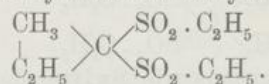
Thymol. $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ (1, 4, 3).

Geht im Organismus in Thymolschwefelsäure, Thymolhydrochinonschwefelsäure, Thymolglykuronsäure und in das Chromogen eines grünen Farbstoffes über.

Nachweis.

Versetzt man nach Blum Thymolharn mit einem Drittel seines Volumens konzentrierter Schwefelsäure und mit unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich nach längerem Stehen quantitativ Dichlorthymolglykuronsäure kristallinisch aus.

Trional. Diäthylsulfonmethyläthylmethan.



Nachweis.

1. Der Harn zeigt blutrote Farbe und wird auf Zusatz von Säure violett.
2. Die mit Bleiacetat- oder alkalischer Baryumchloridlösung erhaltene schokoladebraune Fällung gibt, mit etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol (8 Tropfen Säure:10 ccm Alkohol) auf dem Wasserbade erwärmt, ein Filtrat, das das Spektrum des Hämatoporphyrins zeigt. (S. 355.)

Urethan. Karbaminsäureäthylester. $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Tritt als solches neben einer reduzierenden Substanz im Harne auf.

Nachweis.

1. Reduziert in alkalischer Lösung Kupferoxyd, wobei der Geruch nach Aldehyd auftritt und die Glasfläche des Reagensröhrchens sich metallisch beschlägt.
2. Versetzt man urethanhaltigen Harn vorsichtig mit Kupferoxyd und Kalilauge, so entsteht meist ein bläulichweißer Niederschlag, der sich beim Kochen

löst und der sich beim Erkalten nebst Kupferoxydul ausscheidet. (Löbisch.)

3. Man schüttelt den Harn (500 ccm) mit Äther dreimal aus, wäscht die ätherische Ausschüttelung nochmals mit Wasser, nimmt den Verdampfungsrückstand der Ätherlösung mit Wasser auf und bringt zur Urethanlösung Kalilauge und dann allmählich Sublimatlösung (1:20); es entsteht zunächst ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd, der aber beim Umschütteln alsbald in einen weißen von Quecksilberkarbamat übergeht. (Jacquemin.)

Urotropin. Hexamethylentetramin. $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Urotropinhaltiger Harn (das Urotropin ist schon $\frac{1}{4}$ Stunde nach dem Einnehmen im Harne nachweisbar) gibt mit Bromwasser einen orangegelben Niederschlag (Dibromurotropin). (Casper.)

Veratrin. $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9$.

Wird zum Teil als solches durch den Harn ausgeschieden.

Nachweis.

1. Färbt sich mit Schwefelsäure beim Erwärmen kirschrot.
2. Vermischt man eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker (1:6) und verreibt das Gemisch innig in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Probe anfangs gelblich, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün und dann prachtvoll blau.
3. Mit 1—2 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt, entsteht eine prachtvolle kirschrote Flüssigkeit, die fluoresziert.

Die meisten neueren und neuen Arzneimittel sind mit Hilfe der Kenntnis ihrer Zusammensetzung im Harne leicht nachweisbar, da sie meist aus irgend einem der im vorhergehenden erwähnten Stoffe bestehen oder im Organismus in einen dieser zersetzt werden.