

## Untersuchung des Harnes.

### I. Qualitative Prüfung.

Zunächst erfolgt Prüfung des Harnes auf Klarheit, Farbe und Geruch.

Normaler frischer Harn ist klar oder fast klar. Allmählich scheiden sich Wölkechen aus, die sich später zu Boden setzen (Schleim, Epithel etc.); bei längerem Stehen scheiden sich (eventuell mikroskopisch zu prüfende) Sedimente ab (Harnsäure, Urate, Calciumoxalat etc.). Ist der Harn sofort trüb oder trübt er sich rasch, so sind die Sedimente mikroskopisch (unter Benutzung geeigneter Abbildungen) zu prüfen. — Sind im Harn Fetttropfchen suspendiert, so kann man diese durch Aether ausschütteln.

(Da hier nur kurze Anleitung zu Uebungen im Unterrichtslaboratorium gegeben werden soll, sind Abbildungen etc. nicht beigegeben, und sei — wie überhaupt für eingehenderes Studium — auf die Werke über Harnanalyse, z. B. *Neubauer* und *Vogel*, Analyse des Harnes; *Spaeth*, Untersuchung des Harnes u. s. f. verwiesen.)

Bezüglich der Farbe unterscheidet man blasse Harn (fast farblos bis strohgelb), normalgefärbte H. (goldgelb bis bernsteingelb), hochgestellte H. (rotgelb bis rot) und dunkle H. (bräunlich bis schwärzlich). Blasse Harn zeigen Vermehrung der Harnabscheidung an (z. B. bei Diabetes), dunkelgelbe bis braunrote H. deuten z. B. auf Fieberzustände. Die Farbe wird im filtrierten Harn in Schichten von 5—10 cm Dicke bei durchfallendem Lichte beobachtet.

Zur Prüfung auf Gallenfarbstoffe giebt man nach *Gmelin-Tiedemann* in ein Reagensglas 5 cc schwach gelbe Salpetersäure und überschichtet diese vorsichtig mit 5 cc Harn. Es entsteht bei Anwesenheit dieser Farbstoffe an der Berührungsstelle ein smaragdgrüner Ring, der immer höher steigt, und an der untern Grenze nach und nach ein blauer, violetter und gelber Ring. (Die Reaktion beruht auf der Oxydation von Bilirubin zu Biliverdin.)

Abnorme Färbungen sind durch pathologische Zustände oder durch Gebrauch bestimmter Arzneien bedingt. Rot z. B. sind Harn bei Fieberzuständen (meist mit gleichgefärbtem

Sediment), gelbgrün bis gelbbraun bei Gelbsucht (durch Gallenfarbstoffe), blau bei Indicanausscheidung etc. Goldgelbe Färbung (nach Zusatz von Alkalien rot) findet statt nach Gebrauch von Rhabarber, Senna, Frangula, Santonin; gelb- bis blutrot ist der Harn nach Gebrauch von Antipyrin und Sulfonal, braun bis braunschwarz bei Phenol, Kresol, Resorcin etc.

Der Geruch des Harnes wird durch den Genuss verschiedener Speisen, Arzneien vielfach verändert; der normale Harn soll im Geruch an Fleischbrühe erinnern. Bei ammoniakalischer Gärung tritt Ammoniakgeruch auf, auch jauchiger und Schwefelwasserstoffgeruch findet sich. (Ammoniak lässt sich in bekannter Weise durch Annäherung eines mit Salzsäure angefeuchteten Glasstabes nachweisen, Schwefelwasserstoff durch die Schwärzung von Bleipapier.)

Sodann stelle man die Reaktion des Harnes fest. Frischer normaler Harn zeigt fast immer schwachsaure Reaktion; unter Umständen kann er aber auch neutral, amphoter oder alkalisch reagieren.

(Die Reaktionen auf Eiweiss, Zucker, Phenol sind bei den quantitativen Bestimmungen aufgeführt!)

## II. Quantitative Prüfung.

### a. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Erfolgt unter Verwendung klaren, eventuell filtrierten Harnes in üblicher Weise mit Pyknometer, *Westphal'scher* Wage oder Senkspindel (Urometer) bei mittlerer Temperatur; am besten bis auf die vierte Decimale. — Kennt man die in 24 St. gelassene Harnmenge (Mann 1500—2000 cc, Frau 1200—1800 cc), so lässt sich natürlich auch die Gewichtsmenge berechnen; dann kann auch aus dem spez. Gewicht (normal 1,002 bis 1,030, bei Diabetes 1,030—1,040 und höher) annähernd die Menge der festen Bestandteile berechnet werden.

### b. Bestimmung der festen Bestandteile.

Abdampfen von 10—20 cc Harn im Platintiegel auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100°. — Liefert (infolge Zersetzung von Harnstoff) etwas zu niedere Resultate. Berechnen lässt sich die Menge pro 1000 cc, wie erwähnt, aus dem spez. Gewicht: die drei letzten Stellen des auf 4 Decimalen bestimmten sp. G. werden mit 0,233 multipliziert. Es würde z. B. bei 1,0179 sich berechnen  $179 \cdot 0,233 = 41,7$  g im Liter.

### c. Bestimmung der Asche; Kalk und Magnesia.

Der bei voriger Bestimmung in der Platinschale verbliebene Rückstand wird vorsichtig verkohlt. Die verkohlte Masse extrahiert man mit Wasser, filtriert die Lösung durch ein kleines Filterchen von bekanntem Aschengehalt ab, bringt das Filter nebst der Kohle in die Schale zurück und verascht

vollständig. Dann giebt man obiges Filtrat in die Schale zurück, verdunstet, trocknet und glüht schliesslich nochmals gelinde. (Von dem Gewicht der Asche ist die Filterasche in Abzug zu bringen!) Die Menge der Asche beträgt im Mittel 1,5—2%.

In der Asche können eventuell die einzelnen, beim Glühen nicht flüchtigen anorganischen Bestandteile in üblicher Weise bestimmt werden. (Kalk und Magnesia können im Harn direkt bestimmt werden: Man fällt 200 bis 300 cc filtrierten Harn mit Ammoniak; den Niederschlag löst man wieder in Essigsäure und fällt nun Kalk als Oxalat; im Filtrate davon fällt man Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat. Mittel 0,2—0,4 g CaO; 0,4—0,5 g MgO pro die.)

d. Bestimmung des Säuregrades.

50—100 cc Harn werden mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkali titriert, bis ein Tropfen auf blauem Lackmuspapier keine Rötung mehr bewirkt. Berechnung auf Oxalsäure; 1 cc  $\frac{1}{10}$  Lauge = 0,0063 Oxalsäure.

e. Bestimmung des Ammoniaks.

10—20 cc frischen Harnes versetzt man in einer flachen Schale mit ca. 10 cc Kalkmilch, legt auf die Schale ein Glasdreieck und stellt auf dieses eine Schale mit 10 cc Normal-schwefelsäure. Das Ganze bedeckt man auf einer mattgeschliffenen Scheibe mit einer aufgeschliffenen Glasglocke und lässt 2—3 Tage stehen. Dann titriert man die Schwefelsäure mit Normalalkali zurück. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure = 0,0017 g  $\text{NH}_3$ . (Mittel 0,05—0,075%  $\text{NH}_3$ .)

f. Bestimmung des Chlor- bzw. Chlornatriumgehaltes.

Man benutzt nach *Arnold* die *Volhard'sche* Chlorbestimmungsmethode (s. Massanalyse, pag. 121).

In einem 100 cc-Kölbchen werden 10 cc des eiweissfreien, eventuell davon zu befreienden Harnes mit 10—15 Tropfen oder soviel officineller Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit stark sauer reagiert; hierauf fügt man 2 cc Eisenalaunlösung und (zur Zerstörung von Farbstoff) 3—4 Tropfen einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung (1:30) zu. Nach mehrmaligem Umschwenken ist die beim Versetzen des Harns mit der Eisenlösung entstandene, meist blutrote Farbe in Weingelb übergegangen. Nun lässt man unter Umschwenken Silberlösung bis zur völligen Fällung zufließen. Man füllt bis zur Marke (100 cc) mit destilliertem Wasser auf und filtriert 50 cc durch ein trockenes Filter in ein Massfäschen ab. Diese 50 cc giebt man, unter Nachspülen, in ein Becherglas und titriert mit Rhodanlösung bis zur Rotfärbung.

Die verbrauchten CC. Rhodanlösung multipliziert man mit 2, subtrahiert sie von den CC. Silberlösung und berechnet aus dem Rest, wieviel Chlor, resp. Chlornatrium in den 10 cc Harn enthalten war. — 1 cc Silberlösung = 0,00355 g Cl

= 0,00585 g NaCl. — Mittel 0,6 bis 0,7 % Cl.

g. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung erfolgt mit Uranacetat in bekannter Weise (vgl. Massanalyse pag. 123 ff.).

Man gebe zu 40 cc Harn 10 cc Ammonacetatlösung und erhitze auf siedendem Wasserbade auf etwa 90° C. Man nimmt nun weg und lässt aus der Burette die Uranlösung anfangs rascher, dann immer in Portionen von  $\frac{1}{2}$  cc zufließen, indem man — schliesslich nach jedesmaligem Erwärmen auf dem Wasserbade — die Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium vornimmt. Hierzu nimmt man mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf, giebt ihn auf eine weisse Porzellanplatte und bringt nun mit einem zweiten Glasstabe hiezu ein Tröpfchen einer frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung. Ist Uransalz im Ueberschuss, d. h. ist alle Phosphorsäure gefällt, so entsteht beim Zusatz des Ferrocyankaliums ein rötlich-brauner Fleck.

Aus den verbrauchten CC. Uranlösung berechnet man die Phosphorsäure; 1 cc = 0,005 g P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

(Bei genaueren Bestimmungen fälle man in 40 cc Harn mit Magnesiainmischung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat, sammle nach 24stündigem Stehen den Niederschlag auf einem Filter und wasche mit wässerigem Ammoniak (1 Ammoniak, 3 Wasser) aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten, zuletzt abgelaufenen Teile des Filtrates Silberlösung nur noch Opalescenz hervorruft. Man löse den Niederschlag in Essigsäure, verdünne die Lösung wieder auf 40 cc, setze 10 cc Ammonacetatlösung zu und titriere nun mit Uranlösung aus.)

In den während 24 Stunden vom erwachsenen Individuum ausgeschiedenen Harne sind gegen 2 g Phosphorsäure enthalten. Mittel: 0,15—0,2 % P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

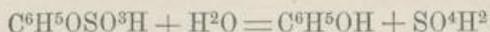
(Man kann auch gewichtsanalytisch die Phosphorsäure bestimmen, indem man 20 cc Harn in einer Platinschale unter Zusatz von  $\frac{1}{2}$ —1 g eines Gemenges von Salpeter (1 T.) und Soda (3 T.) eindampft und einäschert, die Asche in Salpetersäure aufnimmt und in der salpeters. Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. Bei eiweiss-haltigem Harn zu empfehlen!)

h. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure findet sich im Harne einerseits als praeformierte oder Sulfatschwefelsäure (in Form von Sulfaten), andererseits als gepaarte oder abspaltbare Schwefelsäure (in Verbindung mit Phenol z. B. als Phenylschwefelsäure C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.O.SO<sup>2</sup>H). Die Gesamtmenge in der täglichen Ausscheidung entspricht 1,5—3 g SO<sup>3</sup> (Mittel 0,15—0,20 % SO<sup>3</sup>); das Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zur gebundenen Schwefelsäure ist durchschnittlich — im normalen Harne — 10:1. Beide werden getrennt bestimmt.

1. Zur Bestimmung der Sulfatschwefelsäure giebt man zu 100 cc filtriertem Harn 100 cc Wasser, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Chlorbaryum als Baryumsulfat.

2. Zur Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure säuert man das Filtrat von obiger Bestimmung stark mit Salzsäure an, kocht einige Minuten und bestimmt nun die z. B. nach



in Freiheit gesetzte Schwefelsäure gleichfalls als Baryumsulfat.

3. Durch Addition dieser beiden Werte erhält man selbstverständlich die Gesamtschwefelsäure.

i. Bestimmung der Harnsäure.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Harnsäure (nach *Heintz-Schwanert*) setzt man zu 200 cc des frischen Harnes 5 cc verdünnter Salzsäure, rührt um und lässt 48 Stunden an kühlem Orte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem bei 100° getrockneten und nach dem Erkalten gewogenen Filter von 25—30 mm Halbmesser gesammelt, mit wenig kaltem Wasser — bis zum Verschwinden der Chlorreaktion — ausgewaschen, dann mit dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen.

Mit der Harnsäure wird einerseits etwas Farbstoff gefällt, andererseits ist die Harnsäure nicht völlig unlöslich in Wasser. Man gebe deshalb den Trichter auf ein graduiertes Cylinderchen, filtriere und wasche aus. Für je 100 cc Filtrat und Waschwasser sind 0,0048 g Harnsäure zur gefundenen Menge zu addieren. — Der erwachsene Mensch scheidet unter normalen Verhältnissen täglich 0,2—1,0 g Harnsäure im Harne aus. Mittel 0,05—0,06 %.

Die Harnsäurekrystalle betrachte man unter dem Mikroskop; meist wird man Wetzsteinform und Tonnenform, auch Hantelform sehen. Dann mache man die Murexidprobe: man befeuchtet mit Salpetersäure und trocknet in einem weissen Schälchen auf dem Wasserbad. Der Rückstand, meist schon rotgefärbt, zeigt beim Befeuchten mit Ammoniak purpurrote Färbung (Bildung von Murexid = purpurs. Ammoniak); auf Zusatz von Natronlauge tritt dann violette Färbung (von purpurs. Natrium) ein.

k. Bestimmung des Harnstoffs.

Die zur massanalytischen Bestimmung des Harnstoffs dienende Methode von *Liebig* beruht darauf, dass neutrales Mercurinitrat in verdünnten, neutralen Harnstofflösungen einen weissen Niederschlag der Zusammensetzung  $2(\text{CON}^2\text{H}^4) \cdot \text{Hg}(\text{NO}^3)^2 \cdot 3\text{HgO}$  hervorruft. Erforderlich sind folgende Lösungen:

Harnstofflösung: 2 g reinen trocknen Harnstoffs in 100 cc enthaltend. 10 cc = 0,2 g  $\text{CON}^2\text{H}^4$ .

Mercurinitratlösung: 77,2 g Quecksilberoxyd als

Nitrat enthaltend. 1 cc = 10 mg  $\text{CON}^2\text{H}^4$ . — Das Oxyd werde in wenig Salpetersäure gelöst; die Lösung verdunste man bis zur Syrupkonsistenz, bringe durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure das abgeschiedene basische Salz wieder in Lösung und verdünne nun auf 990 cc. Diese etwas konzentriertere Lösung stellt man auf die Harnstofflösung ein (s. u.).

Normalsodalösung: 53 g chemisch reines, geglühtes Natriumcarbonat im Liter enthaltend, resp. eine Lösung chemisch reiner Soda vom sp. G. 1,053. Zur genauen Neutralisation dienend.

Barytmischung: Ein Volum einer kalt gesättigten Baryumnitratlösung (1:12) und 2 Vol. kalt gesättigter Barytlösung (1:20) werden mit einander gemischt. Die Mischung muss chlorfrei sein.

Zur Einstellung der Mercurinitratlösung verfährt man (unter Berücksichtigung der von *Pflüger* empfohlenen Modifikation des *Liebig'schen* Verfahrens) folgendermassen:

Man messe in ein Becherglas aus einer in  $\frac{1}{10}$  cc geteilten Burette oder Pipette 10 cc der Harnstofflösung (= 200 mg Harnstoff), füge 19,5 cc der Mercurinitratlösung direkt hinzu und neutralisiere nun rasch mit der erforderlichen (zu notierenden) Menge Normalsodalösung die frei gewordene Säure. Nun lässt man weitere Mercurinitratlösung zufließen, indem man sich nach jedem Zusatze überzeugt, ob die Fällung vollendet ist. Zu diesem Behufe legt man eine Platte von farblosem Glase auf ein schwarzes Tuch, giebt mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit auf dieselbe und fügt einen Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates zu; bleibt nach dem Mischen der Tropfen die gelbe Färbung bestehen, so ist der Endpunkt der Titration erreicht.

Hätte man hiezu gebraucht 19,7 cc Mercurinitratlösung, so wären je 19,7 cc der Lösung auf 20 cc zu verdünnen.

Zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn verfähre man nun folgendermassen:

In einem Teile des Harnes (10 cc) bestimmt man den Chlorgehalt nach pag. 89.

Einen zweiten Teil des Harnes versetze man zur Fällung der Phosphate mit dem gleichen Volum Barytmischung und filtriere durch ein trockenes Filter. Zu 100 cc des Filtrates (= 50 cc Harn) giebt man in einem Cylinder die fünffache Menge der bei der Chlorbestimmung verbrauchten Silberlösung, verdünnt auf ein passendes, möglichst geringes Volum mit destilliertem Wasser, schüttelt gut um und filtriert (durch ein trockenes Filter) vom Silberniederschlage ab. Vom Filtrate nehme man zur Ausführung der Bestimmungen je 20 cc.

Man gebe diese 20 cc in ein Becherglas, neutralisiere vorsichtig mit Salpetersäure, die man aus einer in  $\frac{1}{10}$  cc geteilten Pipette zufließen lässt und deren Volum man notiert, und lasse

nun die Quecksilberlösung einfließen. „Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen, bringt ihn auf die Glasplatte und legt einen dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates daneben, so dass sie sich berühren, aber nur teilweise mischen. Anfangs bleibt die weisse Quecksilberlösung weiss; dann kommt ein Punkt, wo sie gelb wird, der noch weit von dem richtigen Punkte entfernt ist. Man wartet, bis die gelbe Farbe sich schön ausgebildet hat. Dann rührt man plötzlich mit dem Glasstab beide Tropfen gut durcheinander. Die gelbe Farbe verschwindet wieder, der Niederschlag wird abermals schneeweiss. Man lässt alle Tropfen der Vergleichung halber stehen. Besonders gut sieht man die Farbe, wenn man durch Neigung der Platte den Niederschlag, der fast wie Quecksilber rollt, auf ein Häufchen zusammendrängt. Geht man nun weiter, so kommt ein Punkt, wo die gelbe Farbe beim Verrühren nicht mehr verschwindet“.

Man liest die verbrauchten CC. Mercurinitratlösung ab und wiederholt nun den Versuch, um das richtige Resultat zu erhalten, mit neuen 20 cc des besprochenen Filtrates in der Weise, dass man nach dem Neutralisieren mit der vom ersten Versuch her bekannten Salpetersäuremenge das gefundene Volum der Quecksilberlösung sofort in einem Strahle einfließen lässt und sofort in einem Strahle mit der Normalsodalösung (nach dem bei der Titerstellung verbrauchten Volum zu berechnen) neutralisiert. Hierauf wird mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren, bis die nun endgültige Endreaktion erscheint.

Da die Quecksilberlösung gegen eine 2<sup>o</sup>/oige Harnstofflösung eingestellt ist und die Titrierung nur bei einer gleichen Konzentration mit der entsprechenden Quecksilbernitratmenge zu Ende geführt werden kann, ist bei der Berechnung eine Korrektur anzubringen. *Pflüger* giebt hiefür folgende Regel: Nennt man das Volum der Harnstofflösung plus dem Volum der Sodalösung plus dem Volum irgend einer andern Flüssigkeit, welche, frei von Harnstoff, zugefügt wurde,  $V^1$  und das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung  $V^2$ , so ist die Korrektur

$$C = -(V^1 - V^2) \cdot 0,08.$$

Man addiere daher zu den 20 cc der Mischung, die man zum Versuche genommen, die CC. Salpetersäure und die CC. Normalnatriumcarbonat; diese Summe betrage beispielsweise 37,2 cc. Verbraucht seien 13,5 cc Quecksilberlösung; diese Zahl  $V^2$  subtrahiere man von obiger Summe. (37,2—13,5 = 23,7.) Die Differenz, hier 23,7 cc, multipliziere man mit 0,08; (23,7 · 0,8 = 1,896). Das Produkt endlich (hier 1,896, d. h. 1,9 cc) subtrahiere man von den bis zur Endreaktion verbrauchten CC. Mercurinitrat (hier 13,5) und rechne die Differenz (hier 13,5—1,9 = 11,6 cc) auf Harnstoff um. 1 cc Mercurinitrat = 0,01 g Harnstoff; 11,6 cc = 0,116 g Harnstoff.

(Wenn zur Titrierung mehr CC. des Quecksilbernitrats ver-

braucht wurden, als die Summe  $V^1$  beträgt, so wird

$$C = + (V^2 - V^1) \cdot 0,08,$$

d. h. man subtrahiert in diesem Falle die Summe  $V^1$  vom Volum der Quecksilberlösung, multipliziert die Differenz mit 0,08, addiert das Produkt zu den verbrauchten CC. Quecksilberlösung und rechnet diese Summe auf Harnstoff um.)

Hätten wir nun, bei Befreiung des Harnes von der Phosphorsäure und dem Chlor, 100 cc Harnbarytmischung (= 50 cc urspr. Harn) nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Silberlösung auf 150 cc gebracht, so wären die 20 cc des Filtrates = 6,67 cc ursprünglichen Harnes. Es wären sonach die 0,116 g Harnstoff in 6,67 cc Harn enthalten und in 1000 cc Harn  $0,116 \cdot 1000$

$\frac{6,67}{1000}$  d. h. 17,39 g Harnstoff.

Diese Berechnungsweise ist nach *Pflüger* gültig für einen Gehalt von etwa  $\frac{1}{3}\%$  bis gegen 4% Harnstoff im besprochenen, zur Titration zu verwendenden Filtrate. Konzentriertere Harnstofflösungen sind zu verdünnen; verdünnteren setzt man ein gemessenes Volum der 2%igen Harnstofflösung zu. — Normaler Harn enthält im Durchschnitt 2,5—3,2% Harnstoff. — Enthält der Harn Eiweiss, so ist dies durch Coagulation zu entfernen; der Harn ist wieder aufs ursprüngliche Volum zu bringen.

#### 1. Bestimmung des Kreatinins.

Kreatinin ist ein normaler Bestandteil des Harnes; in 24 Stunden werden etwa 0,6—1,5 g abgeschieden. Es wird als Kreatininchlorzink,  $(C^4H^7N^3O)^2 \cdot ZnCl^2$  mit 62,44% Kreatinin, bestimmt.

Nach *Neubauer-Salkowski* versetzt man 480 cc Harn in einem Masscylinder mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion und fällt dann genau mit Chlorcalcium aus, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Auffüllen auf 600 cc, schüttelt man durch und filtriert nach 15 Minuten. 500 cc Filtrat (= 400 cc Harn) — wenn stärker alkalisch mit Salzsäure bis zu schwach alkalischer Reaktion abzustumpfen — konzentriert man auf dem Wasserbade auf etwa 40 cc und vermischt mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols. Die Mischung giebt man in einen Masscylinder, spült mit Alkohol nach und ergänzt damit zu 200 cc. Man schüttelt gut, lässt erkalten, ergänzt nochmals auf 200 cc. Nach 12stündigem Stehen filtriert man durch ein trockenes Filter und versetzt 160 cc (= 320 cc Harn) mit 1—2 cc einer absolut säurefreien, alkoholischen Chlorzinklösung (zu deren Bereitung man sirupdicke Chlorzinklösung in ziemlich starkem Weingeist aufnimmt, auf 1,2 sp. G. verdünnt und filtriert). Man rührt längere Zeit stark um und lässt 3—4 Tage bedeckt in der Kälte stehen. Dann sammelt man die gebildeten Krystalle von Kreatininchlorzink auf einem getrockneten und gewogenen Filter, indem man sie mit der jeweils abgelaufenen Mutterlauge aufs

Filter spült. Sie werden schliesslich mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion), dann samt Filter bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen.

Zur qualitativen Prüfung krystallisiere man das Kreatininchlorzink aus wenig heissem Wasser um und betrachte es unter dem Mikroskop: es krystallisiert in feinen Nadeln, die zu Rosetten, Büscheln und Doppelpinseln vereinigt sind. — Zur Gewinnung von Kreatinin löst man das Doppelsalz in heissem Wasser und zersetzt es durch Kochen mit Bleihydroxyd; das Filtrat entfärbt man mit etwas Tierkohle. Beim Verdunsten hinterbleibt Kreatinin, mit etwas Kreatin gemischt; beim Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol hinterbleibt das Kreatin. — Giebt man zur Lösung des Kreatinins einige Tropfen sehr verdünnter, frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung und verdünnte Natronlauge, so tritt rubinrote Färbung auf, die allmählich in Strohgelb übergeht. Säuert man nun mit Essigsäure an, so tritt grüne, dann blaue Färbung auf. (*Weyl-Salkowski.*)

m. Bestimmung von Eiweiss im Harn.

Zur Entscheidung darüber, ob in einem Harne Eiweiss enthalten ist, erhitzt man eine Probe desselben (10 cc) in einem Reagensglas zum Kochen und giebt, gleichgiltig ob ein Niederschlag entstanden oder nicht, etwas reine Salpetersäure (10—15 Tropfen) zu. Entsteht ein flockiger Niederschlag, so ist Eiweiss vorhanden.

Oder man versetzt 10 cc Harn mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion (eventuell filtrieren!) und fügt dann nach und nach einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu. Ist Eiweiss vorhanden, so scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblichweisser, feinflockiger Niederschlag aus.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung (nach *Scherer*) giebt man von dem durch Absitzen geklärten oder filtrierten Harne je nach der Intensität der qualitativen Reaktion 30—100 cc in eine Schale, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt — falls das Gerinnsel sich nicht gut ausscheiden will — tropfenweise höchst verdünnte Essigsäure zu, bis das Eiweiss sich flockig scheidet und die über dem Gerinnsel stehende Flüssigkeit klar erscheint. Den Niederschlag sammelt man auf einem bei  $110^{\circ}$  getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit heissem Wasser und dann noch mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei  $110^{\circ}$  und wägt.

Die Bestimmung wird am besten bei einem Gehalte von 0,2—0,3% Eiweiss gelingen; eiweissreicherer Harn ist zu verdünnen. — Bei genauerer Analyse äschert man schliesslich den Niederschlag samt dem Filter ein und bringt die Asche in Abzug.

n. Bestimmung des Phenols.

Im Harne sind normal geringe Mengen Phenol (pro die 0,03 g) als Aetherschwefelsäure ( $C^6H^5.O.SO^3H$ ) enthalten;

bei Krankheiten kann der Phenolgehalt abnorm vermehrt sein.

Zur quantitativen Bestimmung konzentriert man den Harn ( $\frac{1}{2}$  Liter), nachdem man ihn mit Kalilauge alkalisch gemacht hat, auf ca. 100 cc und unterwirft diese nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure (ca. 5%) der Destillation (vgl. S. 8). Im Destillate bestimmt man das Phenol nach S. 9, bzw. S. 85.

o. Bestimmung von Zucker im Harn.

Man prüft auf Zucker (Dextrose = Harnzucker) im Harn mit *Fehling'scher* Lösung. Man erhitzt diese zum Kochen (sie muss hierbei klar bleiben!) und giebt den Harn, der gleichfalls erhitzt wurde, zu: eine gelbliche bis gelblichrötliche Fällung zeigt die Anwesenheit von Traubenzucker an. Ist Eiweiss im Harn, so ist dies vorher zu entfernen.

Statt dieser *Trommer'schen*, bzw. *Worm-Müller'schen* Probe kann man auch die *Böttger'sche* Probe benutzen. Man benutzt hierbei das *Nylander'sche* Reagens: 2 g Bismutum subnitricum werden mit 4 g Seignettesalz verrieben und in 100 g 10%iger Natronlauge in gelinder Wärme gelöst; die Lösung ist zu filtrieren. (Ist vor dem Gebrauche durch Kochen nach Verdünnung aufs 10fache zu prüfen, ob es nicht an und für sich braune Fällung giebt.) Von diesem Reagens giebt man  $\frac{1}{2}$ —1 cc zu 5 cc Harn und kocht 2—5 Minuten. Ist Zucker vorhanden, so tritt Braun- oder Schwarzfärbung ein. — Der Harn muss eiweissfrei sein!

Die Gegenwart von Zucker kann auch durch die Gärprobe konstatiert werden. Man giebt 20 cc des zu prüfenden Harnes nach Zusatz von fein verteilter Hefe (etwa ein haselnussgrosses Stück zuckerfreier Presshefe mit etwas Wasser abgerieben) in einen Gärapparat und sieht zu, ob beim 24-stündigen Stehen an 20—25° warmem Orte Kohlensäure infolge der Gärung sich ansammelt. (Zweckmässig ist der bekannte *Einhorn'sche* Apparat, dessen geschlossenes Rohr man mit dem Harn anfüllt; es wird dann über dem herabgedrückten Harn die Kohlensäure sich ansammeln.)

1. Massanalytisch bestimmt man den Zucker nach der *Soxhlet'schen* Modifikation des *Fehling'schen* Verfahrens (Massanalyse, pag. 129) in folgender Weise:

Man lasse zu 50 cc der *Fehling'schen* Lösung, die in einer Schale zum Kochen erhitzt wurden, den zu untersuchenden Harn aus einer Burette zufließen, bis die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen nicht mehr blau erscheint.

Man erfährt so, da 50 cc *Fehling'scher* Lösung 0,2376 g Traubenzucker entsprechen, zunächst annähernd den Zuckergehalt des Harns und verdünnt soweit, dass dieser etwa 1% Zucker enthält.

Man wiederholt mit dem verdünnten Harn den Versuch, um sich zu überzeugen, ob er nun die richtige Konzentration

(0,9—1,1%) besitzt.

Man erhitzt nun neuerdings 50 cc *Fehling'scher* Lösung mit 25 cc des Harnes 2 Minuten lang und beobachtet, ob Entfärbung eintritt oder nicht. Ist die Lösung dann noch blau gefärbt, so nimmt man zu einem zweiten Versuche eine grössere Menge des Harns, z. B. 26 cc; ist dagegen Entfärbung eingetreten, so nimmt man 1 cc Harn weniger u. s. f.

In der Anstellung dieser Versuche fährt man solange fort, bis bei zwei Versuchen, in denen nur um  $\frac{1}{10}$  cc verschiedene Harnmengen angewendet wurden, in einem Falle Entfärbung, im andern noch geringe Blaufärbung beobachtet wird. Die zwischen beiden liegende Harnmenge ist als die zu betrachten, die 50 cc *Fehling'scher* Lösung, das heisst 0,2376 g Traubenzucker entspricht. Bei der weiteren Berechnung ist dann selbstverständlich die Verdünnung des Harns zu berücksichtigen!

(Sollte man in angegebener Weise keine Endreaktion finden, so gebe man gegen Ende der Fällung zuweilen einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf Filtrierpapier, daneben einen Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung und beobachte, ob im Moment des Zusammenfliessens noch Rotfärbung — Bildung von Kupferferrocyanid — erfolgt. Erst wenn diese Reaktion nicht mehr eintritt, ist die Fällung als beendet anzusehen.

Eiweisshaltigen Harn befreit man hievon zweckmässig vor der Bestimmung des Zuckers nach pag. 95. Der Harn ist selbstverständlich auf das ursprüngliche Volum wieder zu verdünnen.

2. Gewichtsanalytisch bestimmt man im Harne den Traubenzucker nach der *Allihn'schen* Methode. Der Harn, der nicht mehr als 1% Traubenzucker enthalten darf, muss auch eiweissfrei sein und ist gegebenen Falls davon zu befreien (vgl. oben). Benutzt wird neben der gewöhnlichen *Fehling'schen* Kupfersulfatlösung (34,64 g auf 500 cc) eine Seignettesalzlösung mit 173 g Seignettesalz und 125 g Kaliumhydroxyd in 500 cc.

Von diesen beiden Lösungen giebt man je 30 cc in ein ca. 300 cc fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 cc Wasser und erhitzt zum Sieden. Zu der lebhaft kochenden Flüssigkeit lasse man aus einer Pipette 25 cc Harn zufließen, koche das Gemisch noch einmal auf und filtriere sofort durch ein im Luftbad bei 130° getrocknetes und gewogenes Asbestfilter ab. Nach mehrmaligem Dekantieren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit Wasser aus und spült schliesslich mit Alkohol und Aether nach, um das Trocknen zu beschleunigen. Das letztere lässt sich im Luftbad ausführen und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch.

Das Kupferoxydul ist nun zu metallischem Kupfer zu reduzieren; dies geschieht im Filtrierröhrchen selbst, indem

man letzteres geneigt über der Spitze einer Flamme einspannt und einen trockenen Strom gewaschenen Wasserstoffgases überleitet. Die Reduktion erfolgt schon bei mässiger Temperatur und dauert nur einige Minuten. Sie ist beendet, wenn der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat, und wenn sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertropfen mehr bilden. Da das heisse Kupfer sich an der Luft wieder oberflächlich oxydiert, lässt man im Wasserstoffstrom erkalten. Nachdem dies geschehen, bringt man das Röhrchen in den Exsiccator und bewahrt es dort bis zum Zurückwägen auf.

Die Menge des Traubenzuckers wird nach der *Allihn'schen* Tabelle aus der Menge des Kupfers berechnet.

Dextrose-Tabelle von Allihn.

Kupfer mg.	Traubenz. mg.	Kupfer mg.	Traubenz. mg.	Kupfer mg.	Traubenz. mg.
10	6,1	165	84,3	320	167,5
15	8,6	170	86,9	325	170,3
20	11,0	175	89,5	330	173,1
25	13,5	180	92,1	335	175,9
30	16,0	185	94,7	340	178,7
35	18,5	190	97,3	345	181,5
40	20,9	195	100,0	350	184,3
45	23,4	200	102,6	355	187,2
50	25,9	205	105,3	360	190,0
55	28,4	210	107,9	365	192,9
60	30,8	215	110,6	370	195,7
65	33,3	220	113,2	375	198,6
70	35,8	225	115,9	380	201,4
75	38,3	230	118,5	385	204,3
80	40,8	235	121,2	390	207,1
85	43,4	240	123,9	395	210,0
90	45,9	245	126,6	400	212,9
95	48,4	250	129,2	405	215,8
100	50,9	255	131,9	410	218,7
105	53,5	260	134,6	415	221,6
110	56,0	265	137,3	420	224,5
115	58,6	270	140,0	425	227,5
120	61,1	275	142,8	430	230,4
125	63,7	280	145,5	435	233,4
130	66,2	285	148,3	440	236,3
135	68,8	290	151,0	445	239,3
140	71,3	295	153,8	450	242,2
145	73,9	300	156,5	455	245,2
150	76,5	305	159,3	460	248,1
155	79,1	310	162,0	463	249,9
160	81,7	315	164,8		

3. Am bequemsten ist es wohl, die polarimetrische Bestimmung vorzunehmen.

Man giebt zunächst, um den Harn zu klären und zu ent-

färben, zu 50 cc Harn 5 cc Bleiacetatlösung (1:4), filtriert und giebt zu 27,5 cc des Filtrates (= 25 cc Harn) 2,5 cc einer gesättigten Lösung von phosphors. Natrium. Das Filtrat hiervon (30 cc = 25 cc Harn) wird zur Polarisation benutzt.

Als Polarisationsapparat benutzt man das *Wild'sche* Polaristrobometer oder den *Laurent'schen* Apparat. Man stellt zunächst den Apparat genau ein, giebt dann in die Röhre den filtrierten Harn und dreht, bis wieder die Fransen verschwunden sind, bezw. gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes hergestellt ist. Nun liest man ab und berechnet.

Beim *Wild'schen* Apparate ist die Formel  $C = 1,8868 \cdot \frac{a}{L}$  zu benutzen; 1,8868 Drehungskonstante des Harnzuckers, L = Länge des Rohrs, a = gefundener Drehungswinkel.

Beim *Laurent'schen* Apparat benutzt man die Formel  $p = \frac{a \cdot 100}{53 \cdot l}$ , worin p = Gramme Zucker in 100 cc Harn, a = abgelesene Ablenkung, l = Länge des Rohres.

Ist der Polarisationsapparat als Diabetometer konstruiert, so giebt bei 200 mm Rohrlänge die Ablesung direkt die Procente Zucker in 100 cc Harn.

Es ist stets bei Verwendung des 200 mm Rohres die Verdünnung des Harns zu berücksichtigen, d. h. zum Resultat  $\frac{1}{5}$  zu addieren.