

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.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N. Ba(OH)}_2 = 0,0044 \text{ CO}_2.$$

#### Beurteilung.

Ganz genaue Resultate werden nicht erhalten.

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

### B. Organische Stoffe.

#### 1. Aceton. Dimethylketon. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ .

Zu 0,01 g wird das Aceton auch nach den neueren Untersuchungen von S. Cotton<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Journ. Pharm. Chim. 1899. 6 Sér. 10. 193.



Von Dr. H. Friede.

Alle Rechte vorbehalten. Die Veröffentlichungen von Dr. Fischer und

Indusis. Action of. Harv. P. L. 1910 N. XX

reis d. Actions.

glac. 10. Sol. Natr. nitrosumid. (1:10) q, i. -

zeitische Zeitung“, Nr. 69, 27. 8. 27.

## ceftonnachweis mit Vanillin im Harn

be an. Die Reaktion, für deren Ausführung  
eine genaue Vorschrift angibt, wird vom Hol-  
buch 5. Ausgabe erwähnt. Die Herstellungs-  
weise des Reagens und den Verlauf der Reaktion  
verfasser wie folgt:

folgendermaßen: In 10 ccm der zu unter-  
suchung wurde etwa 0,01 Vanillin durch Er-  
hitzen in die Lösung in einem Reagensglase auf  
60° C. geschichtet. Das Reagenzglas wurde  
in ein erhitztes Wasserbad gestellt und darin,  
wenn es entfernt war, stehen gelassen. Es  
kam an der Berührungsstelle ein kreisförmiger Ring,  
dunkler wurde und sich an seiner der Kali-  
um-Seite violettrot verfärbte. Es handelte  
sich darum, das Reagens handlicher zu ge-  
brauchen. Zweck wurde 0,1 Vanillin in 100,0 30 p. c.  
gelöst und hiervon jeweilig 5—10 ccm mit  
einem Teil der zu prüfenden Flüssigkeit über-

hkeitsgrenze liegt nach meinen Versuchen  
on."

7, Nr. 54, S. 806.)

Medusoid s. section. 1. Sec. from middle in minute *Chrysomelids* with 10 *Staph.*  
to 15 *Staph.* *Chrysomelids*; forming a 1. Sec. *Chrysomelids* mostly 2. *Chrysomelids*  
most with 1. Sec. *Chrysomelids* mostly 2. *Chrysomelids* mostly 2. *Chrysomelids*  
with *Chrysomelids*. (in large. *Chrysomelids* mostly 2. *Chrysomelids* mostly 2.)

l, 102)  
einige  
Azeton-

f Azet-  
ersuch.  
t, „daß  
Azeton-  
ient die  
em Aus-  
Azeton-

mt, die  
resole,  
wurden,  
wenn bei  
1:2000)  
noch zu  
lich röt-  
eristisch  
: Unter-  
, da der  
en kann.

r Nitro-  
lung der  
rmazeu-

— ergibt  
illungen,  
auch zu  
auf die  
Reagens  
aß Azet-  
uptsäch-  
imt. Das  
eil Keto-  
tsteht —

Reagens  
nung, die  
azetessig-  
en) eben-  
Fällung,  
e Unter-  
u dienen.  
Bülows  
ntazeton-  
end der  
öglicher-  
Azeton-  
S. 121),  
nen Rea-

Jedenfalls gilt die bereits erwähnte Empfindungsfähigkeit von Fische's und Horkheimer's, bei positivem Ausfall der Nitroprussidnatriumprobe nicht Azeton, sondern Azetonkörper anzugeben, auch für die Bülow'sche Probe, die unter dieser Vorbedingung ein sehr brauchbares Reagens darstellt.

Melureis v. Aceton. 2 ccm. Glycerin werden in einem Reagenzglas mit 10 Tropfen  
20% iger Thioninsäure gelöst. Lösung in 1 ccm. Chloroform versetzt. Trübe Mischung  
mit 2 ccm. Ammoniak verschüttelt. Bei Anwesenheit von Aceton tritt die  
Mischung auf. (n. Lange. Pharm. Ztg 1918 Nr. 17)



## Einen Acetonnachweis mit Vanillin im Harn

gibt Willy Wobbe an. Die Reaktion, für deren Ausführung der Verfasser eine genaue Vorschrift angibt, wird vom Holländischen Arzneibuch 5. Ausgabe erwähnt. Die Herstellungsvorschrift für das Reagens und den Verlauf der Reaktion beschreibt der Verfasser wie folgt:

„Ich verfuhr folgendermaßen: In 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde etwa 0,01 Vanillin durch Erwärmen gelöst und die Lösung in einem Reagensglase auf die Kalilauge (30 p. c.) geschichtet. Das Reagenzglas wurde in ein bis zum Kochen erhitztes Wasserbad gestellt und darin, nachdem die Flamme entfernt war, stehen gelassen. Es bildete sich bald an der Berührungsstelle ein kreßroter Ring, der beim Stehen dunkler wurde und sich an seiner der Kalilauge zugekehrten Seite violettrot verfärbte. Es handelte sich für mich nunmehr darum, das Reagens handlicher zu gestalten. Zu dem Zweck wurde 0,1 Vanillin in 100,0 30 p. c. starker Kalilauge gelöst und hiervon jeweilig 5—10 ccm mit dem gleichen Raumteil der zu prüfenden Flüssigkeit überschichtet.

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt nach meinen Versuchen bei 0,1 p. c. Aceton.“

(Apoth.-Ztg. 1927, Nr. 54, S. 806.)



bezogen habe, wozu er verpflichtet gewesen sei. Gerichts-  
medizinalrat Dr. Oppe hatte die Sektion der Leiche vor-  
genommen, berichtete eingehend darüber und schloß sich den  
Ausführungen Dr. Päßlers an. Er war der Meinung, daß am  
12. November v. J. erst eine kleine örtliche Erkrankung vor-  
gelegen habe. Ob die biochemischen oder homöopathischen  
Mittel richtig oder falsch gewesen sind, sei belanglos. Noch  
am 14. November v. J. sei das Leben der Patientin zu retten  
gewesen, wenn durch einen kleinen Einschnitt die angesam-  
melten Eitermassen zum Abfluß gebracht worden wären.  
Durch Unterlassung des operativen Einschnitts sei der Körper  
mit den Eitergiften durchseucht und der Tod herbeigeführt  
worden.

Der Sachverständige für Biochemie, Dr. med. Ziegelroth-  
Potsdam, einer der bekanntesten Anhänger und Vertreter  
der Biochemie, betonte die Richtigkeit der vom Angeklagten  
verordneten Arzneimittel. Der Sachverständige war der  
Meinung, daß die Patientin schon bei Uebernahme der Be-  
handlung durch Neumann bereits unrettbar verloren gewesen  
sei, da die Masse der Eiterbakterien den Körper der Patientin  
schon zu sehr durchseucht hätte. Auch ein operativer Ein-  
schnitt hätte das Leben der Patientin nicht mehr retten können.

Die dritte Ferienstrafkammer hob nach längerer Beratung  
das Urteil der Vorinstanz auf. Der Angeklagte wurde frei-  
gesprochen.

H. F.

### Dr. Hammer.

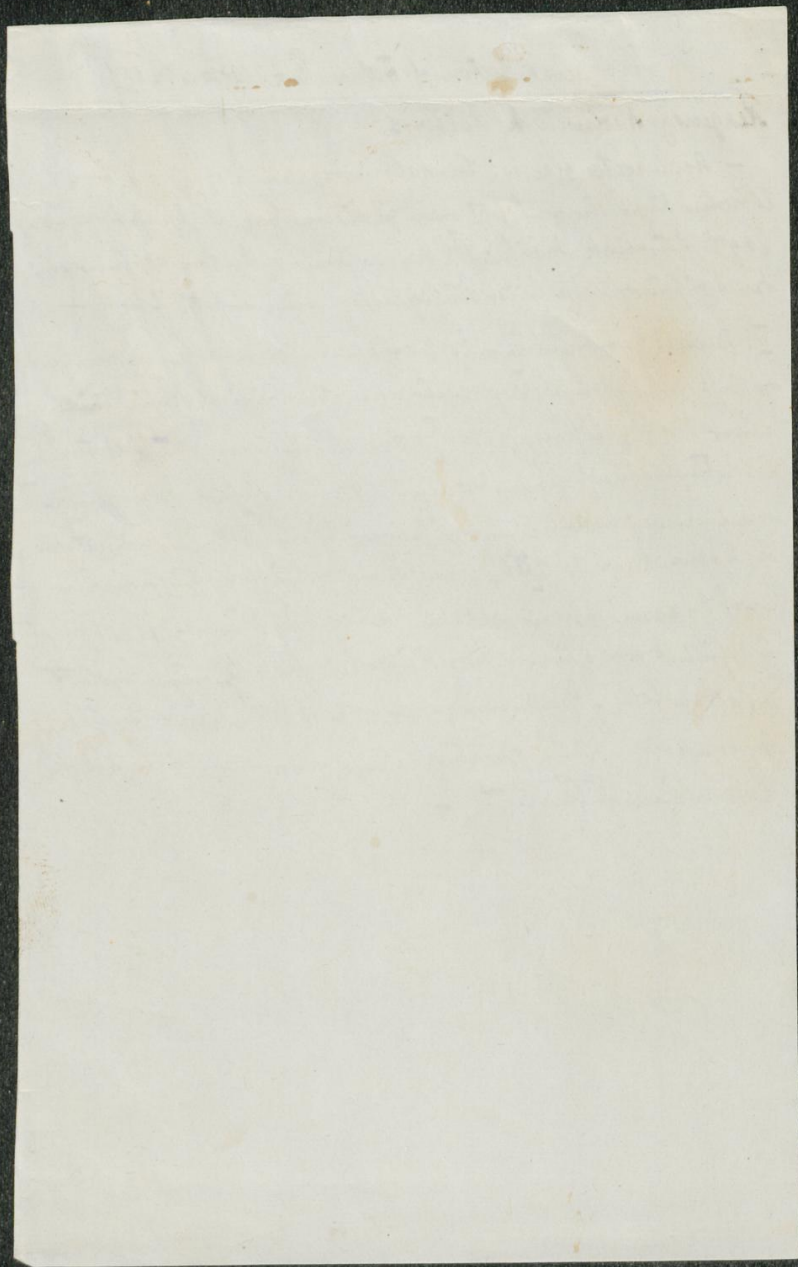
Eine eigentümliche Gerichtsverhandlung fand am 31. August  
1927 vor dem Einzelrichter in Hamburg statt. Der Heil-  
kundige S. hatte homöopathische Mittel angewandt und ver-  
säumt, die vorgeschriebenen Bücher zu führen.

Dieserhalb wurde Anklage erhoben wegen fahrlässiger  
Körperverletzung, Betrugs, verbotenen Gifthandels, Ueber-  
tretung der Krankenbuchführungsverordnung des Hamburger  
Senats. Der Amtsanwalt hatte drei Sachverständige  
und zwei Zeugen aufgeboten. Die Verteidigung hin-

Reagenz: Nachweis d. Acetons.

- Acid. acetic. glac. 10. Sol. Natr. nitropersulf. (1:10) 0,1. -  
20 Tropfen tropf. Reagenz setzt man zu 10 ccm. Harz u. schüttelt vorsichtig  
20 gtt. kühnisch darüber. Bei Anwaschung u. Aceton schmilzt von  
der Konzentration flüchtiger flüchtiger eine violette Flüssigkeit. -

II. Deccu. Harz werden mit 2 bis 3 ccm. Wasser in längere Zeit  
gekocht. Dabei tritt Bromacetone. Letztere wird b. Harz mit  
einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (1:10) [0,5 ccm. bis 5 ccm. obige Acetonformel  
in Acetylcarbinol umgewandelt. Zu 0,4 ccm. dieser Lösung fügt  
man nun 0,1 ccm. einer verdünnten Lösung von Kal. Permanganat (1:10)  
u. 2 ccm. konzentr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; nach dem Umschütteln fügt man  
noch 0,1 ccm. einer alkohol. Salicylsäurelösung (1:20) hinzu  
u. schüttelt vor. In Flüssigkeit tritt eine violette  
bis + dunkle. - Man setzt man sofort Salicylsäure Guajacol  
zusetzt eine klare Lösung, aber, wenn man eine alkohol.  
Lösung benutzt. -





## Zum Nachweis von Azeton im Harn.

Von Dr. H. Friede.

Im Anschluß an die Veröffentlichungen von Dr. Fischer und Dr. Horkheimer (Südd. Apothekerzeitung 1928, 101, 102) wurden, wie in anderen Laboratorien, auch bei uns einige Versuche angestellt, um die Brauchbarkeit der üblichen Azetonreaktionen nachzuprüfen.

Daß Nitroprussidnatrium ein schärferes Reagens auf Azetessigsäure als auf Azeton ist, bestätigt der einfache Versuch. Da aus der neueren medizinischen Literatur bekannt ist, „daß die Menge des Azetons im Verhältnis zu den übrigen Azetonkörpern meistens nur klein ist“ (Hammarsten), verdient die Empfehlung Fischers und Horkheimers, bei positivem Ausfall der Nitroprussidnatriumprobe nicht Azeton, sondern Azetonkörper anzugeben, wohl Beachtung.

Wenn man die Langesche Probe bei Urinen vornimmt, die mit Azeton bzw. mit Azetessigsäure (dargestellt nach Ceresole, Beilstein, Handbuch der organischen Chemie) versetzt wurden, so zeigen sich zwar deutliche Farbunterschiede. Auch wenn bei geringer Konzentration (Azeton 1:100; Azetessigsäure 1:2000) die Farbränge schwach werden, sind die Unterschiede noch zu beobachten. Der Ring über der Azetonlösung ist deutlich rötlichbraun, der Ring über der Azetessigsäurelösung charakteristisch bordeauxrot. Doch besteht die Möglichkeit, daß diese Unterschiede nur bei Laboratoriumsversuche erkennbar sind, da der pathologische Harn schließlich noch Bestandteile enthalten kann, die die Unterschiede verwischen.

Ähnliche Bedenken, wie sie für die Eindeutigkeit der Nitroprussidnatriumprobe bestehen, erheben sich bei Anwendung der Azetonprobe nach Bülow (Hager, Handbuch der pharmazeutischen Praxis 1927, II, S. 1245).

Bülow's Reagens — 2,4 Dinitro-phenyl-hydrazin — ergibt nämlich sowohl mit Azeton wie mit Azetessigsäure Fällungen, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Dies ist auch zu erwarten, da Phenylhydrazine ein typisches Reagens auf die Gruppe CO sind (auch mit Azetessigestern gibt Bülow's Reagens eine Fällung). L. Lorber hat zwar nachgewiesen, daß Azetessigsäure sowohl in wässriger Lösung als im Harn hauptsächlich in Enolform  $\text{CH}_3\text{—COH} = \text{CH—COOH}$  vorkommt. Das Reagens ist aber so scharf, daß es auch mit dem Bruchteil Ketoform der Azetessigsäure — dessen Höhe nie genau feststeht — eine deutliche Reaktion gibt.

Bei Anwesenheit von Azeton entsteht mit Bülow's Reagens nach einigen Sekunden eine gelbliche, milchige Trübung, die allmählich wieder zurückgeht. Bei Anwesenheit von Azetessigsäure entsteht nach etwas längerer Zeit (20—60 Sekunden) ebenfalls eine gelbliche, etwas hellere — zitronengelbe — Fällung, die relativ stärker und beständiger ist. Doch sind diese Unterschiede zu gering, um zur qualitativen Differenzierung zu dienen.

Auch bei der quantitativen Azetonbestimmung mit Bülow's Reagens wäre zu beachten, daß in der erhaltenen Gesamtazetonmenge Azetessigsäure, bzw. aus Azetessigsäure während der Reaktion entstandenes Azeton, mitbestimmt wird. (Möglicherweise liegen die Verhältnisse ähnlich für die Graaff'sche Azetonbestimmung (E. Späth, Untersuchung des Harns 1924, S. 121), die mit p-Nitrophenylhydrazin — einem dem Bülow'schen Reagens sehr ähnlichen Körper — arbeitet.

Jedenfalls gilt die bereits erwähnte Empfehlung Fischers und Horkheimers, bei positivem Ausfall der Nitroprussidnatriumprobe nicht Azeton, sondern Azetonkörper anzugeben, auch für die Bülow'sche Probe, die unter dieser Vorbedingung ein sehr brauchbares Reagens darstellt.



tragseinnahmen 1233846 M. (1928: 1222840 M.), die Gesamtausgaben 1453799 M. (1237054 M.), die Mehrausgabe demnach 219953 M. (14214 M.). Die Ausgaben verteilen sich auf: ärztliche Behandlung 246571 M. (229824 M.), Zahnbehandlung 60002 M. (58764 M.), Arznei und Heilmittel 123014 M. (8 % D. Schr.) (115633 M.) (9,3 % D. Schr.), Verwaltungskosten, persönliche 75480 M. (715323 M.), Verwaltungskosten, sächliche 16479 M. (13734 M.), Sonstiges 1455 M. (304 M.). — Die Allgemeine Ortskrankenkasse Karlsruhe berichtet und fügt bemerkenswerte Angaben über vertrauensärztliche Tätigkeit an: Beängstigend hat sich das Jahr 1929 angelassen. Während in normalen Zeiten wöchentlich 30000—35000 M. an Krankengeld ausbezahlt sind, stieg die wöchentliche Krankengeldauszahlung in der letzten Februarwoche auf rund 78000 M. Während voranschlagsmäßig an Krankengeldauszahlung auf das erste Vierteljahr 500125 M. entfallen, sind tatsächlich 697924,76 Mark ausgezahlt worden. Im ersten Vierteljahr 1929 wurden 4229 Kranke vor den Vertrauensarzt geladen. Dieser Aufforderung kamen 2154 oder 51 % nicht nach bzw. meldeten sich durch ihren behandelnden Arzt gesund. Von den übrigen wurden 1270 oder 30 % für arbeitsfähig befunden. Berücksichtigt man, daß auch ohne Ladung zum Vertrauensarzt eine größere Anzahl Gesundmeldungen erfolgt wären, so geben die angeführten Zahlen doch zum Nachdenken Anlaß. ×

**Preis ausschreiben der Allgemeinen Ortskrankenkasse Singen und Umgebung.** Bei dem Wettbewerb zur Erlangung von Entwürfen für das neue Verwaltungsgebäude hat von den achtzehn eingegangenen Entwürfen keiner die richtige Lösung zur Ausführung des Bauprojektes gefunden. Von den Entwürfen wurden fünf Entwürfe preisgekrönt, und zwar zwei zweite Preise und drei dritte Preise. Unter diesen drei Preisträgern findet nochmals ein Wettbewerb statt. Bei dem mit dem zweiten Preis bedachten Entwurf von Architekt Albert Hug würden bei Ausführung des Bauprojektes die Gesamtbaukosten 93500 M. betragen. Der weitere mit dem zweiten Preis bedachte Entwurf sieht an Baukosten den Betrag von 97000 M. vor, der Entwurf von Architekt Waibel führt an Baukosten den Betrag von 104620 Mark an. Von den preisgekrönten Entwürfen von Architekt Häußler sieht der eine an Baukosten den Betrag von 107000 M., der andere 100000 M. vor. ×

## Bekanntmachungen der Behörden

### B a y e r n.

#### Bekanntmachung,

betreffend die Errichtung einer Vollapotheke in Haar.

Mit Bescheid der Regierung von Oberbayern vom 8. November 1929 Nr. D 5798 A I wurde festgestellt, daß die Voraussetzungen für die Errichtung einer Vollapotheke in der Ortschaft Haar gegeben sind. Diese Apotheke ist daher zu besetzen.

Bewerbungen um die persönliche Konzession dieser Apotheke sind bis längstens 31. Dezember 1929 beim Bezirksamt München einzureichen und mit den nachstehend aufgeführten vollständigen Nachweisen zu versehen:

1. Geburtszeugnis;
2. Staatsangehörigkeitsausweis,
3. Approbationszeugnis;



Nr. 1233. *Harn, Prüfung auf Aceton und Acetessigsäure. Bitte um Angabe einer qualitativen Reaktion auf Aceton und Acetessigsäure im Harn.*

Antwort. Um Aceton im Harn nachzuweisen, versetzt man nach Lenz, Medizinisch-chemische Untersuchungen für Apotheker, etwa 250 ccm Harn mit 3–5 Tropfen Salzsäure und destilliert etwa 30 ccm ab. Das Destillat färbt sich mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium rubinrot wie Kreatinin; übersättigt man darauf mit Essigsäure, so schlägt die Acetonfärbung in karminrot oder purpurrot um, während die Kreatininfärbung durch gelb in grün und blau übergeht. Die Probe kann auch mit dem Harn selbst angestellt werden. Wird das Destillat mit etwas Natriumkarbonat und darauf mit etwas Jodkaliumlösung versetzt und vorsichtig erwärmt, so entsteht ein Niederschlag der unverkennbaren gelben Jodoformkriställchen in Gestalt mikroskopischer sechseckiger Tafelchen und Sternchen; gleichzeitig macht sich der bekannte Jodoformgeruch bemerkbar.

Der Nachweis der Acetessigsäure gelingt nur in frischem Harn, da nach längstens 24 Stunden alle Acetessigsäure verschwunden ist. Man führt den Nachweis der Acetessigsäure, a. indem man 10 ccm Harn mit Eisenchloridlösung tropfenweise so lange versetzt, als noch ein Niederschlag (von Ferriphosphat usw.) entsteht. Man filtriert und fügt zum Harn noch etwas Eisenchlorid; die Gegenwart von Acetessigsäure verrät sich durch eine bordeauxrote Färbung, die langsam verblaßt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen verschwindet diese Färbung (Unterschied von Rhodansalicylphenolfärbungen). b. Man versetzt 5 ccm Harn tropfenweise mit Jodjodkaliumlösung bis zur orangefarbenen Färbung der Flüssigkeit, erwärmt, fügt, falls die Färbung verschwindet, wieder Jodjodkalium hinzu, bis die Farbe beim Erwärmen bestehen bleibt, und kocht dann auf. Bei Gegenwart von Acetessigsäure entsteht der stechende Geruch von Jodaceton, das übrigens die Augen heftig angreift. Die Probe ist daher mit Vorsicht auszuführen. Aceton gibt sie nicht.

Einige orientierende Angaben über den Nachweis von Aceton und Acetessigsäure finden sich auch im pharmazeutischen Kalender.

ffe.

79

daß sowohl das Eiweiß Fett unter Umständen geben können. Aceton ist auch  $\beta$ -Oxybuttersäure, daß das Aceton aus der Harnsäure bildet sich aus der Harnsäure im Organismus und Kohlensäure.

Man kann auch nach Gebrauch nachweisen, daß nach Gebrauch vorhanden sein kann.

Aceton aus dem Harn.

Man kann auch, daß starkes Ansäuern und verschiedene Kohlehydrate nach dem Ansäuern erkennen lassen.

Man kann auch schwach acetonhaltigem Harn mit 50% Essigsäure — in der Abscheidung von Phenol, Essigsäure, sowie anderer Stoffe angesäuert hat, der Destillat in einer Vorlage. Damit keine Aceton-Verflüchtigung mit einem doppeltdurchgeführten Bohrer befindet sich in der Vorlage ein mit Wasser zur Vorlage destilliert unter guter Ventilation mit dem Destillate, damit sicherer nachweisen kann man die Reaktionen an:

1. Eine Probe des Destillates mit etwas Jodjodkaliumlösung versetzt, gibt auf Zusatz von etwas Natronlauge eine gelbliche Fällung, Abscheidung von Jodoform, das schon in geringster Menge an seinem charakteristischen Geruche zu erkennen ist (Liebenschütz<sup>2</sup> Jodoformprobe).

Beurteilung.

Anwesenheit von Alkohol gibt auch die Liebenschütz Reaktion; bei Gegenwart von Alkohol wendet man nach Gunning<sup>3</sup>) Le Nobel Ammoniak und Jodjod-

<sup>1</sup>) F. Blumenthal, Pathol. d. Harnes. Urban u. Schwarzenberg. Wien 1903.

<sup>2</sup>) Annal. Chem. Pharm. Suppl.-Band. 7. 236.

<sup>3</sup>) Journ. Pharm. Chem. [5] 1881. 4. 30.



Nr. 1233. *Harn, Prüfung auf Aceton und Acetessigsäure. Bitte um Angabe einer qualitativen Reaktion auf Aceton und Acetessigsäure im Harn.*

Antwort. Um Aceton im Harn nachzuweisen, versetzt man nach Lenz, Medizinisch-chemische Untersuchungen für Apotheker, etwa 250 ccm Harn mit 3—5 Tropfen Salzsäure und destilliert etwa 30 ccm ab. Das Destillat färbt sich mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium rubinrot wie Kreatinin; übersättigt man darauf mit Essigsäure, so schlägt die Acetonfärbung in karminrot oder purpurrot um, während die Kreatininfärbung durch gelb in grün und blau übergeht. Die Probe kann auch mit dem Harn selbst angestellt werden. Wird das Destillat mit etwas Natriumkarbonat und darauf mit etwas Jodkaliumlösung versetzt und vorsichtig erwärmt, so entsteht ein Niederschlag der unverkennbaren gelben Jodoformkriställchen in Gestalt mikroskopischer sechsseitiger Tafelchen und Sternchen; gleichzeitig macht sich der bekannte Jodoformgeruch bemerkbar.

Der Nachweis der Acetessigsäure gelingt nur in frischem Harn, da nach längstens 24 Stunden alle Acetessigsäure verschwunden ist. Man führt den Nachweis der Acetessigsäure, a. indem man 10 ccm Harn mit Eisenchloridlösung tropfenweise so lange versetzt, als noch ein Niederschlag (von Ferriphosphat usw.) entsteht. Man filtriert und fügt zum Harn noch etwas Eisenchlorid; die Gegenwart von Acetessigsäure verrät sich durch eine bordeauxrote Färbung, die langsam verblaßt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen verschwindet diese Färbung (Unterschied von Rhodansalicylphenolfärbungen). b. Man versetzt 5 ccm Harn tropfenweise mit Jodjodkaliumlösung bis zur orangefarbenen Färbung der Flüssigkeit, erwärmt, fügt, falls die Färbung verschwindet, wieder Jodjodkalium hinzu, bis die Farbe beim Erwärmen bestehen bleibt, und kocht dann auf. Bei Gegenwart von Acetessigsäure entsteht der stechende Geruch von Jodaceton, das übrigens die Augen heftig angreift. Die Probe ist daher mit Vorsicht auszuführen. Aceton gibt sie nicht.

a Einige orientierende Angaben über den Nachweis von Aceton und Acetessigsäure finden sich auch im pharmazeutischen Kalender.

5.  
Nr. 1257. *Spec. pectoral. Kaplick.* Ist  
mandem die Vorschrift zu *Spec. pectoral. Kaplick*  
bekannt?

Nr. 1258. *Spiritin.* Was ist *Spiritin*? Das-  
elbe wird zum Denaturieren von *Spiritus* be-  
nutzt.

A n t w o r t. Zum Denaturieren von *Spiritus*  
darf nur das amtlich vorgeschriebene, Pyridin-  
basen enthaltende Denaturierungsmittel verwendet  
werden. Ausgenommen ist nur die sog. unvoll-  
ständige Vergällung des Branntweins, aber auch  
hier sind die Denaturierungsmittel amtlich genau  
festgelegt.

Nr. 1259. *Spotol.* Um Angabe einer Vor-  
schrift zu *Spotol* wird gebeten.

Nr. 1260. *Tinct. Gamgée.* Was ist *Tinctura*  
*amgée.*

Nr. 1261. *Vanadioform.* Um nähere Mit-  
teilungen über *Vanadioform* wird gebeten.

A n t w o r t. Unter dem Namen *Vanadioform*  
kommt ein Präparat in den Handel, das als Streu-  
pulver für Wunden Verwendung finden soll. Die  
Zusammensetzung ist uns jedoch nicht bekannt,  
möglicherweise ist es identisch mit *Vanadoform*,  
das aus *Vanadozon* (*Natrium chlorat. vanadin.*  
*anhydric.*) und *Bismutum subgallicum* besteht.  
Weitere Mitteilungen über einige andere *Vana-*  
*diumpräparate* finden sich in *Pharm. Ztg.* 1909,  
Nr. 101.

Nr. 1262. *Wanzenvertilgung.* Wanzen sollen  
vertilgt werden, indem das Zimmer frisch ge-  
lüncht wird, der Farbe aber *Sublimat* beigemischt  
werden soll. Besteht für die Bewohner nach dem  
Trocknenwerden der *Sublimat* enthaltenden Leim-  
farbe irgend eine Vergiftungsgefahr? Was könnte  
event. *Sublimat* ersetzen?

A n t w o r t. Zur Bekämpfung der Wanzen  
wurde in *Pharm. Ztg.* 1910, Nr. 67 empfohlen, dem  
Mauerkalk, mit dem die betreffenden Räume aus-  
geputzt werden müssen, eine starke Koloquinthen-  
abkochung, der man 1:1000 *Sublimat* zugesetzt  
hat, zuzumengen, oder bevor die Tapete aufge-  
hoben wird, die Unterlage mit einer gleichen Ab-  
kochung zu bestreichen. Dann wird ebenfalls



thal und C. Neuberg<sup>1)</sup> nehmen an, daß sowohl das Eiweiß als auch die Kohlehydrate und das Fett unter Umständen die Ursache der Acetonbildung abgeben können. Aceton ist häufig neben Acetessigsäure und auch  $\beta$ -Oxybuttersäure vorhanden und ist sichergestellt, daß das Aceton aus der Acetessigsäure entsteht. Diese letztere bildet sich aus der  $\beta$ -Oxybuttersäure durch eine Oxydation im Organismus und zerfällt dann weiter in Aceton und Kohlensäure.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß nach Gebrauch von Salacetol im Harn Aceton vorhanden sein kann.

#### Darstellung und Gewinnung aus dem Harn.

Bei der Destillation ist zu berücksichtigen, daß starkes Ansäuern und anhaltende Destillation zu vermeiden ist, da verschiedene Kohlehydrate nach E. Salkowski im Destillate Acetonreaktionen erkennen lassen.

Man unterwirft 100 ccm — von schwach acetonhaltigem Harn mehr —, nachdem man mit 2 ccm 50% Essigsäure — in dieser Menge zugesetzt, soll eine Ausscheidung von Phenol, die bei Anwendung größerer Mengen Essigsäure, sowie anderer Säuren entsteht, vermieden werden — angesäuert hat, der Destillation und fängt das gut gekühlte Destillat in einer Vorlage — Erlenmeyerkolben — auf. Damit keine Acetondämpfe entweichen, ist die Vorlage mit einem doppeldurchbohrten Kork versehen; in der einen Bohrung befindet sich der Vorstoß des Kühlers, in der anderen ein mit Wasser zur Hälfte angefüllter Kugelapparat. Man destilliert unter guter Kühlung ca. 20–30 ccm ab und stellt mit dem Destillate, in welchem sich das Aceton bei weitem sicherer nachweisen läßt als im Harne direkt, folgende Reaktionen an:

#### Qualitativer Nachweis.

1. Eine Probe des Destillates mit etwas Jodjodkaliumlösung versetzt, gibt auf Zusatz von etwas Natronlauge eine gelbliche Fällung, Abscheidung von Jodoform, das schon in geringster Menge an seinem charakteristischen Geruche zu erkennen ist (Liebensche<sup>2)</sup> Jodoformprobe).

#### Beurteilung.

Anwesenheit von Alkohol gibt auch die Liebensche Reaktion; bei Gegenwart von Alkohol wendet man nach Gunning<sup>3)</sup>-Le Nobel Ammoniak und Jodjod-

<sup>1)</sup> F. Blumenthal, Pathol. d. Harnes. Urban u. Schwarzenberg, Wien 1903.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm. Suppl.-Band. 7. 236.

<sup>3)</sup> Journ. Pharm. Chem. [5] 1881. 4. 30.

ammonium an; man muß aber einige Zeit bis zum Verschwinden des schwarzen Niederschlages (Jodstickstoff) stehen lassen, um das abgeschiedene Jodoform zu erkennen. Alkohol läßt sich neben Aceton durch die Bildung des Benzoë-säureäthylesters nachweisen; man versetzt zu diesem Zwecke die Lösung mit einigen Tropfen Benzoylchlorid, erwärmt gelinde und gibt bis zur schwach alkalischen Reaktion Sodalösung hinzu. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt der äußerst angenehme Geruch des Benzoësäureäthylesters auf, der durch Ausschütteln der Lösung mit Äther von diesem aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Äthers an der Luft hinterbleibt.

2. Versetzt man einige Kubikzentimeter des Destillates mit einigen Tropfen frisch bereiteter gesättigter Nitroprussidnatriumlösung und macht darauf mit Natronlauge alkalisch, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot; auf Zusatz von Essigsäure entsteht eine karminrote bis purpurrote Färbung, welche nach längerer Zeit durch violett in blau übergeht (Unterschied nach Zusatz von Essigsäure von der Kreatininreaktion). (Legalsche Probe.)

### Beurteilung.

Eine für die Praxis empfehlenswerte Methode.

Im Hardestillate stets vorhandenes Parakresol gibt mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge eine rotgelbe, nach Zusatz von Essigsäure rosa werdende Färbung.

3. Man macht Quecksilberchloridlösung mit alkoholischer Kalilauge stark alkalisch und schüttelt damit eine Probe des zu prüfenden Destillates; bei Gegenwart von Aceton ist die klar filtrierte Flüssigkeit quecksilberhaltig, da Aceton Quecksilberoxyd löst, und gibt mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff und Salzsäure eine Fällung (Reynold-Gunning). Die Prüfung mit Schwefelammonium führt man am besten als Ringprobe durch vorsichtiges Übersichten des Filtrates mit dem Reagens aus.

### Beurteilung.

Auch Aldehyd löst Quecksilberoxyd, ferner gehen Spuren von Quecksilberoxyd fast immer durchs Filter, so daß der positive Ausfall dieser Probe mit Vorsicht aufzunehmen und durch eine weitere Methode zu kontrollieren ist.

4. Man löst einige Kriställchen Orthonitrobenzaldehyd in heißem Wasser und gibt [nach dem Erkalten] von der zu prüfenden Flüssigkeit und Natronlauge hinzu; bei Acetongegenwart färbt sich die Flüssigkeit gelb, dann grün, dann blau (Abscheidung von Indigo); der Indigo geht beim Schütteln mit Chloroform in dieses

For a pillart om  
giffen!

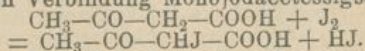
2). Zorn



*Zum Nachweis von Acetessigsäure im Harn* empfiehlt Béla v. Ondrejovich folgende Methode:

Man nimmt 5 ccm Urin, säuert mit 5 Tropfen 50 prozentiger Essigsäure an und gibt 2 promillige Methylenblaulösung zu, bis das Ganze eine ausgesprochen blaue Farbe annimmt, wozu gewöhnlich 1 Tropfen genügt. Dann gibt man 4 Tropfen Jodtinktur zu, worauf die ganze Mischung rot wird. Ist Acetessigsäure vorhanden, dann wird sie spätestens in einer Minute wieder blau resp. grün; andernfalls behält sie ihre rote Färbung.

Der bei der Reaktion ablaufende chemische Prozeß basiert darauf, daß die Acetessigsäure in saurer Lösung das Jod zu binden fähig ist. Die Acetessigsäure wird in saurer Lösung nach Hinzugeben von Jod zu der farblosen und ganz geruchlosen Verbindung Monojodacetessigsäure.



Diese zerfällt aber leicht in Kohlensäure und Jodaceton.

Ist daher im Urin Acetessigsäure vorhanden, so bindet diese nach Ansäuerung das hinzugegebene Jod und enthält bis zur Sättigung kein freies Jod. Ein Urin aber, welcher keine Acetessigsäure enthält, wird schon von 4 Tropfen Jod übersättigt, daher Jod auch in ungebundenem Zustand vorhanden ist.

Diese Reaktion ist zur quantitativen Abschätzung sehr geeignet. (D. Med. Wschr. 1912, 30.)

Die Probe ist empfindlich und tritt noch bei 0,001 g Aceton ein.

6. Setzt man zum Destillate eine Lösung von Äthylen-diamin odervon Monomethylamin und Nitroprussid-natriumlösung, so entsteht Purpurfärbung.

Beurteilung.

Ist zwar ausschließlich dem Aceton eigen, aber nicht sehr empfindlich.

Wahl der Methode.

Für eine genaue Prüfung des Harnes auf Aceton ist dessen Isolierung, wie angegeben, unerlässlich; mit dem Destillate stellt man Probe 4, 2, 1, 3, 5 an. Zur direkten Prüfung des Harnes auf Aceton, wenn dieses in größeren Mengen vorhanden ist, wendet man die Penzoldtsche und Legalsche Probe für die Vorprüfung an.

Quantitative Bestimmung.

Eine ganz genaue Methode existiert nicht. Von den empfohlenen sind immer noch die nachstehend mitgeteilten als die zweckentsprechendsten zu bezeichnen, deren Ausführung auch eine ziemlich einfache ist.

Die beiden ersten Bestimmungsmethoden basieren auf der Eigenschaft des Acetons, mit Jodjodkalium und Kali- oder Natronlange Jodoform abzuscheiden, indem hierbei ein Molekül Aceton in ein Molekül Jodoform und ein Molekül Essigsäure sich zersetzt; nach dem einen Verfahren (Hilger<sup>2</sup>) und Krämer<sup>3</sup>) wird das abgeschiedene Jodoform gewogen, nach dem anderen (Messinger<sup>4</sup>)-Huppert) wird die Acetonmenge aus der zur

<sup>1</sup>) Archiv. klin. Medic. 1883. 34. 132.

<sup>2</sup>) Annal. Chem. 195. 316.

<sup>3</sup>) Berl. Berichte. 13. 1002.

<sup>4</sup>) Berl. Berichte. 21. 3366.

(s. Indigo).

R. v. Melcke-

em Tropfen

lamin und

2 Tropfen

etwa 1 ccm

ser bis zur

asserstoff-

g an (Probe

nen Krystall

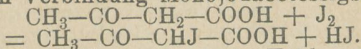
Lösung mit

Äther aus.

*Zum Nachweis von Acetessigsäure im Harn* empfiehlt Béla v. Ondrejovich folgende Methode: 4.892.

Man nimmt 5 ccm Urin, säuert mit 5 Tropfen 50 prozentiger Essigsäure an und gibt 2 promillige Methylenblaulösung zu, bis das Ganze eine ausgesprochen blaue Farbe annimmt, wozu gewöhnlich 1 Tropfen genügt. Dann gibt man 4 Tropfen Jodtinktur zu, worauf die ganze Mischung rot wird. Ist Acetessigsäure vorhanden, dann wird sie spätestens in einer Minute wieder blau resp. grün; andernfalls behält sie ihre rote Färbung.

Der bei der Reaktion ablaufende chemische Prozeß basiert darauf, daß die Acetessigsäure in saurer Lösung das Jod zu binden fähig ist. Die Acetessigsäure wird in saurer Lösung nach Hinzugeben von Jod zu der farblosen und ganz geruchlosen Verbindung Monojodacetessigsäure.



Diese zerfällt aber leicht in Kohlensäure und Jodaceton.

Ist daher im Urin Acetessigsäure vorhanden, so bindet diese nach Ansäuerung das hinzugegebene Jod und enthält bis zur Sättigung kein freies Jod. Ein Urin aber, welcher keine Acetessigsäure enthält, wird schon von 4 Tropfen Jod übersättigt, daher Jod auch in ungebundenem Zustand vorhanden ist.

Diese Reaktion ist zur quantitativen Abschätzung sehr geeignet. (D. Med. Wschr. 1912 r. 30.)



**Bekanntmachung, betr. Arzneimittelverkeh**

Auf Grund des § 15 des Schutzgebietsges  
in Verbindung mit § 5 der Verfügung des Re  
kanzlers, betr. das Ordnungsrecht der Behö  
in den Schutzgebieten Afrikas und der Si  
vom 27. September 1903 erhält der § 5 der  
kanntmachung betr. den Verkehr mit Ar  
mitteln außerhalb der Apotheken vom 27.  
1911 folgende Fassung:

„§ 5. Der Verkauf aller anderen sowie  
derartige Mittel enthaltenden Zubereitungen  
sonders der sogenannten Patentmedizinen  
Geheimmittel, ist außerhalb der Apotheken  
boten.

Die öffentliche Ankündigung oder Anprei  
dieser Mittel oder Zubereitungen ist verbote

Der öffentlichen Ankündigung oder An  
sung steht es gleich, wenn in öffentlichen  
kündigungen auf Druckschriften oder son  
Mitteilungen verwiesen wird, die eine Anprei  
der Mittel oder Zubereitungen enthalten.“

Daressalam, den 14. Mai 1912.

Der Kaiserliche Gouverneur.

I. V.: Methner.

---

**Landespolizeibezirk Berlin.** Po  
verordnung, betr. den Verkehr mit Arzneim  
beschränkt ist.

Bekanntmachung, betr. Arzneimittelverkehr  
Auf Grund des § 15 des Schutzgesetzes  
in Verbindung mit § 5 der Verfügung des Reichs-  
kanzlers, betr. das Verordnungsrecht der Behörde  
in den Schutzgebieten Afrikas und der Südsee  
vom 27. September 1903 erhält der § 5, der

über und kann weiter identifiziert werden (s. Indigo).  
Probe von Penzoldt.<sup>1)</sup>

#### Beurteilung.

Die Penzoldtsche Probe ist, wie auch W. Ellram, sowie R. v. Melcke-  
becke neuerdings nachwiesen, die einwandfreiste Probe.

5. Man versetzt 10 ccm des Destillates mit einem Tropfen einer 10% Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen 5% Natronlauge, sowie 1—2 Tropfen Pyridin. Hierauf überschichtet man mit etwa 1 ccm Äther, gibt unter Umschütteln Bromwasser bis zur Gelbfärbung des Äthers hinzu und dann Wasserstoff-superoxyd. Der Äther nimmt Blaufärbung an (Probe nach Stock).

Froehner löst in 5 ccm des Destillates einen Krystall Hydroxylaminhydrochlorid, versetzt die Lösung mit Chlorkalklösung und schüttelt mit wenig Äther aus. Derselbe färbt sich blau.

#### Beurteilung.

Die Probe ist empfindlich und tritt noch bei 0,001 g Aceton ein.

6. Setzt man zum Destillate eine Lösung von Äthylen-diamin oder von Monomethylamin und Nitroprussid-natriumlösung, so entsteht Purpurfärbung.

#### Beurteilung.

Ist zwar ausschließlich dem Aceton eigen, aber nicht sehr empfindlich.

#### Wahl der Methode.

Für eine genaue Prüfung des Harnes auf Aceton ist dessen Isolierung, wie angegeben, unerlässlich; mit dem Destillate stellt man Probe 4, 2, 1, 3, 5 an. Zur direkten Prüfung des Harnes auf Aceton, wenn dieses in größeren Mengen vorhanden ist, wendet man die Penzoldtsche und Legalsche Probe für die Vorprüfung an.

#### Quantitative Bestimmung.

Eine ganz genaue Methode existiert nicht. Von den empfohlenen sind immer noch die nachstehend mitgeteilten als die zweckentsprechendsten zu bezeichnen, deren Ausführung auch eine ziemlich einfache ist.

Die beiden ersten Bestimmungsmethoden basieren auf der Eigenschaft des Acetons, mit Jodjodkalium und Kali- oder Natronlauge Jodoform abzuscheiden, indem hierbei ein Molekül Aceton in ein Molekül Jodoform und ein Molekül Essigsäure sich zersetzt; nach dem einen Verfahren (Hilger<sup>2)</sup>) und Krämer<sup>3)</sup> wird das abgeschiedene Jodoform gewogen, nach dem anderen (Messinger<sup>4)</sup>-Huppert) wird die Acetonmenge aus der zur

<sup>1)</sup> Archiv. klin. Medic. 1883. 34. 132.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. 195. 316.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte. 13. 1002.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte. 21. 3366.



Bildung des Jodoforms verbrauchten Jodmenge titrimetrisch bestimmt. Zu bemerken ist, daß jedoch auch die bei Acetongegenwart stets vorhandene Acetessigsäure (s. d.) mit als Aceton bestimmt wird.

Die Methode von Riegler ist eine gasvolumetrische.

#### Ausführung der Methode.

Das Aceton muß für die folgenden zwei Bestimmungen erst isolirt sein, und zwar kann man nicht das nach S. 79 gewonnene Destillat direkt verwenden, da dieses vollkommen frei von Phenol, Ammoniak, auch salpetriger Säure und Ameisensäure sein muß, die sämtlich absorbierend auf Jod einwirken.

Man destilliert 500 ccm Harn — von acetonreichem, auch Fieberharn, genügen 100 ccm — in der S. 79 angegebenen Art und Weise, wozu noch zu bemerken ist, daß alkalischer Harn mit Essigsäure auf normale Säure zu bringen ist. Man destilliert bei Anwendung der 500 ccm Harn 200 ccm, bei Anwendung von 100 ccm Harn 50 ccm ab. Das Destillat und das im Kugelapparate oder in einer angefügten Peligotschen Röhre vorgelegte Wasser werden in einem Kolben vereinigt, mit Calciumkarbonat geschüttelt, um Ameisensäure und salpetrige Säure zu entfernen, und nun abermals destilliert. Dieses Destillat und das vorgelegte Wasser werden nach Zusatz von 1 ccm 8fach verdünnter Schwefelsäure nochmals destilliert. (Die salpetrige Säure läßt sich leicht durch Zusatz von etwas Harnstoff zu dem ersten Destillate entfernen.) Das letztgewonnene Destillat findet nun Verwendung für die quantitative und titrimetrische Acetonbestimmung.

##### 1. Wägen des Jodoforms.

Das, wie eben eingehend angegeben, gewonnene Destillat wird in einem Becherglase mit reiner Natronlauge und mit Jodkaliumlösung versetzt, der entstandene Niederschlag von Jodoform 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen gelassen, dann auf einem gewogenen über Schwefelsäure getrockneten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und wieder über Schwefelsäure getrocknet. Man kann auch die Herstellung des Jodoforms in einem Zylinder vornehmen; man gibt dann nach erfolgtem Absetzen des Jodoforms 20 ccm alkoholfreien Äther hinzu, schüttelt zur Lösung des Jodoforms tüchtig um und pipettiert von dem Äther 10 ccm ab, die man in einem gewogenen Trockengläschen verdunsten läßt. Nach dem Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure wird gewogen.

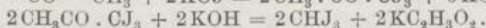
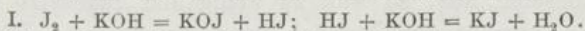
0,1 g Jodoform = 0,0147 g Aceton.



## 2. Titriermethode.

## Prinzip.

Das Jod wirkt nicht als solches auf das Aceton ein, sondern als unterjodigsaures Salz, das sich aus dem Jod mit Alkalihydrat bildet.



Es werden 6 Moleküle Jod für 1 Molekül Aceton verbraucht; säuert man nach erfolgter Zersetzung des Acetons an, so wird das überschüssige Jod frei und kann mittels Natriumthiosulfat titriert werden.



## Erforderliche Lösungen.

1.  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung. 12,685 g resublimiertes über Schwefelsäure getrocknetes Jod werden mit Hilfe von 20 g Jodkalium in 1 Liter Kolben in ganz wenig Wasser (30–50 ccm) gelöst und nach vollkommener Lösung zur Marke aufgefüllt.

2.  $\frac{1}{10}$  Normalnatriumthiosulfat. Wegen des wechselnden Wassergehaltes des Natriumthiosulfats löst man 26 g davon zu 1000 ccm Wasser und stellt diese Lösung gegen die  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung ein.

3. Stärkelösung. 1 g Stärke wird mit wenig Wasser zum Brei verrieben, mit 250 ccm Wasser tüchtig gekocht und kochendheiß filtriert.

Die sicherste Titerstellung der  $\frac{1}{10}$  Natriumthiosulfatlösung und indirekt der Jodlösung ist die Volhardsche Probe mit Kaliumdichromat. Man löst 3,8740 g Kaliumdichromat in 1 Liter Wasser auf und läßt dann 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in welche man vorher 10 ccm 10% Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure (20%) gebracht hat. Das ausgeschiedene Jod wird mit der Thiosulfatlösung und Stärkelösung titriert (Ende der Reaktion — Eintreten einer schönen grünen Färbung der Flüssigkeit). Jeder Kubikzentimeter der Dichromatlösung macht 0,01 g Jod frei, so daß 20 ccm 0,2 Jod ausscheiden; für dieses ausgeschiedene Jod müßten, wenn die Thiosulfatlösung genau  $\frac{1}{10}$  normal ist, 15,75 ccm Thiosulfatlösung verbraucht werden. Man kann sich durch die schon angegebene Berechnung die Lösung von Thiosulfat und von Jod ganz normal herstellen, obwohl dies garnicht nötig ist; man weiß, daß das ausgeschiedene Jod bei Anwendung von 20 ccm Dichromat 0,2 g beträgt; man dividiert dann einfach mit der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung in 0,2, um den Wirkungswert für 1 ccm der Thiosulfatlösung an Jod kennen zu lernen.

Wären z. B. für die 20 ccm Dichromat 15 ccm Thiosulfatlösung verbraucht worden, so würde 1 ccm Thiosulfatlösung 0,01333 g Jod entsprechen. Man stellt weiter mit der Thiosulfatlösung das Jod ein; für 10 ccm Jodlösung werden verbraucht 9,75 ccm Thiosulfatlösung; da nun 1 ccm der letzteren 0,01333 g Jod entspricht, so ist in den 10 ccm Jodlösung  $9,75 \cdot 0,01333 = 0,12996$  Jod enthalten.

Da die Dichromatlösung sich beliebig lange Zeit unverändert aufbewahren läßt und stets zur Kontrolle des Titors der Hyposulfatlösung vorrätig ist, so ist die umständliche Reindarstellung und das jedesmalige Trocknen und Wägen des Jodes erspart.

## Ausführung der Bestimmung.

Das vorbereitete Destillat (wie S. 82 angegeben), bringt man in eine 250–500 ccm fassende Flasche mit gut eingeriebenem Stopfen, gibt 30 ccm Normalkalilauge und dann aus einer Bürette 20–30 ccm  $\frac{1}{10}$  Jodlösung hinzu und schüttelt  $\frac{1}{4}$  bis



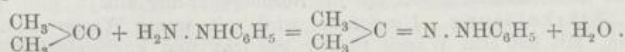
$\frac{1}{2}$  Minute gut um, bis die Lösung klar erscheint. Nun säuert man mit soviel Kubikcentimeter Salzsäure (1,025) an, als man Kalilauge verbrauchte, wobei eine Braunfärbung eintreten muß; bleibt dieselbe aus, so war zu wenig Jod zugesetzt worden und man beginnt den Versuch ganz von neuem. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit Natriumthiosulfat bis zur Gelbfärbung, setzt dann Stärkelösung hinzu und titriert weiter, bis die Blaufärbung eben verschwindet.

1 ccm der  $\frac{1}{10}$  Jodlösung = 0,0967 Aceton.

### 3. Gasvolumetrische Bestimmung.

#### Prinzip.

Bringt man Phenylhydrazin mit heißer Fehlingscher Lösung zusammen, so wird sämtlicher Stickstoff frei, wobei gleichzeitig Benzol und Phenol entsteht. Ist aber Aceton vorhanden, so verbindet sich dieser Körper mit Phenylhydrazin, um Acetonhydrazon zu bilden, welches durch Fehlingsche Lösung nicht mehr zerlegt wird.



Wird demnach eine Phenylhydrazinlösung von bekanntem Gehalte mit einer unbekannten Menge Aceton und hierauf mittels Fehlingscher Lösung behandelt, so wird eine dem gebildeten Acetonhydrazon entsprechende Menge Phenylhydrazin unzersetzt bleiben und mithin eine Verminderung des Stickstoffvolumens stattfinden. Diese von Strache stammende, von A. Jolles<sup>1)</sup> zu dem gleichen Zwecke empfohlene Methode läßt E. Riegler<sup>2)</sup> in folgender Weise vornehmen.

Man bringt 10 ccm einer Phenylhydrazinlösung (1 g salzsaures Phenylhydrazin : 50 ccm destilliertes Wasser) in das äußere Entwicklungsgefäß des Knop-Wagnerschen Azotometers (s. d.), fügt etwa 40 ccm destilliertes Wasser und mittels Pipette 10 ccm von einer 15% Natronlauge hinzu. In das innere Gefäß läßt man 10 ccm von einer 15% Kupfersulfatlösung mittels Pipette einfließen. Das Entwicklungsgefäß wird in das Kühlgefäß eingestellt und der Wasserspiegel in der Bürette auf 0 eingestellt. Nach Verlauf von 10 Minuten wird das Entwicklungsgefäß  $\frac{1}{2}$  Minute kräftig geschüttelt und in das Kühlgefäß zurückgestellt. Nach weiteren 5 Minuten liest man, nachdem das Wasserniveau in beiden kommunizierenden Röhren gleich hoch gestellt wurde, die Anzahl der entwickelten Kubikcentimeter Stickstoff ab und notiert die Temperatur und den Barometerstand. Das abgelesene Volumen

<sup>1)</sup> Wien. med. Wochenschr. 1892. Nr. 17 u. 18.

<sup>2)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1901. 40. 94.

wird auf  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck reduziert =  $V_0$  (s. Dietrichs Tabelle).

Um den Acetongehalt in einem Harn zu bestimmen, nimmt man davon 50 ccm, fügt 1 ccm Eisessig hinzu und destilliert. Das Destillat fängt man in einem Kölbchen auf, in welches man vorher genau 10 ccm der salzsauren Phenylhydrazinlösung und ungefähr 1 g krystallisiertes Natriumacetat gebracht hat. Man setzt die Destillation so lange fort, bis 40—45 ccm überdestilliert sind. Das Kölbchen wird nun auf einem Wasserbade etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde erwärmt; nach dem Abkühlen bringt man das Destillat in das äußere Entwicklungsgefäß des Azotometers und fügt mit einer Pipette 10 ccm von der 15% Natronlauge zu; in das innere Gefäß gibt man 10 ccm Kupfersulfatlösung. Es wird nun nach etwa 10 Minuten der Wasserspiegel auf 0 eingestellt, das Entwicklungsgefäß während  $\frac{1}{2}$  Minute tüchtig geschüttelt, in das Kühlgefäß zurückgestellt, nach Ablauf von 5 Minuten und Gleichstellung des Wasserspiegels in den Büretten das entwickelte Stickstoffvolumen abgelesen und auf  $0^{\circ}$  bei 760 mm Druck reduziert =  $v_0$ .

Aus der Differenz der beiden Volumina ( $V_0 - v_0$ ) läßt sich die Acetonmenge berechnen. 28 Gewichtsteile  $N = 58$  Gewichtsteile Aceton; 1 ccm  $N$  bei  $0^{\circ}$ , 760 mm Druck gemessen = 2,6 mg Aceton. Die Differenz von  $V_0 - v_0 \cdot 2,6$  ergibt also die entsprechende Acetonmenge in Milligrammen. Sollte der auf Aceton zu untersuchende Harn mehr als 70 mg in 50 ccm enthalten, so muß man ein kleineres Volumen der Destillation unterwerfen.

#### Wahl der Methode.

Ich finde die titrimetrische Methode immer als die brauchbarste; auch ist sie einfach und angenehm in ihrer Ausführung.

#### Eigenschaften des Acetons.

Das Aceton ist eine obstähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $56-57^{\circ}$  siedet; es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther, löst bei Gegenwart von Alkali frisch gefälltes Quecksilberoxyd, vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, wird leicht oxydiert zu Essigsäure und Ameisensäure, gibt mit Jod und Alkali Jodoform und färbt sich mit Diazobenzolsulfosäure dunkelrot (Ehrlichsche Reaktion).