

stellt und nun das Kraut ausgepresst. Die hieraus gesammelte Colatur wird filtrirt, bis auf 100 Th. Rückstand abgedampft und mit den zurückgestellten 900 Th. erster Colatur vermischt und filtrirt. Dosis 0,5—1,0—1,5 dreimal täglich.

**Aufbewahrung.** Damiana wird kleingeschnitten in dicht geschlossenen gläsernen oder weissblechernen Gefässen vor Tageslicht geschützt aufbewahrt.

**Anwendung.** Die Wirkung des Damianakrautes, dieses neuauftauchenden Arzneimittels, erstreckt sich hauptsächlich auf die Harn- und Geschlechtsorgane und es dürfte dieses Kraut durch Bucco-Blätter vollständig ersetzt werden. Es erzeugt Polyurese unter Reizung der Geschlechtsorgane. Der durch irgend eine Krankheit unterdrückte Geschlechtstrieb soll durch einen 2—3-monatlichen Gebrauch der Damiana wieder normal funktionieren (durch öftere kleinere Dosen Ferrichlorid und Cinchonidinsalz in Verbindung mit aromatischen Stoffen dürfte derselbe Zweck besser, sicherer und früher erreicht werden).

WOODWARD behauptet, dass Damiana einen alten Mann oder eine alte Frau in Bezug der genitalen Functionen wieder jung und kräftig zu machen vermöge. Es besitze dieses Kraut vor Strychnin und Phosphor als Excitantien den Vorzug, dass es nicht giftig oder sonst schädlich sei. Dass es Gehirn und Nerven bedeutend beeinflusst, geben die Amerikanischen Aerzte zu, jedoch halten es einige mehr für ein Tonicum als für ein Aphrodisiacum.

Das Extract giebt man 3—4-mal täglich zu 0,3—0,6—1,0, das Fluidextract zu 0,5—1,0—1,5, am besten in Pillen, denn der bittere scharfe Geschmack ist nicht angenehm, und bei manchen Patienten stellen sich Uebelkeit, selbst Erbrechen ein, besonders bei leerem Magen. Am besten nehmen sich die Elixire oder Mixturen unter Nachtrinken von Kaffee ein.

(1) Elixir Damianae.

℞ Extracti Damianae fluidi 50,0  
Elixiris Aurantii compositi 5,0  
Tincturae aromaticae 10,0  
Syrupi Aurantii corticis  
Glycerinae ana 20,0.

M. D. S. Täglich zwei- bis dreimal  
zwei Theelöffel.

(2) Mixtura damianata.

℞ Extracti Damianae fluidi 20,0  
Aquae Menthae piperitae 150,0  
Tincturae aromaticae 5,0  
Syrupi Aurantii florum  
Glycerinae ana 30,0.

M. D. S. Drei- bis viermal täglich  
einen Esslöffel voll.

## Unona.

Im Archiv der Pharm. 1881, 1. Hälfte S. 24 u. f. finden sich Notizen von FLÜCKIGER über das Ylang-Ylang-Oel oder Canangaöl. Der Mutterbaum wird mit *Cananga odorata* HOOKER FIL. et THOMSON bezeichnet. Synonyme sind *Unona odorata* DUNAL, *Ucaria odorata* L., wohlriechender Traubenbaum, auf den ostindischen Inseln einheimisch. L. c. S. 28 ist auch eine Abbildung eines blühenden und fruchttragenden Zweiges.

Oleum Unonae odoratissima, Oleum Canangae, Canangaöl, Ylang-Ylang-Oel Handb. II, S. 1168. CONVERT untersuchte dieses ätherische Oel. Es destillirte zwischen 170 und 290° über, bei höherer Temperatur zersetzte es sich. Nach GAL enthält es eine sehr geringe Menge Benzoësäure in Form eines Esters, was CONVERT bestätigt fand. Ferner enthält das Oel ein Phenol und einen Aldehyd oder ein Keton, insofern sich beim Schütteln mit Natriumdisulfit (Mononatriumsulfit) eine geringe Menge Krystalle bildet. (Archiv der Ph. 1881, 1. Hälfte S. 30, 31.)



Eine Identitätsreaction aufzusuchen oder eine Prüfung auf Reinheit dieses theuren Oeles zu erforschen, wurden keine Versuche angestellt. Die in dieser Beziehung im Handbuche angegebenen Reactionen wurden seiner Zeit von HAGER mit einem direct aus Manilla bezogenen Oele angestellt.

### Urea.

Harnstoff entsteht aus der Einwirkung des Kaliumhyperpermanganats auf Kaliumcyanidlösung in Gegenwart eines Schwefelsäureüberschusses (BAUDRIMONT). Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte S. 147.

Harnstoff bildete sich, als J. M. THOMSON durch eine Mischung von Benzol und Ammoniak Luft leitete und er die gemischten Gase über glühenden Platindrath hinweg führte. Es resultirte neben Harnstoff Ammoniumcarbonat und eine in Aether lösliche Harzsubstanz. Bei Anwendung von Platinschwamm oder Platinasbest entstand kein Harnstoff, ebenso, wenn statt des Benzols Aethylengas genommen wurde. Bei Ersatz des Benzols durch Acetylen wurde reichlich Harnstoff gebildet (Chem. Centralbl. 1881, S. 405). Der Apparat zu diesem Experiment ist im chem. Centralbl. 1882, S. 99 beschrieben und bildlich dargestellt.

Wird ein Gemisch von Harnstoff und Resorcin an der Luft erhitzt, so erfolgt ein blaues, dem Lackmuss ähnliches Sublimat. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist von BIRNBAUM und LURIE gegeben, Ber. d. d. chem. Ges. XIII, S. 1618—1621.

Ob Harnstoff ein Bestandtheil der Muskeln sei, ist noch eine offene Frage. DEMANT stellte Versuche in dieser Beziehung an und fand, dass in dem Muskelfleische entweder Harnstoff oder ein ähnliches Substitut, wie z. B. Guanidin, vertreten ist, denn beim Kochen mit Baryumhydroxyd wurde Ammon entwickelt (chem. Centralbl. 1881, S. 6).

In Betreff der Bildung des Harnstoffes im thierischen Organismus beobachtete DRECHSEL, dass der Harnstoff nicht direct aus dem Eiweiss entsteht, dass vielmehr der Stickstoff gewisser Amidsäuren, namentlich derjenigen, welche Spaltungsproducte der Eiweisskörper sind, zur Harnstoffbildung Verwendung finde, so auch der Stickstoff einiger Ammoniaksalze, in welchem Falle aber die gebundene Säure den Ausschlag giebt. Salmiak werde beim Hunde als solcher wieder ausgeschieden, während Ammoniumcarbonat ein Harnstoffmaterial abgebe, obgleich beim Kaninchen der Salmiak zur Harnstoffbildung Material liefere. FEDER, VOIT, HALLERVORDEN fanden ebenfalls, dass Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat beim Hunde in Harnstoff übergehen. Med. Centralbl. XVIII, S. 886 (1880). Ausführliches über die Harnstoffbildung berichtet DRECHSEL im Journ. f. prakt. Chem. XXIII, S. 87—96 und chem. Centralbl. 1881, S. 164.

Bezüglich der physiologischen Wirkung des Harnstoffes und der Ammonsalze stellten RICHET und MOUTARD-MARTIN Versuche an. Sie constatiren die Wirkungslosigkeit des Harnstoffes, denn Hunden mittlerer Grösse wurden bis zu 50g Harnstoff in die Blutbahn injicirt, ohne dass dadurch der Tod herbeigeführt wurde. Der Harnstoff ging sofort in die Gewebe und Flüssigkeiten des Körpers über und ein bedeutender Theil wurde auf dem Verdauungswege abgesondert. Während eine vermehrte Harnabsonderung die Folge war, so enthielt der Harn verhältnissmässig weniger Harnstoff, während die Magenflüssigkeit 1,4 Proc., der Speichel 0,5 Proc. Harnstoff enthielten, also reich an Harnstoff waren. Ammoniumchlorid in starken Dosen subcutan injicirt erwies sich ebenfalls unschädlich und man soll daher bei der Urämie nicht der Nichtelimination der



Ammonsalze des Harnes den Tod zuschreiben. Der Magenschleim der an Urämie verendeten Hunde war sehr reich an Ammoniak. Eine kleine Menge dieses Schleimes mit reiner Harnstofflösung in Contact gebracht erregte sofort eine Gährung, was die Gegenwart eines Fermentes in dem Schleime annehmen lässt. Bekanntlich versetzt der Blasenschleim eine Harnstofflösung ebenfalls in Gährung unter Bildung von Ammoniumcarbonat (Chem. Centralbl. 1881, S. 379, 380). RICHET fand, dass auch der Magenschleim an anderer Krankheit gestorbener Hunde, ebenso der Magenschleim der Menschen, der Kaninchen eine Gährung des Harnstoffes veranlasst. Das Ferment ist wahrscheinlich ein organisirtes (*Torula* nach PASTEUR). Eine concentrirte Harnstofflösung (10-proc.) geht nicht in Fäulniss über, sondern erleidet nur eine regelmässige ammoniakalische Gährung. Diese Zersetzung des Harnstoffes kann selbstverständlich auch im Magen lebender Thiere vorsichgehen, sobald auf exosmotischem Wege Harnstoff in die Verdauungsflüssigkeit eintritt. Die Bildung von Ammonium bei Urämie lässt sich also auf einen solchen Vorgang zurückführen, wenn in dem Verdauungssaft jene Fermentorganismen gegenwärtig sind (Chem. Centralbl. 1881, S. 380; Archiv der Ph. 1881, 2. Hälfte, S. 223).

## Urina.

Harn conservirende Substanzen sind Schwefelkohlenstoff (auf 1 Liter 1g. Dauer Jahre hindurch), Aether (auf 1 Liter 3g), Chloroform (auf 1 Liter 2g), Amylalkohol (auf 1 Liter 1,5g).

**Hämophaïnharne.** Orange gelbe, grüne, rothe Harne. Der Harn nach Gebrauch von Rhabarber und Santonin hat nach MUNK's Angaben (Centralbl. f. d. med. Wiss. 1878, S. 411) eine grünliche Farbe, welche durch Alkalien in Roth übergeht. Alkalicarbonate erzeugen in dem Rheumharne sofort Rothfärbung, im Santoninharne nur nach und nach. Beim Rheumharne ist das Roth beständig, beim Santoninharne verschwindet es in 1—2 Tagen. Der durch Alkali rothgefärbte Rheumharn wird durch Digestion mit Zinkstaub entfärbt, der rothe Santoninharn aber nicht. Rheumharn, mit Barytwasser oder Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, tritt die rothe Farbe an den Niederschlag ab, das Filtrat ist farblos, beim Santoninharn dagegen ist der Niederschlag nicht gefärbt und das Filtrat ist roth.

**Icterischer Harn.** Im Harne icterischer Neugeborenen finden sich gelbe schollige Massen, welche durch Salpetersäure, welche entfärbend wirkt, nur wenig verändert werden. Verdünnte Salpetersäure führt die goldgelbe Farbe in Braungelb über. PARRAT und ROBIN halten diese gelben Massen für Umwandlungsproducte der Blutkörperchen. Mit Glycerin gemischt gehen diese Massen nach Monaten in nadelförmige Krystalle über (Archiv der Ph. 1880, 1. Hälfte, S. 141).

**Choleraharn.** Der Harn der Cholera kranken ist an einem Eiweissgehalt zu erkennen. Fehlt derselbe, so liegt auch nur ein Darmkatarrh und nicht Asiatische Cholera vor.

**Harn gährung.** Normaler Harn kann keiner sauren Gährung unterliegen. Diese ist nur möglich, wenn der Harn Zucker, Weingeist etc. enthält. Für gewöhnlich bleibt die anfangs vorhandene Säuremenge, ebenso die Ammoniakmenge kürzere oder längere Zeit unverändert, dann nimmt die durch Natron neutralisirbare Säure ab, das Ammon aber zu bis zur alkalischen Reaction. Noch während der sauren Reaction tritt wie beim schon anfangs alkalisch reagirenden Harne eine gleichmässige Trübung ein und mit ihr die Reaction auf Salpetrig-



säure. Diese kann möglicher Weise schon präformirt vorhanden sein, zum Theil entsteht sie aus der Fermentwirkung der Spaltpilze aus den im Harne vorhandenen Nitraten, oder durch Oxydation aus Ammon. Dann verschwindet sie früher oder später (RÖHMANN, Zeitschr. d. phys. Ch. V, S. 94—121, chem. Centralbl. 1881, S. 378).

Ueber das im Harne vertretene Ferment des Harnstoffes, durch welches dieser in Ammoniumcarbonat übergeführt wird, ist unter Urea (S. 1177) Näheres mitgetheilt. Es ist wahrscheinlich das von BECHAMP und BALTUS mit Nephrozymase (Nefrozymase, Nierengahrstoff) bezeichnete, in jedem normalen Harne vertretene Ferment, welches durch die Nieren ausgeschieden wird. Bei vegetabilischer Nahrung ist dieses Ferment nur unbedeutend im Harne vertreten.

Nierenstein aus Indigo bestehend erhielt ORD durch Dr. BLOXAM. Er war der rechten Niere einer Frau entnommen, von Farbe dunkelbraun, zum Theil mit schwarzblauer körniger Schicht ubezogen. Auf Papier hinterliess er einen blaulichschwarzen Strich. Im Platintiegel erhitzt verdampfte er unter stinkendem Geruche nach verbrennenden Federn, und eine weisse aus Calciumphosphat bestehende Asche blieb zurück. Die specielle Untersuchung ergab geronnenes Blut, wenig kryst. Calciumphosphat und in grösster Menge Indigo (Berliner klin. Wochenschr. 1879, Nr. 25).

*Micrococcus ureae* COHN, zymogene Kugelbacterie, Harnbacterie, ist ein Harnferment in Form mikroskopisch kleiner kugliger oder ovaler Zellen, von denen 2—8 rosenkranzförmig vereinigt sind. Sie bewirkt die alkalische Gährung des Harnes. PASTEUR züchtete diese Bacterie und fand als beste Entwicklungstemperatur 30° C., 15° Kälte tödtet sie nicht, dagegen hebt eine Wärme von 70° die Entwicklungsfähigkeit vollkommen auf. Näheres berichtet R. v. JAKSCH im med. Centralbl. XVIII, S. 180, chem. Centralbl. 1880, S. 214.

Aceton im Harn. Acetonurie ist bei den Diabetikern gewöhnlich. MARKOWNIKOFF versetzte den Harn mit Weinsäure und unterwarf ihn einer fractionirten Destillation etc. Annal. d. Chemie 182, S. 362; Zeitschr. f. analyt. Ch. XVII, S. 522. Aus 73 Liter Harn eines 16-jährigen an Diabetes und Melancholie leidenden Knabens wurden 33g trocknes alkoholhaltiges Aceton gesammelt. Aus 82 Liter des Harnes eines Mädchens wurden nur 5g Aceton abgeschieden.

Nach RUPSTEIN ist Aceton nicht präformirt im Harne vorhanden, sondern als Aethyldiacetsaure, welche bei der Destillation des Harnes in Aceton und Weingeist zerfällt. Die beiden letzteren müssten in einem Verhältniss von 5:6 vertreten sein. MARKOWNIKOFF ist dagegen der Ansicht, dass sowohl Aceton wie Weingeist als Producte einer besonderen Gährung der Glykose auftreten und dass ein besonderes Acetonferment vorliegt. MARKOWNIKOFF fand stets mehr Aceton als Aethylalkohol, ALSBERG dagegen Aethylalkohol mit etwas Aceton. DEICHMÜLLER lagen einige diabetische Harne vor, welche durch Ferrichlorid röthlich bis violettbraun gefärbt wurden. 40 Liter des die rothe Ferrichloridreaction gebenden Harnes lieferten ihm 22,5g Aceton. Aus dem Fehlen des Aethylalkohols in ähnlichen Harnen lässt sich annehmen, dass die roth reagirende Substanz nicht Acetessigester, sondern etwas Anderes sein muss, dass freie Essigsäure vorliegt, welcher Ansicht auch TOLLENS beistimmt. Man vergleiche auch Rundschau f. d. Inter. d. Ph. 1881, S. 826, 827.

Eine diabetische Acetonurie liegt jedenfalls vor, wenn Ferrichlorid den Harn röthlich bis violettbraun färbt (pharm. Centralbl. 1881, S. 544). Dass die rothe Reaction zu Phenolen oder Rhodan in Beziehung stehen kann, ist nicht unwahrscheinlich.



Dass der mit Ferrichlorid sich rothfärbende Harn auch bei anderen acuten Krankheiten als bei Diabetes mellitus, besonders aber bei Kindern vorkommt, erwähnt v. JACKSCH in d. Zeitschr. f. Heilkunde III, 17 und ph. Centralh. 1882, S. 268, 269.

Albumin im Harne (Handb. II, S. 1181). MEHU empfahl (1879) als Reagens auf Albumin im Harne eine Mischung aus je einem Th. Carbonsäure und Essigsäure, verdünnt mit 2 Th. Weingeist. Er mischt circa 10 ccm des Harnes mit 5 Tropfen Salpetersäure und 1 ccm oder 25 Tropfen jener Carbonsäurelösung, schüttelt um und lässt das Gemisch in Ruhe, wo sich dann das Albumin absetzt. Die Ausscheidung desselben soll noch schneller vor sich gehen, wenn man statt der Salpetersäure circa 5 ccm gesättigter Glaubersalzlösung verwendet. Auch dieses Reagens ist ein sehr scharfes, hat aber auch das Unangenehme, im schleimhaltigen Harne eine Ausscheidung zu bewirken.

Von LIMOW in St. Petersburg hat in Rücksicht auf den letzteren Umstand die MEHU'sche Methode modificirt (allg. med. Centralz. 1879, Nr. 62) und zwar lässt er den nicht genügend sauren Harn mit saurem Natriumphosphat ansäuern (weil dieses Salz gewöhnlich die saure Reaction des Harnes bedingt) und dann absetzen und filtriren, um Schleim und Urate zu beseitigen. Den filtrirten Harn versetzt LIMOW mit einer wässrigen Carbonsäurelösung (5 Säure, 100 Wasser). Erfolgt nun keine Trübung oder flockige Ausscheidung, auch nicht nach dem Erwärmen, so kann der Harn mit aller Sicherheit als albuminfrei angesehen werden.

Mit dieser Reaction lässt sich nach LIMOW selbst eine annähernde quantitative Bestimmung des Albumins verbinden. 25 ccm jenes filtrirten Harnes versetzt man in einem kalibrierten Cylinder mit 12,5 ccm gesättigter Glaubersalzlösung, welche nämlich die Coagulation des Albumins fördert, und 12,5 ccm jener 4,77-proc. Carbonsäurelösung, schüttelt um und lässt die Mischung 24 Stunden im Wasserbade stehen. Durch geeignete sanfte Bewegung des Cylinders lässt sich das Niveau des Albuminabsatzes in eine horizontale Lage überführen. In einem Beobachtungsrohre mit innerer Weite von 1 cm enthielt 1 ccm des Absatzes 0,012 g Albumin.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumins genügt einfach die Fällung mit Pikrinsäure nach HAGER, wie sie S. 852 näher angegeben ist. Der Harn wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, wenn er nicht sauer reagirt, oder mit Ammoniumacetat versetzt, wenn er sauer reagirt, mit wässriger Pikrinsäurelösung gefällt und mit derselben Lösung der Niederschlag ausgewaschen. 66,66 Proc. des trockenen Niederschlages sind als Albumin anzunehmen. Dr. ESBACH, welcher aber den Niederschlag mit Wasser auswäscht, will  $\frac{1}{5}$  des Albuminpikrinats, also 80 Proc. als Albumin gelten lassen. Ueber letztere Bestimmung vergl. man Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1880, S. 262.

Als beste und sicherste Reaction auf Albumin rühmt man die BOEDECKER'sche. Man vergl. Handb. II, S. 1181.

Albumin im gesunden Harne hat W. LEUBE nachgewiesen, jedoch ging der Gehalt nicht über 0,1 Proc. hinaus. Er untersuchte den Harn der Leute eines Jägerbataillons 7 Tage hindurch. Der Harn trübte sich beim Aufkochen stets und die MILON'sche Reaction liess Albumin erkennen. (Archiv der Ph. 1879, 1. Hälfte, S. 281. VIRCHOW's Arch. Bd. 72, S. 145.) Diese Untersuchung ergibt, dass ein geringer Albumingehalt im Harne nicht immer als eine pathologische Erscheinung aufzufassen, derselbe bei manchen Personen etwas Normales ist, und dass der Albumingehalt nach starken körperlichen Anstrengungen häufig vorkommt. Die Eiweisssubstanz im Harne der Schwangeren hat man Gravidin genannt.



Einen Taschenapparat für Aerzte zur Erkennung des Zuckers und Eiweisses im Harn beschreibt G. DÖLL (Karlsruhe) in pharm. Centralh. 1882, S. 214.

Metaphosphorsäure ist, wie HINDENLANG's Experimente ergeben, das einfachste und beste Eiweissreagens. Keine anderen Bestandtheile des Harnes werden durch diese Säure gefällt. Ein Stückchen der Säure wird in kaltem Wasser gelöst und der klare oder filtrirte Harn damit versetzt. Die Lösung der Säure kann nicht vorräthig gehalten werden, weil sie in Orthosäure übergeht (ph. Centralh. 1881, S. 235; Berl. klin. Wochenschr. 1881, Nr. 15). Man vergl. auch diesen Ergänzungsband S. 850.

Trichloressigsäure soll noch ein schärferes Reagens auf Eiweiss im Harn sein. Zu einem cem des filtrirten Harnes setzt A. RAABE ein Körnchen krystall. Trichloressigsäure und stellt ohne umzuschütteln bei Seite, wo sich um den Krystall eine scharf abgegrenzte Eiweisszone bildet. Da bei reichem Uratgehalt eine ähnliche Zone entsteht (welche aber beim Schütteln oder Erwärmen verschwindet), so ist es wohl angezeigt, den Harn mit einem 2—3-fachen Vol. Wasser zu verdünnen (Archiv der Ph. 1881, 2. Hälfte S. 300).

Ein interessantes Verfahren der Eiweissbestimmung veröffentlichte MUSCULUS (Gaz. med. de Strasbourg 1880). Wenn man in einem Reagircyliner über 2 cem conc. Salpetersäure einige cem Harn behutsam schichtet, so bildet sich oft an der Berührungsfläche ein rother oder violetter, dann blauer Ring als Reaction des Uroxanthins. Bildet sich eine grüne Färbung, so liegt Gallenpigment vor, bildet sich aber eine ringförmige, nach oben und unten scharf abgegrenzte Trübung, so enthält der Harn entweder Eiweiss oder er ist reich an Uraten. Sind beide Substanzen zugleich vertreten, so besteht die Trübung aus 2 Ringen, welche durch eine helle Schicht getrennt sind. Wird der Harn mit einem mehrfachen Vol. Wasser verdünnt, so entsteht der Uratring nicht, wohl aber der Albuminring. Dieser letztere tritt um so eher ein, je grösser der Albumingehalt. Bei 0,2 g Albumin im Liter beginnt die Bildung des Ringes sofort und mit jeder Hälfte des Gehaltes steigt auch die Bildungszeit um das 2—3-fache, bei 0,1 g in  $\frac{1}{2}$  Minute, bei 0,05 g in 1 Minute, bei 0,04 g in 2 Minuten, bei 0,02 g in 3 Minuten. Näheres vergl. man im Archiv der Ph. 1881, 1. Hälfte, S. 468, 469.

Paralbumin zu erkennen, soll man die betreffende filtrirte oder decanthirte Flüssigkeit mit der 6-fachen Menge Wasser verdünnen und einige Stunden einen Kohlensäurestrom (aus Marmor und Salzsäure entwickelt) hindurchleiten. Eine eintretende Trübung in eine flockige weisse Fällung übergehend zeigt die Gegenwart von Paralbumin an (VULPIUS. Archiv der Pharm. 1879, 2. Hälfte, S. 307—310).

Gravidin oder Kysteïn ist eine Eiweisssubstanz im Harn der Schwangeren. Vergl. S. 1180 u. 1186.

Pathologisches und gewöhnliches Eiweiss unterscheidet MAURIE. Einige Eiweisse färben die kalische Kupferlösung violett, andere nicht oder nur grünlich. Das bei hoher Körpertemperatur in den Harn übergegangene Eiweiss giebt die grünliche Farbe. Grössere Eiweissstoffe im Typhusharn verhindern die Reduction der kalischen Kupferlösung durch Glykose (Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte S. 155).

In dem Harn der Schrumpfnierenkranken ist nicht alle Zeit Eiweiss anzutreffen und wechseln oft eiweisshaltiger und eiweissfreier Harn um 1—2 Tage ab. Es ist zur Diagnose somit die Untersuchung des Harnes öfter gefordert. In dem Harn der an Asiatischer Cholera Leidender ist Eiweiss ein nie fehlender Bestandtheil (vergl. S. 1178).

Alkaloïde im Harn zu bestimmen, empfehlen BOUCHARD und GADIER Ka-



liummercurijodid. Bei Morphingebrauch zeigt nach HAGER's Erfahrungen der Harn die Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung in der Siedehitze zu reduciren unter Bildung eines Silberspiegels, während der Harn mit einem gleichen Volumen Pikrinsäurelösung gemischt, ferner auch durch Zusatz von Jodjodkalium keine Trübung erleidet. Morphinharn giebt sich zu erkennen, wenn man ihn mit Silbernitratlösung versetzt, umschüttelt und nun behutsam conc. Schwefelsäure einfließen lässt, so dass sich dieselbe am Grunde der Flüssigkeit ansammelt. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeitssäulen tritt dunkle Färbung ein und wenn man  $\frac{1}{2}$  Minute später schüttelt, so ist die Mischung grau, oder man mischt 5 ccm Harn mit 1,5—2 ccm Mercurichloridlösung, kocht auf und versetzt dann mit einem Ueberschuss Aetzammon. Bei Morphingehalt erfolgt eine graue (nicht weissliche oder gelbliche) Mischung und Mercurioxyd scheidet sich in der Ruhe ab. Eine äusserst unbedeutende reducirende Einwirkung auf Kaliumwismuthtartrat und kalische Kupferlösung lässt der Morphinharn zuweilen wahrnehmen. Morphin geht zum grösseren Theile in die Faeces über, doch auch nach hypodermatischer Morphinanwendung ist der Harn immer morphinhaltig. Behufs quantitativer Bestimmung muss mindestens 0,5 Liter Harn der Untersuchung unterworfen werden. Man versetzt den Harn mit 1 g Oxalsäure und filtrirt eine Stunde später, dampft das Filtrat bis auf 4—5 ccm Rückstand ein, mischt diesen mit circa 4 g Kalkhydrat, extrahirt mit 20—30 ccm Wasser, dampft den Auszug bis auf 4—5 ccm ein und versetzt ihn mit 3—4 ccm Salmiaklösung. Wenn sich nach einem Tage nicht Sichtliches oder Greifbares abgeschieden haben sollte, so muss die Flüssigkeit mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden etc.

BRUNEAU verfährt zur Bestimmung des Morphins im Harne in folgender Weise (Rep. de Pharm. 1881, S. 67): 100 ccm filtrirter Harn werden, mit circa 0,05—0,1 g Weinsäure versetzt, mit dem 2—3-fachen Vol. Amylalkohol kräftig geschüttelt. Von der einer Temperatur von 50—70° C. ausgesetzten Mischung wird der Amylalkohol decanthirt, dieser mit Aetzammon versetzt, nach dem Umschütteln der Amylalkohol decanthirt und eingedampft und der Verdampfungsrückstand als Morphin bestimmt (Archiv der Pharm. 1881, 1. Hälfte, S. 375).

Strychnin, Brucein, Veratrin sollen nach SCHUMOFF's Versuchen unverändert in den Harn übergehen. (Vom Salicin finden sich nur die Umwandlungsproducte im Harne vor.) Die Abscheidung der Alkaloïde durch den Harn ist nicht eine gleichmässige, sondern eine abwechselnde, bald eine vermehrte, bald eine sehr geringe oder zeitweise ausbleibende. Nach Morphingebrauch wurde zuweilen dieses Alkaloïd im Harne angetroffen, ein anderes Mal nicht, selbst noch grösseren Morphingaben. Als Reagens darauf benutzt man meist das FRÖHDE'sche, die Abscheidung geschieht nach der Methode von OTTO und DRAGENDORFF mittelst Amylalkohols (Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte, S. 119).

Chinin im Harne. Das in die Verdauungswege eingeführte Chinin wird nach PERSONNE's Erfahrung unverändert im Harne angetroffen. KERNER nimmt an, dass es darin als Dihydroxylchinin vorkommt, welches auch bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Chinin in der Wärme entsteht. GUYOCHIN will es als Chinidin im Harne wieder angetroffen haben. PERSONNE lässt den Harn mittelst Gerbsäure ausfällen, den Niederschlag auswachen, mit Kalkhydrat mischen, aufkochen, austrocknen und dann mit Chloroform auf dem Verdrängungswege extrahiren. Der Verdampfungsrückstand der Chloroformlösung besteht aus dem Chinin und einem Harze, von welchem es durch verdünnte Schwefelsäure getrennt werden kann. Ein Kranker hatte 2 g Chininsulfat genommen und nach ca. 8 Tagen war der gelassene Harn davon frei. Durch den Harn waren 0,319 g



Chininsulfat abgeschieden. Der grössere Theil wäre wohl in den Faeces zu suchen und nur ein kleiner Theil dürfte eine Zersetzung erfahren haben. (Rep. de Ph. 1878. Ph. Centralh. 1879, S. 10.)

BORNTRÄGER fand die Chininharnen stets etwas linksdrehend. Eine Ablenkung von 0,3 nach links war die stärkste, welche er beobachtete. Zuweilen fehlte das Drehungsvermögen gänzlich. REYNOSO fand die Chininharnen zuweilen von nur geringer, kalische Kupferlösung reducirender Kraft (chem. Centralbl. 1880, S. 696; Archiv d. Ph. 1880, 2. Hälfte S. 118, 119).

Den nach 12 Stunden auf eine Gabe von 0,3—0,5 g Chinidinsulfat, Chininhydrochlorid etc. mit Salzsäure gelassenen Harn fand HAGER stets normal an Farbe, aber stark sauer. Er gab mit Jodjodkalium einen starken braunen, nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure sowohl mit Pikrinsäurelösung als auch mit Kaliummercurijodidlösung mässige Trübungen. Gerbsäure ergab einen überaus starken gelblichen Niederschlag. Auf Kaliumwismuthtartrat wirkte der Harn nicht, auf kalische Kupferlösung nur entfernt reducirend. Auf Silberlösung und Mercurichlorid wirkte der Harn ebenfalls nicht reducirend.

Ammon (Handb. II, S. 1204) ist im Harn quantitativ verschieden vertreten. HALLERVORDEN fand im Tagesharn bei Nephritis 1,5; 0,889; 0,777; 0,48; 0,577 g Ammon. DUCHEK beobachtete eine vermehrte Ammonabscheidung auf dem Harnwege bei Pneumonie, Intermittens, Typhus. HALLERVORDEN fand in dem Tagesharn von 8 Typhuskranken 1,1—2,66 g Ammon, in dem Harn zweier an Pneumonie Leidender 1,67 und 1,9 g, bei Pleuritis 2,0, bei Intermittens 0,8 g, bei Typhus im Reconvalensenzstadium 0,24 g. Mit Steigerung der Körpertemperatur steigt auch die Ammoniakabscheidung. Ein in 24 Stunden 4000—7000 ccm Harn secernirender Diabetiker sonderte mit dem Harn täglich 1,9 g Ammoniak ab, welche Menge ADAMKIEWICZ bei schwerem Diabetes auf 0,333 g, bei leichtem auf 0,544 g reducirt fand. Der Ammongehalt des diabetischen Harnes wechselte ungemein und wurde in 9 Fällen zu 0,13—5,96 g pro die bestimmt. Die Ursache der hohen Ammonausscheidung wird in einer hohen Säureausscheidung gesucht. In einem Falle erwies sich ein starker Gebrauch von Natriumbicarbonat auf eine an und für sich sehr starke Ammonabsonderung (täglich bis zu 6 g) ohne allen Einfluss (Archiv für experim. Pathol. und Pharmak. XII, 4, 1880; Med. Neuigk. 1880, S. 360.) GEORGES beobachtete ein Zunehmen der Alkalinität des Harnes auf Genuss von Alkalicarbonaten, nach jeder Mahlzeit eine Minderung der sauren Reaction, nach Einführung von Salzsäure in die Verdauungswege eine Erhöhung der sauren Reaction des Harnes. Warme Bäder schienen ohne Einfluss auf die Reaction des Harnes zu sein (Archiv f. exp. Pathol. und Pharm. XI, 1879, S. 156).

Benzoësäure und Hippursäure im Harn bestimmen WEYL und v. ANREP nach der Methode von JAARESVELD und STOKVIS. Der mit Natron versetzte Harn wird zum Syrup eingedickt, mit Salzsäure sauer gemacht und nach 24 Stunden mit Essigäther ausgeschüttelt, welcher sowohl die Benzoësäure wie die Hippursäure aufnimmt. Den Acetäther-Auszug dampft man ein und behandelt den Verdampfungsrückstand mit frisch rectificirtem Petroläther, welcher die Benzoësäure löst, die Hippursäure ungelöst zurücklässt. Letztere erhitzt man mit conc. Natronlauge zum Aufkochen, macht die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer und schüttelt wieder mit Petroläther aus. Dieser enthält nun die aus der Hippursäure entstandene Benzoësäure. (Ztschr. d. österr. Ap.-Ver. 1881, S. 168.)

Bernsteinsäure im Harn ist Folge von Spargelgenuss.

Blut im Harn. Das Reagens auf Blut, welches ALMÉN zuerst empfahl (Handb. II, S. 1193), ist von mehreren Seiten als ein sicheres erkannt worden,



aber man kann es nicht als Reagens auf Blut aus einem anderen Körpertheile z. B. aus einer Wunde anwenden, weil es damit die blaue Farbenreaction nicht giebt. Zur Ausführung dieser Reaction verfährt man in folgender Weise: Man mischt einige cem Guajactinktur mit dem gleichen Vol. Terpentinöl, schüttelt bis sich eine Emulsion gebildet hat und setzt sodann den zu prüfenden Harn vorsichtig zu. Bei Berührung der Emulsion mit dem Harn wird das Guajacharz rasch als weisses, später schmutzig gelbes oder grünes feines Präcipitat gefällt. Enthält aber der Harn Blut, und selbst nur spurenweise, so färbt sich das Harz mehr oder weniger intensiv blau, oft fast indigoblau. Mit normalem oder eiweiss- resp. eiterhaltigem Harn tritt diese Blaufärbung nicht ein.

E. NEUSSER untersuchte Harne an Pleuritis und Tuberculose Leidender spectroskopisch. Die Harne zeigten eine blutrothe Farbe, ergaben die dem Oxyhämoglobin zukommenden Absorptionstreifen, ohne dass weder Blut noch Oxyhämoglobin nachweisbar waren. Nicht alle blutrothen Harne enthalten somit Blut (chem. Centralbl. 1882, S. 244).

Chloride im Harne. Eine Bestimmungsmethode derselben berichtet SALKOWSKI im med. Centralbl. XIX 1881, S. 177, 178, chem. Centralbl. 1881, S. 203, 204; C. ARNOLD in der Ztschr. d. physiol. Chem. V, S. 81—91 und chem. Centralbl. 1881, S. 387; L. HABEL und FERNHOLZ im Archiv d. Physiol. XXIII, S. 85, im Auszuge in der Chem. Ztg. 1880, S. 718 und Archiv der Ph. 1881, 1. Hälfte, S. 56 und 1882, 1. Hälfte S. 219.

Nach SALKOWSKI werden 10cem Harn in ein 100cem-Kölbchen gegeben, auf 60cem verdünnt, zuerst mit 2cem Salpetersäure und dann mit 15cem Silberlösung (1cem = 0,01g NaCl) versetzt. Nach dem Umschütteln wird bis zur Marke aufgefüllt, vom Filtrat 80cem mit 5cem kaltgesättigter chlorfreier Ammoniumferrisulfat-Lösung versetzt und der Silbergehalt mittelst Normal-Ammoniumrhodanid-Lösung bestimmt. Die nach dem Umschütteln bleibende röthliche Färbung deutet das Ende der Reaction an. Als Beispiel wird angegeben: 80cem Flüssigkeit mit Endreaction bei 6,8cem Rhodanidlösung. 100cem der Flüssigkeit = 10cem Harn  $\frac{6,8 \times 10}{8} = 8,5$ cem. Von der Silberlösung erfordern 15cem genau 37,5cem Rhodanidlösung, es wurden also weniger gefordert 29cem Rhodanidlösung d. h. = 11,6cem Silberlösung (37:15 = 29:11,6) = 1,16 Proc. NaCl.

Chloroform im Harne nachzuweisen unterwirft man circa 200cem des Harnes einer Destillation, bis 100cem übergegangen sind. Dem Destillat setzt man 5g chemisch reines Aetznatron hinzu und digerirt einen Tag hindurch. Die mit Salpetersäure oder Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit giebt, war Chloroform gegenwärtig, auf Zusatz von Silberlösung einen Silberchlorid-Niederschlag. Behufs quantitativer Bestimmung sind von 200cem Harn mindestens 180cem abzudestilliren (HAGER).

Chloroform im Harne wirkt auf kalische Kupferlösung desoxydierend.

Chloral im Harne findet sich als solches nicht vor, sondern als Urochloralsäure. Das Natriumsalz entspricht der Formel  $C_3H_{12}Cl_3NaO_7$ . Die wässrige Lösung wirkt reducirend und die reducirende Wirkung wird erhöht, wenn die Lösung des Salzes mit Schwefelsäure oder Salzsäure längere Zeit gekocht wird. Chloroform in die Verdauungswege eingeführt geht nicht in Urochloralsäure über. Specielleres über diese Säure vergl. man med. Centralbl. XIX, S. 337—339; chem. Centralbl. 1881, S. 486, 487.

Cholesterin, diesen Gallenbestandtheil wies A. POEHL in dem Harne eines mit Kaliumbromid zu Grunde gerichteten Epileptikers nach durch Ausschüt-



teln des Harnes mittelst Aethyläthers. Diese Aetherlösung drehte den polarisirten Lichtstrahl etwas nach links. Wahrscheinlich war hier noch ein fremder Körper (Glykocholsäure) von Einfluss, weil die reine Cholesterinlösung stark linksdrehend wirkt. Der wachsähnliche Verdampfungsrückstand der Aetherlösung wurde mit weingeistiger Aetzkalklösung aufgenommen, zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand dieser Aetherlösung wurde durch absoluten Weingeist in Krystalle übergeführt (vergl. Fig. 323, auf Seite 1211, Handb. II). Conc. Schwefelsäure und Jod ergaben eine blaugrüne, conc. Schwefelsäure und Ammon (SCHIFF'S Reaction) eine rothe Farbenreaction.

Eisen im Harn scheint nicht vorzukommen. QUILLART stellte specielle physiologische und chemische Versuche an, aber das Eisen ging in keinem Falle in den Harn über (Archiv der Ph. 1882, S. 387).

Galle im Harn (Handb. II, S. 1194). Als Reagens auf Galle und Gallenfarbstoffe im Harn dient nach CONSTANTIN PAUL das Pariser Violett, Violet de Paris oder Methylanilin. Im gesunden, auch im zucker- und eiweisshaltigen Harn, verändert dieses Pigment den Farbenton nicht und es färbt ihn bläulich violett und zwar dichroftisch, blau im auffallenden, violett im durchfallenden Lichte. Enthält der Harn Gallenbestandtheile, so geht der Farbenton in Roth über, dem Blutroth ähnlich. Die Reaction ist äusserst empfindlich, jedoch unsicher, wenn der Harn Chrysothansäure enthält wie z. B. nach dem Gebrauch von Rhabarber oder Senna.

Eine andere, sehr leicht ausführbare Reaction auf Galle im Harn besteht nach ROSENBACH darin, denselben in ein Filter zu geben, nach beendigter Filtration auf die Innenseite des noch feuchten Papiers (auf die der Flüssigkeit zugewendet gewesene Seite) mit einem Glasstabe einen Tropfen conc. aber nicht rauchender Salpetersäure zu setzen und zu beobachten. Die betupfte Stelle wird zuerst gelb, dann gelbroth, am Rande violett. Später bildet sich an der Peripherie der Flecke ein umfassender blauer Ring, welchen schliesslich ein smaragdgrüner Schein oder Kreis umschliesst. Diesen Modus durch Eintauchen des Papiers in den Harn abzukürzen, ist nicht zu empfehlen, weil dann die Farbenreaction zu mangelhaft eintritt. In dem Filter hat sich eine grössere Menge des Gallenpigments abgelagert (ph. Centralh. 1876 S. 402).

HILGER empfiehlt zum Nachweise der Galle und Gallenpigmente im Harn, 50—100 ccm desselben gelind zu erwärmen, mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zu versetzen, den Niederschlag abzusondern und auszuwaschen. Besprengt man nun eine kleine Probe des Niederschlages mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so entstehen in den meisten Fällen sofort die bekannten Farbensnuancen. — Noch sicherer erkennt man die Gegenwart der Gallenpigmente, wenn der Niederschlag mit Natriumcarbonatlösung erhitzt wird, wobei die Gallenpigmente mit grüner oder braungrüner Farbe in Lösung übergehen. Diese Lösung kann direct oder nach vorherigem Abdampfen zur Trockne, zur Anstellung der GMELIN'Schen Reaction (Handb. II, S. 1194) benutzt werden; auch ist hier die Eigenschaft der Gallenpigmente in alkalischer Lösung zu verwerthen, nämlich nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in grünen Flocken, welche dann weiter geprüft werden können, auszuschcheiden.

A. CASALI lässt zur Isolirung der Gallenpigmente den Harn mit Bleiacetat fällen und den Niederschlag mit Salzsäure gemischt mit Aether ausschütteln. Die Aetherlösung wird in 3 Glasschälchen vertheilt und abgedunstet, um dann den Inhalt des ersten Schälchens mit Baryumhyperoxyd und Schwefel-



säure, das zweite mit Stannichlorid und Schwefelsäure und das dritte mit Antimoniochlorid und Schwefelsäure zu behandeln und die Farbenreactionen sichtbar zu machen (ph. Centralh. 1879, S. 165).

Zur Erkennung der Gallenpigmente lässt MASSET zu 2 ccm Harn 2—3 Tropfen conc. Schwefelsäure mischen und dann einen kleinen Krystall Kaliumnitrit dazugeben. Es tritt sofort eine blattgrüne Färbung ein, welche selbst in der Siedehitze besteht und mehrere Tage unverändert bleibt (Archiv d. Ph. 1879, 1. Hälfte, S. 457).

VITALI modificirt die PETTENKOFER'sche Reaction dahin, dass der Harn mit etwas Chininbisulfat versetzt, der Säureüberschuss mit Ammon beseitigt und das ausgeschiedene gallensaure Chinin mit Aether ausgeschüttelt wird. Den Verdampfungsrückstand des Aetherausuges löst man in Schwefelsäure, setzt wenig Zucker und Weingeist hinzu und befolgt die PETTENKOFER'sche Methode. Näheres ph. Centralh. 1881, S. 90.

E. DRECHSEL empfiehlt zum Nachweise der Gallensäuren mittelst der PETTENKOFER'schen Reaction statt Schwefelsäure Phosphorsäure anzuwenden. Man fügt zu der möglichst concentrirten Lösung der gallensauren Alkalien soviel conc. Phosphorsäure, dass die Flüssigkeit schwach syrupartig ist, giebt etwas Rohrzucker hinzu und erhitzt in einem Proberöhrchen im Wasserbade. Schon bei Spuren Gallensäure tritt nach kurzem Erhitzen eine rothe bis purpurviolette Färbung ein.

Wie REGULUS MOSCATELLI durch Experiment nachgewiesen hat, ist die Ausscheidung der Galle oder Gallenpigmente durch den Harn kein normaler physiologischer Vorgang, derselben liegt in jedem Falle ein pathologischer Zustand zum Grunde (Ztschr. des österr. Ap.-Ver. 1881, No. 2, S. 20).

Glycerin-Phosphorsäure wird als ein constanter Bestandtheil des Harnes angesehen. SOTNISCHEWSKY wies nach Absonderung der Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat aus 10 Liter Harn in dem Filtrate einen entsprechenden Glyceringehalt nach (Ztschr. f. physiol. Ch. IV, S. 214—216). HOPPE-SEYLER fand diese Säure im Harn bei Leukämie. In anderen Theilen des Körpers kommt sie ebenfalls vor. Dass diese Säure ein normaler Bestandtheil des Harnes sei, ist bisher noch nicht sicher nachgewiesen (Zeitschr. d. österr. Ap. Ver. 1881, S. 85).

Gravidin, Kysteïn, ist eine Eiweisssubstanz im Harn Schwangerer und soll Ursache des auf diesem Harn sich bildenden Häutchens sein. Nach anderer Angabe besteht letzteres aus Ammoniummagnesiumphosphat und Protozoën.

Harnsäure (Handb. II, S. 1189). Erkennung derselben. Die Murexidreaction beruht in der Oxydation der Harnsäure mittelst Salpetersäure und Umsetzung in Harnstoff und Alloxan und Verwandlung des letzteren in Murexid (Ammoniumpurpurat). MAGNIER DE LA SOURCE wendet (Rep. de Ph. 1876) in Stelle der Salpetersäure Bromwasser an. Sedimente, welche man auf Harnsäure untersuchen will, werden mit Wasser angerührt, mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt und in einem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt ein ziegelrother Absatz an den Wänden der Schaal, welcher mit einem Tropfen Kalilösung aufgenommen eine schöne blaue Färbung, oder durch einen Tropfen Ammoniak die Purpurfarbe, welche dem Ammoniumpurpurat characteristisch ist, annimmt. Man soll auf diese Weise die geringsten Spuren Harnsäure nachweisen können, wenn jedes überschüssige Bromwasser vermieden wird, indem sich sonst höhere Oxydationsproducte als das Alloxan, nämlich Parabansäure und Oxalsäure, bilden würden. E. LUDWIG fällt behufs der Harnsäurebestimmung den Harn mittelst ammonikalischer Silberlösung und Magnesiamixtur aus. Der auch die



Harnsäure enthaltende Niederschlag wird mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und in der Wärme durch verdünnte Schwefelkaliumlösung zerlegt, wobei Kaliumurat in Lösung übergeht. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade eingeeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedene Harnsäure wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und dann durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Aether von anhängendem Schwefel befreit (chem. Centralbl. 1881, S. 390).

PETIT versetzt 200ccm des filtrirten Harnes mit 5ccm rauchender Salzsäure, schüttelt mehrere Minuten kräftig, lässt eine Stunde (richtig wohl 1 Tag) stehen, sammelt den Bodensatz in einem Doppelfilter (das eine Filter muss genau so schwer sein wie das andere), wäscht mit Weingeist aus und trocknet bei  $100^{\circ}$  C. Er findet den Harnsäuregehalt im Liter, indem er die Differenz der Gewichte der beiden Filter mit 5 multiplirt.

Harnstoff. Handb. II, S. 1186. Die Ausscheidung des Harnstoffs auf dem Harnwege ist quantitativ eine sehr verschiedene, so entleerte ein Mann bei gleicher Ernährung im Verlaufe von 50—60 Stunden Harnmengen, welche im Liter 20,7—14,3—13,1—1,8—9,8—12,8—5,5—10,0g enthielten (Rep. de Pharm. 1880, S. 309, 310). Ueber die Harnstoff-Abscheidung in physiologischer und pathologischer Beziehung berichtet H. OPPENHEIM in PFLÜGER's Arch. XXIII, S. 446; med. Neuigk. 1881, S. 222.

Reagenspapier auf Harnstoff. Nach MUSCULUS ist im Blasenschleim ein Ferment des Harnstoffes, denselben in Ammoniumcarbonat umsetzend, vertreten. Es ist dem Mucin ähnlich. Papier mit diesem Schleime und mit Curcuma-Aufguss getränkt dient als Reagens auf Harnstoff. Taucht man es in eine Harnstoff enthaltende Flüssigkeit und lässt es dann an der Luft trocken werden, so bräunt es sich in Folge der Bildung von Ammoniumcarbonat. Näheres vergl. man ph. Centralh. 1877, S. 58 u. f. und chem. Centralbl. 1876. Der Schleim im Harn bei Blasenkatarrh ist besonders reich an diesem Ferment.

Harnstoff-Reactionen. Wenn man eine Harnstofflösung in etwa 3 Th. Furfurollösung mit einigen Tropfen Salzsäure bringt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich allmählich purpurroth und erstarrt endlich zu einer braunschwarzen Masse (H. SCHIEF. Ber. d. d. chem. Ges. X, S. 773).

Zum Nachweise des Harnstoffes empfiehlt E. BRÜCKE die Oxalsäure. Die extractartige Masse, in welcher man den Harnstoff nachweisen will, extrahirt man in der Wärme mit Amylalkohol, filtrirt und vermischt die klare Lösung mit einer gesättigten Lösung der Oxalsäure in Amylalkohol. Da der Niederschlag keine ausgebildeten Krystalle erkennen lässt, so erwärmt man die Mischung und stellt sie zur Krystallisation beiseite, um dann die Krystalle unter dem Mikroskop zu mustern. Man vergl. auch Handb. II, S. 1087.

Bestimmung des Harnstoffes. Handb. II, S. 1187, 1188. Die Fällung mit Palladiichlorid (Palladiumchlorid) liefert  $\text{PdCl}_2 + 2\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$ , in

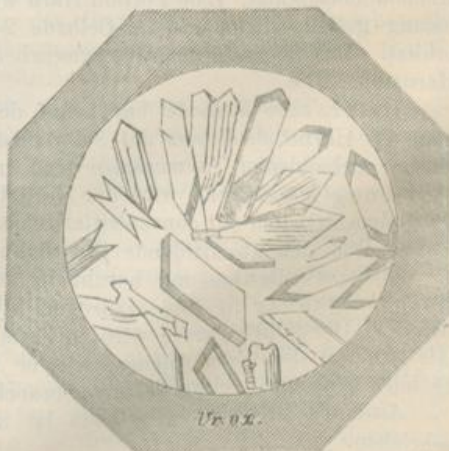


Fig. 162. Harnstoffoxalat-Krystalle. 50 mal vergr.



Form eines krystall. bräunlichgelben, in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslichen Niederschlags. Wie DRESCHER fand, ist die Fällung keine vollständige (Archiv der Ph., 1. Hälfte, S. 132).

LECOMTE's Verfahren der Harnstoffbestimmung beruht auf der Einwirkung des Chlors (Natriumhypochlorits) auf Harnstoff, denselben in Kohlensäure und Stickstoffgas umzusetzen ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl} = 6\text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ ). Die Kohlensäure wird mittelst Alkalis resorbirt und Stickstoffgas wird gesammelt und gemessen. 0,1 g Harnstoff giebt 34 ccm Stickstoff aus. Eine Parallele hierzu ist

das YVON'sche Verfahren, nach welchem in Stelle des Chlors Brom in Anwendung kommt. Nach YVON liefert 0,1 g Harnstoff 37 ccm Stickstoff. 5 g Brom werden in 30 ccm Natronlauge gelöst und mit 125 ccm destill. Wasser verdünnt. Das Instrument ist ein Urometer, bestehend aus einem an beiden Enden offenem, circa 40 cm langen Cylinderglasrohre, welches mittelst Glashahnes in 2 Theile getheilt ist. Der obere, ungefähr 10 cm lange Theil (A) ist in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt, ebenso der untere Theil (B), der 0-Punkt liegt aber beiderseits am Glashahne. Diese Vorrichtung, der Hahn geöffnet, wird in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss so gestellt, dass das Quecksilberniveau den Hahn berührt. Nun wird dieser geschlossen. Alsdann giebt man in den oberen Theil (A) des Glasrohres 3 ccm des mit der 4-fachen Menge Wasser verdünnten Harnes. Hebt man das Glasrohr den Hahn zugleich öffnend, so fließt der eingegossene verdünnte Harn in den unteren Theil. Man schliesst den Hahn und gießt in A 1—2 ccm Natronlauge, welche man in gleicher Weise durch Heben des Cylinders und Öffnen des Hahns in den Theil B einfließen lässt. Der Zweck dieser Operation ist die Zuführung der der Glaswandung anhängend gebliebenen Harntheile zu dem in B befindlichen Harn. Nach Schluss des Hahnes darf in B sich kein Luftbläschen vorfinden. Nun füllt man den oberen Theil A mit der Natriumhypobromitlösung und lässt diese in gleicher Weise in den unteren Theil B, aber möglichst schnell einfließen. Die Reaction geht sofort vor sich. Die Menge des freigesetzten Gases liest man ab. 1 ccm desselben entspricht 0,0027027 g Harnstoff.  $v < 0,0027027$  entspricht also dem Gewichte Harnstoff in 3 ccm Harn verdünnt mit 12 ccm Wasser. Viele Chemiker ziehen das ESCHBACH'sche Urometer dem von YVON empfohlenen vor.

Die BUNSEN'sche Methode bezweckt die Ueberführung des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat. Eine Portion Harn wird mit ammoniakalischer Baryumchloridlösung gefällt, filtrirt und im Oelbade 2—3 Stunden hindurch bis auf 200° C. erhitzt. Das abgeschiedene Baryumcarbonat entspricht der 0,4041-fachen Menge Harnstoff. Die

HEINTZ'sche Methode basirt auf der Umwandlung in Ammonsalz, indem man die Harnstoffsubstanz mit Schwefelsäure bis auf 200° C. erhitzt. Die im Harn vorhandenen Ammonsalze sind in Abzug zu bringen. Behufs der Bestimmung als Nitrat wird der Harn bis auf  $\frac{1}{10}$  seines Vol. eingedampft und nach dem Erkalten mit concentrirter reiner Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Das sich abscheidende Harnstoffnitrat wird gesondert und gewogen.

MILLON's Bestimmung beruht in der Ueberführung des Harnstoffes durch Salpetrigsäure in Kohlensäure und Stickstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2\text{H} = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Die Salpetrigsäure wird in Form des MILLON'schen Reagens angewendet. Als Apparat dient ein solcher, wie er zur Bestimmung der Kohlensäure unter Beihilfe von conc. Schwefelsäure gebraucht wird (z. B. Fig. 14, Handb. I, S. 48).

LIEBIG's Bestimmungsmethode ist im Handb. II, S. 1188 ausführlich beschrieben.

De THIERRY hat einen besonderen Apparat componirt, um nach YVON's Methode Harnstoff mittelst Natriumhypobromits (aus 40 ccm Natronlauge, 60 ccm



Wasser, 2ccm Brom bestehend) zu bestimmen (Rep. de Pharm. 1880, S. 250) und das entwickelte Stickstoffgas zu messen. Die Stickstoffentwicklung wird erleichtert durch Zusatz von Zucker oder Glykose (FAUCONNIER, MEHU. Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte S. 315). MEHU giebt an, dass das Stickstoffdeficit bei dieser Bestimmung um so grösser sei, je verdünnter die Hypobromitlösung und je niedriger die Temperatur ist. Bei Harn wird durch Glykosezusatz der entwickelte Stickstoff um 4—5 Proc., selten um mehr gesteigert. Es hängt dies von sonstigen Bestandtheilen des Harnes ab. Enthält dieser wenig Extractivstoff, so ist der Zuwachs grösser, enthält er aber Blut, Eiter etc., so ist der Zuwachs im Gegentheil kleiner, namentlich nach Beginn der fauligen Gährung, (Chem. Centralb. 1880, S. 377).

Der Harnstoff zersetzt sich mit Natriumhypobromit nach folgender Gleichung:  $\text{CO}_2(\text{NH}_2)_2 + 3\text{NaBrO} = 3\text{NaBr} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Es sind also 3 Mol. Hypobromit zur Zersetzung eines Mol. Harnstoff erforderlich. Die Bestimmung führt QUINQUAUD maassanalytisch durch eine alkalische Lösung von Natriumarsenit (19,8g  $\text{As}_2\text{O}_3$  im Liter) unter Zusatz von einigen Tropfen Indigschwefelsäure aus (Compt. rend. 93, S. 82). Eine Controle dieser Bestimmung veröffentlicht C. ARNOLD im Rep. d. anal. Ch. 1882, Nr. 1 und Nr. 3, S. 41. Statt der Indiglösung als Indicator wendet ARNOLD eine Lösung von Carmin in Natronlauge in einer Concentration an, dass 1ccm der zu titirenden Flüssigkeit zugesetzt durch den kleinsten Tropfen Hypobromitlösung entfärbt wird. Diese Reaction ist wegen des Ueberganges aus Dunkelpurpurroth in Gelb äusserst scharf, auch bei Lampenlicht zu erkennen. Die Titirungen wurden mit Hypobromitlösungen ausgeführt, welche 0,5 bis auf 8,0ccm Brom in 100ccm Kalilauge enthielten. Zuerst setzte ARNOLD die Hypobromitlösung im Ueberschuss zur Harnstofflösung. Es ergab sich, dass je weniger Ueberschuss desto niedriger die Harnstoffmenge gefunden wurde. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde soviel Arsenigsäurelösung zugesetzt, bis ein einfallender Tropfen der Carminnatronlösung nicht mehr entfärbt wurde, und schliesslich Hypobromitlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe hinzugesetzt. Hierbei ergab sich, dass je kürzer der Zeitraum zwischen dem ersten Zusatz von Hypobromit- und Arsenigsäurelösung, um so höher stieg die Zahl der verbrauchten ccm Hypobromitlösung, also auch die Zahl der gefundenen Harnstoffmenge, obgleich man das Gegentheil hätte erwarten sollen.

Daraus folgt, dass die Bestimmung des Harnstoffes mittelst Hypobromits wenig Sicherheit bietet. Dieselbe Bestimmungsmethode wurde ebenfalls von F. A. FALK geprüft: Rep. d. anal. Ch. 1882, S. 45.

WORMLEY fand, dass die Bestimmung des Harnstoffes mittelst Natriumhypobromits nur dann richtige Resultate bietet, wenn das Reagens frisch bereitet und die Harnstofflösung genügend verdünnt ist. Auf 1 Th. Harnstoff sind 1200 Th. der Hypobromitlösung zu verwenden. Den APJOHN'schen Apparat fand er hierzu sehr passend (Chem. News XXXI, S. 63).

Bei der LIEBIG'schen Methode der Harnstoffbestimmung durch Titirung mit Mercurinitrat (Handb. II, S. 1188) soll man ihn nach E. PFLÜGER bis zu 14 Proc. und mehr zu niedrig finden. Zur Erlangung richtiger Resultate ist die Harnstofflösung vorzutitriren und zwar dadurch, dass man solange Mercurinitratlösung zufließen lässt, bis ein Probetropfen auf einer Glasplatte mit einem dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonats beim Durcheinanderrühren bleibende Gelbfärbung zeigt. Dann ist man nur um einige Zehntel vom Endresultate entfernt und schreitet nun zur stetigen Titirung d. h. man neutralisirt erst nach vollständigem oder nur um einige Zehntel ccm zu geringem Zusatze der Mercurinitratlösung. Alternirend nennt PFLÜGER die Titirung, wenn man die



Mercurinitratlösung partiell zugiebt und gleich darauf neutralisirt, also mit der Titirung und der Neutralisirung abwechselnd vorgeht (Archiv d. Physiol. XXI, S. 248. Archiv der Pharm. 1880, 2. Hälfte, S. 379. Rep. d. anal. Ch. 1882, S. 153 u. f.).

Man vergleiche auch das unter Urea Angegebene, S. 1177, 1178.

**Indican.** Der Indigo bildende Stoff soll nach W. WEBER ein ziemlich constanter Harnbestandtheil sein. Um Indican nachzuweisen, befolgt man die im Handb. II, S. 1191 angegebene Reaction mit rauchender Salzsäure. W. WEBER (Lich) hat das Verfahren modificirt. Er lässt 30ccm Harn mit gleichviel conc. rauchender Salzsäure mischen, über der Weingeistflamme erwärmen (nicht kochen) und 1—2 Tropfen verdünnte Salpetersäure zur Erhöhung der Reaction hinzusetzen. Die Farbe der Mischung wird dunkler und ist, wenn letztere erhitzt ist, braun zu nennen; bei mehr Indican ist ein deutlich-rother Stich zu bemerken. Um nun das Indirubin und Indigoblau augenfällig zu machen, giebt man, nachdem die Mischung abgekühlt ist, eine etwa 2—3cm hohe Schicht Aether darauf und schüttelt tüchtig um. Der Aether zeigt sich nach dem Absetzen mit einem deutlichen blauen Schaume bedeckt, dessen Farbe bei den kleinsten Mengen Indigoblau noch zu erkennen ist, wenn man den Schaum gegen ein Blatt weissen Papiers betrachtet. Der Aether unter dem Schaume ist schön rosen- bis carminroth oder violett gefärbt, während die untere wässrige Flüssigkeit eine hellere, nur noch rein braune Farbe zeigt. Es ist zu bemerken, dass die Beobachtung des blauen Schaumes einige Minuten erfordert; sollte aber während dieser Zeit die Reaction nicht deutlich hervortreten, so tröpfelt man einige Tropfen Weingeist auf den Schaum, wodurch dieser schnell verschwindet und die obere Schicht durchsichtig wird. Auch die geringste Menge Indicans wird hierbei an der schönen blauen Farbe der oberen Schicht erkannt, aus welcher sich nach und nach Indigoblau zwischen beiden Flüssigkeiten absetzt, während Indirubin im Aether gelöst bleibt. WEBER hat nach dieser Methode den Harn einiger Personen geprüft und gefunden, dass in jedem sich Indigo bildender Stoff nachweisen liess. Nur in wenigen Ausnahmen war in dem Harne verschiedenartig erkrankter Personen kein Indican, während es mit der Genesung sogleich wieder im Harne zum Vorschein kam (Archiv d. Ph. 2. Hälfte, S. 340—342, ph. Centralh. 1878, Nr. 51).

HAMMERSTEN versetzt 10ccm Harn mit 3—5ccm Chloroform und 10ccm rauchender Salzsäure, darauf mit einem Tropfen gesättigter Chlorkalklösung und schüttelt unter nur sanftem Wenden des Cylinders um. Ein starkes Schütteln ist zu vermeiden. Bei mittlerem Indicangehalt des Harnes färbt sich das Chloroform dauernd blau und wird auf Zusatz von 2—3 Tropfen Chlorkalklösung intensiver blau. Nach zu starkem Chlorzusatz wird das Chloroform grün. Ist Jod im Harne, so wird die Farbe roth, bei Gegenwart von Jod und Indican zugleich aber violett. Statt der Chlorkalklösung kann auch eine  $\frac{1}{2}$ -proc. Kaliumhyperanganatlösung in Anwendung kommen. (Ztschr. des österr. Apoth.-Ver. 1881, S. 5.)

Jod im Harne findet sich auch nach äusserlicher Anwendung der Jodpräparate. Der Harn zeigt sich dann öfters eiweisshaltig.

Eine colorimetrische Bestimmung des Jods im Harne beschreibt VULPIUS in ph. Centralh. 1882, S. 170.

Zur Erkennung des Jodgehaltes genügt ein Versetzen des Harnes mit rauchender Salpetersäure und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Behufs quantitativer Bestimmung muss der Harn mit etwas Aetzkali versetzt eingedampft, der Verdampfungsrückstand eingäschert und in der Asche das Jod als Silberjodid bestimmt werden.



Das als Jod oder Jodoform oder als Jodid in die Verdauungswege eingeführte Jod ist im Harn selten als Jodid vertreten und wird seine Ausscheidung durch Einwirkung von Aetzkalkali meist nothwendig sein. Man vergl. auch unter Indican die HAMMERSTEN'sche Reaction.

Kreatin und Kreatinin, Reactionen darauf nach J. WEYL. Beim Vermischen einer verdünnten, kaum braunrothen, wässrigen Lösung des Natriumnitroprussids mit einer sehr verdünnten Kreatininlösung oder einem Kreatinin enthaltenden Harn und unter tropfenweisem Zusatze von Aetznatronlösung entsteht eine schön rubinrothe Färbung; welche nach einiger Zeit in Strohgelb übergeht. Kreatin muss (durch Kochen in saurer Lösung) zuvor in Kreatinin übergeführt werden.

Kryptophansäure (Handb. II, S. 1190) ist ein normaler Harnbestandtheil. Diese Säure ( $C_5H_9NO_6$ ) wurde 1865 von W. TUDHICUM entdeckt. Man zählt sie gewöhnlich zu den Harnfarbstoffen. Zu ihrer Abscheidung wird (PFLÜGER's Archiv XV.) der frische Harn mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, das Filtrat durch Abdampfen eingeeengt, mit Essigsäure angesäuert und bei Seite gestellt. Die sich absetzenden Krystalle werden beseitigt, die syrupöse Flüssigkeit aber mit 90-proc. Weingeist gemischt. Der dadurch entstandene Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst und wiederum mit Weingeist gefällt. Der Niederschlag besteht aus Kryptophanaten des Kalkes und der Alkalien. Kryptophanate geben mit Ferrichlorid einen braunen Niederschlag. Die Kryptophansäure bildet eine amorphe gummiähnliche Masse, ist löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, schwer löslich in Aether. Durch Mercurinitrat wird sie aus ihrer wässrigen Lösung gefällt.

Metalle, Metalloide, wie Arsen, Blei, Kupfer, Wismuth etc. im Harn nachzuweisen, soll man nach E. REICHARDT 1—2 Liter Harn erwärmen, mit einem Paar Tropfen Salpetersäure ansäuern und  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hindurch einen Schwefelwasserstoffgasstrom hindurchleiten. Das einzuschlagende Verfahren vergl. man im Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte, S. 291, 292.

Der Arsennachweis auf mikroskopischem Wege (nach HAGER) gelingt in gewandter Hand. 3—4ccm des Harnes werden mit 3—4 Tropfen Glycerin, ca. 20 Tropfen Ammoniumoxalat und einigen Tropfen Aetzammon gemischt und  $\frac{1}{2}$  Tropfen der Mischung auf dem einen Drittel eines Objectglases dünn ausgestrichen und über einer Weingeistflamme unter Hinundherbewegen eingetrocknet, so lange Dampf aufsteigt und bis der Fleck trocken erscheint. Unter dem Mikroskop bei circa 150-facher Vergrößerung findet man, war Arsen gegenwärtig, dunkle bis schwarze Massen innerhalb von hellen Krystallkreisen, oder dunkle grauschwarze Krystallreihen. Sollten diese nicht vorhanden sein, so setzt man auf den Fleck noch einen halben Tropfen der Mischung, erhitzt nochmals in gleicher Weise, aber etwas stärker, und prüft wiederum optisch.

Bleistoffe gehen nicht in den Harn über, und ihre Secretion erfolgt nur auf dem Darmwege. Sobald Kaliumjodid in die Verdauungswege eingeführt wird, wird auch Blei reichlich auf dem Harnwege abgeschieden. Somit scheint bei chronischer Bleivergiftung der Gebrauch von Kaliumjodid die Elimination des Bleies besonders zu fördern. (ANNUSCHAT, Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. X, 1870 S. 261.)

Quecksilber findet sich nach dem innerlichen und äusserlichen Gebrauche im Harn; auch in den Faeces, im Speichel (Archiv der Ph. 1880. 1. Hälfte S. 139). Behufs Abscheidung wird der Harn mit etwas Salzsäure angesäuert und ein Paar Goldblättchen hineingehängt. Die nach 2 Tagen mit Weingeist und Aether abgewaschenen Goldblättchen werden in einem knieförmig gebogenen Glasröhrchen in dem



einen Schenkel erhitzt und das darauf sitzende Quecksilber in den anderen Schenkel überdestillirt. Auch mit blankem Kupferdraht oder Blech an Stelle der Goldblättchen lässt sich das Quecksilber sammeln. Ist der Harn nicht blassfarbig oder trübe, so ist es zweckmässig, 200 ccm mit circa 8 g Kaliumchlorat und dann unter Kochung nach und nach mit kleinen Portionen Salzsäure (40 g 25 proc.) zu versetzen, um die organischen Bestandtheile zu zerstören. Die Ausscheidung des Quecksilbers und Amalgamation mit den Goldblättchen geht dann leichter und reiner vor sich. Ein etwaiger Bodensatz im Harne wird durch diese Prozedur in Lösung gebracht (HAGER).

Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen veröffentlichte P. LUDWIG eine ausführliche Arbeit im Med. Jahrb. 1880; chem. Centralbl. 1881, S. 202; ph. Centralh. 1881, S. 436.

Methylamin und Methylharnstoff kommen nach J. SCHIFFER im Harne der Carnivoren als Umsetzungsproducte des Kreatins vor (Ztschr. d. physiol. Chemie IV, S. 237).

Oxalsäure (Handb. II, S. 1202) ist ein normaler, selbst constanter Bestandtheil des Harnes. Calciumoxalat wird durch die sauren Phosphate in Lösung erhalten (ph. Centralh. 1877, S. 179).

Pepton im Harne. Peptonurie ist, wie v. JACKSCH fand, eine Begleiterin des acuten Gelenkrheumatismus. Phosphorwolframsäure fällt aus dem Harne, wie HOFMEISTER erforschte (chem. Centralbl. 1881, S. 137), neben Pepton auch Kreatinin und Xanthin, letzteres jedoch in sehr geringer Menge. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird Kreatinin durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Zur Fällung des Peptons muss man zuvor etwaigen Albumingehalt durch Bleizuckerlösung beseitigen. Das Filtrat muss klar sein und darf mit Essigsäure und Kaliumferrocyanid keine Trübung geben. Das Filtrat versetzt man mit  $\frac{1}{5}$  Vol. Essigsäure und dann mit einer mit Essigsäure versetzten Natriumphosphorwolframat-Lösung. Ist kein Pepton gegenwärtig, so bleibt die Flüssigkeit klar. (Archiv der Pharm. 1881, 2. Hälfte. S. 366.) Vergl. auch unter Tyrosin S. 1196.

Phenol im Harn. Ein schwarzer oder tintenfarbiger Harn nach innerlichem und auch äusserlichem Carbonsäuregebrauch ist als eine normale Erscheinung aufzufassen. Die tintenartige Färbung entwickelt sich erst während des Contactes des Harnes mit der Luft, ist also Folge eines Oxydationsprocesses. Phenol tritt in den Harn als Phenolsulfosäure über und geht auch darin andere Verbindungen ein. Ein mit Phenol vergifteter Hund gab einen Harn, welcher Hydrochinon enthielt. Nach starken Phenolgaben lenkt der Harn den Kolarisirten Lichtstrahl nach links ab (BAUMANN und PREUSSE. Ztschr. f. phys. Chem. 1879, 3; ph. Centralh. 1879, S. 318). Vergl. auch unter Tyrosin S. 1196.

Nach SALKOWSKI'S Wahrnehmungen findet sich eine phenolbildende Substanz im Harne des kranken Menschen in erheblicher Menge, und ein hoher Phenol-Gehalt fällt stets mit hohem Indican-Gehalt zusammen (man vergl. oben unter Indican). Sinkt im Verlauf der Krankheit der Indicangehalt auf ein Minimum, so trifft man auch nur Spuren Phenol an. Bei Bauchfellentzündung trat ein sehr grosser Phenol- und Indican-Gehalt im Harne ein. Das Destillat aus dem mit Salzsäure angesäuerten Harne ergab mit Ferrichlorid schwache Blaufärbung. Durch Fällung mit Bromwasser wurden im Maximum pro Liter 1,5575 g Phenol gefunden, während bei gemischter Nahrung der normale Gehalt nach MUNK etwa 0,004 g beträgt. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, S. 1595).

Im Pferdeharn fand BAUMANN als phenolbildende Substanz die Phenylschwefelsäure (aber nicht Phenolsulfosäure). Dass Benzol in die Verdauungswege eingeführt Phenolbildung im Harne zur Folge hat, wurde schon längst beobachtet.



Das dunkelfarbige Niveau gestandenen Pferdeharnes ist Folge von Brenzcatechin und auch anderer Spaltungsproducte des Tannins, wie BAUMANN durch Experiment feststellte (Archiv d. Physiolog. XII, 63). Zur Abscheidung des Brenzcatechins wird der Harn mit Essigsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug eingedampft hinterlässt eine harzige braunschwarze Masse, welche mit Wasser gelöst und dann filtrirt wird. Das Filtrat wird durch wenige Tropfen Bleiacetat von der färbenden Substanz befreit, das Filtrat mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und nun mit Bleiacetat gefällt. Der mit  $H_2S$  entbleite Niederschlag ergibt in Wasser eine Lösung, welche eingedampft, mit Bariumoxyd neutralisirt und dann mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung wird in Wasser gelöst und nun zu den Reactionen verwendet. Ferrichlorid färbt intensiv grün, auf Zusatz von Natriumbicarbonat violett. Aetznatron oder Aetzammon färbt braun bis schwarzbraun, ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt. Pferdeharn enthält ausser Brenzcatechin noch eine Substanz, welche mit Salzsäure behandelt Brenzcatechin liefert und aus dem essigsäuren Harn mit Aether ausgeschüttelt werden kann etc.

Der Harn von Rindern und Pferden enthält reichlich Phenol und Taurylsäure, welche letztere mit Kresol identisch ist. Beide sind im Harn als die leichtspaltbaren Phenylschwefelsäure und Kresylschwefelsäure vertreten. Der Gehalt daran ist bei den Thieren ein minimaler, welche in Käfigen gehalten oder mit Kartoffeln und Hafer gefüttert werden (Centralbl. d. med. Wiss. 1878. S. 563 u. f.).

ENGEL hält das Phenol im Harn für ein Verdauungsproduct durch die Bauchspeicheldrüse aus den eiweissartigen Stoffen. Bei der Fäulniss der Eiweissstoffe entsteht neben Indol stets auch Phenol. Tyrosin in die Verdauungswege eingeführt ergab im Harn eine Vermehrung von Kaliumphenylsulfat. Benzol liefert in gleicher Weise Phenol, und Phenol bildet unter Sauerstoffaufnahme Hydrochinon und Pyrocatechin, welche Stoffe in alkalischer Lösung sich an der Luft bräunen. Dieser Vorgang erklärt das Entstehen brauner Harnes (Archiv der Pharm. 1880, 2. Hälfte, S. 312).

Nach Vergiftung mit Phenol findet man im Harn Hydrochinon ( $C_6H_4O, H_2O$ ).

Zur Bestimmung des Phenols und Kresols wird ein Liter Harn mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt, destillirt und das Destillat mittelst Bromwassers gefällt. Das ausgeschiedene Tribromphenol wird mit bromhaltigem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. J. MUNK fand in einem Menschenharn von 24 Stunden nach vorwiegend animalischer Kost 0,006 g Tribromphenol, in 1000 ccm Pferdeharn dagegen 5,214 g. Bei reichlichem Genusse vegetabilischer Speisen stieg der Phenolgehalt im Harn auf das 3—8-fache. Nach dem Genusse von Benzol vermehrt sich die Menge des Phenols im Harn, nicht aber nach dem Genusse von Phenol (ph. Centralh. 1876 S. 418). Der erwachsene Mensch secernirt in 24 Stunden mit dem Harn durchschnittlich 0,015 g Phenol.

Ueber die Erkennung und Bestimmung des Phenols im Harn existirt eine sehr ausführliche Arbeit von CLOËTTA und SCHAER im Archiv der Ph. 1881, 1. Hälfte, S. 241—271, im Auszuge in ph. Centralh. 1881, S. 271. Das Destillat des mit Schwefelsäure versetzten Harns wird 1) durch Bromwasser unter Bildung von Tribromphenol getrübt. Der Niederschlag in Weingeist umkrystallisirt bietet besondere Mikro-Krystallformen. — 2) Das erwärmte Destillat erfährt durch Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. Mercuronitratlösung und 1—2 Minuten dauerndes Sieden nach dem Erkalten eine hellblutrothe oder hellcarmoisinrothe Färbung. — 3) Die Ammoniak-Brom-Reaction besteht darin,



5—10 ccm der verdünnten Phenollösung mit 2—3 Tropfen Aetzammon und dann später mit frischem Bromwasser zu versetzen. Hier findet die Bildung von Anilin statt und die Ueberführung desselben in einen stabilen blauen Oxydationsfarbstoff. — 4. Die Ferrichloridreaction (Ergänzungsb. S. 10) steht den vorhergehenden Reactionen sehr nach. Das Weitere und Speciellere wolle man l. c. nachsehen.

Zum Nachweise des Phenols im Harn empfehlen T. u. D. TOMMASI die Fichtenholzreaction. Man schüttelt den Harn mit einem gleichen Vol. Aether, decanthirt denselben, trinkt damit einen Fichtenholzspan (weniger gut Cypressenholz und Eschenholz) oder Fichtenholzstäbchen und taucht ihn dann auf einen Augenblick in eine 12,5 proc. Salzsäure, welcher auf 100 ccm circa 0,2 g Kaliumchlorat ( $KClO_3$ ) zugesetzt ist. Setzt man nun den Stab den directen Sonnenstrahlen aus, so tritt in einigen Minuten die blaue Färbung ein, wenn mindestens  $\frac{1}{6000}$  Phenol im Harn vertreten war. Dieser Nachweis ist weder bequem noch alle Zeit ausführbar. (Ber. d. d. chem. Ges. XIV, S. 1834.)

Phosphor im Harn findet sich wohl immer nach Vergiftungen mit Phosphor. Ueber die Prüfung des Harnes auf Phosphorgehalt nach HAGER's Methode ist das Nähere schon S. 943 und 944 unter Phosphorus angegeben. Es genügt, den Harn mit Aethyläther zu schütteln und den Aetherdunst bei mittlerer Temperatur (15—17,5° C.) auf Pergamentpapier einwirken zu lassen, welches mit Silbernitratlösung befeuchtet ist. Zweckmässig ist es, den Harn mit etwas verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, um etwa vorwaltendes Ammonium unschädlich zu machen. Ein Erwärmen des Harnes darf nicht stattfinden, denn in diesem Falle würden auch andere Stoffe im Harn die Bräunung des Papiers veranlassen. SELMI hat die Auslassungen HAGER's in der ph. Centralh. 1879 No. 38 aufgenommen und dahin abgeändert, dass der Phosphorharn Phosphordunst in der Kälte ausdunstet und das dadurch gebräunte Silbersalzpapier mit Königswasser behandelt eine Flüssigkeit ergibt, in welcher Ammoniummolybdänat Phosphorsäure erkennen lässt, dass ferner der Phosphordunst das mit Brechweinstein genetzte Papier nicht colorisch verändert. PESCI und STROPPA erwähnen ebenfalls die Untersuchung eines Phosphorharnes, welcher in einer Wasserstoffatmosphäre ein phosphorhaltiges Destillat lieferte, mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff entwickelte. Aus den Erfahrungen geht hervor, dass der Harn nach Phosphorvergiftungen ein wichtiges Material ist, die Vergiftung durch Phosphor nachzuweisen. (Ph. Centralh. 1880, S. 166.) SELMI's Arbeit über die Aufsuchung des Phosphors im Harn befindet sich im Archiv der Pharm. 1880, 2. Hälfte, S. 253—268.

Rhodan im Harn hat J. MUNK unter der Voraussetzung nachgewiesen, dass wässrige Lösungen der Sulfoeyansäure (Rhodanwasserstoffsäure) sich beim Kochen zum grössten Theile zersetzen unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Blausäure und Persulfoeyansäure. Ein weingeistiger Extractrückstand von etwa 1 Liter Harn wurde in Wasser gelöst, mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat aber nach vorgängiger Alkalisierung stark eingedampft, dann mit Salzsäure destillirt. Im Destillate war Schwefelwasserstoff und Blausäure nachweisbar. Ebenso gelang die Darstellung aus dem Aetherextracte. Sehr zweckmässig ist auch die Isolirung mit Hilfe des Silberniederschlags. Da Rhodanide der Alkalien mit Silberlösung einen sehr schwer löslichen Niederschlag geben, so enthielt auch der im Harn durch Silberlösung bewirkte Niederschlag neben Chlorsilber Rhodansilber. In 1 Liter Menschenharn fand MUNK durchschnittlich 0,11 g Natriumrhodanid. Nach dem Einnehmen von Ammoniumrhodanid fand sich



noch 7—8 Tage darnach Rhodan im Harn (VIRCHOW'S Archiv. 1878. Ph. Centralh. 1878, S. 92).

Salicylsäure im Harn wirkt auf kalische Kupferlösung reducirend. Zum Nachweise dieser Säure dampft man den Harn ein, vermischt ihn gegen das Ende des Eindampfens mit Kohle, macht ihn zu einem trocknen Pulver und extrahirt mittelst Weingeistes. Einige Tropfen des weingeistigen Auszuges mit Wasser verdünnt und dann mit verdünnter Ferrichloridlösung versetzt ergeben bei Salicylsäuregehalt eine violette Färbung. Diese Prozedur ist dann nur am Flecke, wenn der Harn mit Ferrichlorid versetzt die entsprechende Färbung nicht giebt. BORNTÄGER empfiehlt die ROBINET'sche Methode, welche darin besteht, den Harn mit überschüssigem Bleiacetat zu fällen, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure zu beseitigen und dann das Filtrat mit Ferrichlorid zu versetzen (Ztschr. f. analyt. Ch. XX, S. 87—89).

Da bei Zusatz von Ferrichlorid zum Harn zunächst das Eisen von den Phosphaten in Anspruch genommen wird, so muss man mit dem Zutropfen der Eisernerlösung noch einige Zeit fortfahren.

BRADBURY, SIEBOLD und Andere versetzen den Harn mit etwas Potasche, dann mit wenig überschüssigem Bleinitrat, filtriren unter wiederholtem Zurückgiessen des Filtrats und reagiren schliesslich mit Ferrichlorid (Ztschr. d. österr. Ap. Ver. 1881. S. 495).

Schwefel im Harn zu bestimmen, wird der Harn eingedampft, mit der 10-fachen Menge Natron und Salpeter (ana) gemischt eingäschert und in der Asche der Schwefelsäuregehalt mittelst Baryumchlorids bestimmt. Der Gehalt des Harnes an Sulfaten und Hyposulfiten ist besonders zu bestimmen, um die Menge Schwefel zu erforschen, welche nicht als Oxysäure vertreten ist.

Schwefelsäure im Harn kommt in Form von Sulfaten und als gepaarte Schwefelsäure an Basen gebunden vor. Letztere wird mittelst Baryumchlorids nicht nur nicht gefällt, sie wird auch nach dem Ansäuern mit Essigsäure und durch Erwärmen des Harnes nicht zersetzt. Sie wird dagegen gespalten, wenn sie in einer Lösung nach Zusatz einer geringen Menge Salzsäure einige Minuten erwärmt wird. Die als Sulfat im Harn enthaltene Schwefelsäure kann deshalb nur aus essigsaurer Lösung gefällt werden. 25 oder 50ccm Harn werden mit Essigsäure, einem gleichen Vol. Wasser und Baryumchlorid im Ueberschusse versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen; sein Gewicht ergiebt die Menge der in Form von Sulfat im Harn enthaltenen Schwefelsäure. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, bis der in einigen Minuten gebildete Niederschlag sich klar abgesetzt hat. Dieser zweite Niederschlag enthält neben Baryumsulfat braune harzige Substanzen, welche sich nach dem Abfiltriren durch Waschen mit heissem Weingeist zum grössten Theile entfernen lassen. Zuletzt wird der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Gewicht des zweiten Niederschlages von Baryumsulfat ergiebt die Menge der in dem Harn enthaltenen gepaarten Schwefelsäure (E. BAUMANN. Zeitschr. für physiol. Ch. I. S. 70. Chem. Centralh. 1878. S. 137).

Terpene überhaupt Terpentinöl und ähnliche Oele innerlich gebraucht erzeugen, wie VAN DEN VELDEN und BAUMANN durch Experimente an Thieren beobachteten, keine gepaarten Schwefelsäuren im Harn. Terpentinöl verminderte sogar die Ausscheidung gepaarter Schwefelsäuren. Dagegen erzeugen sauerstoffhaltige ätherische Oele und solche, welche Phenole enthalten, mit der Schwefel-



säure des Organismus ätherartige Verbindungen (Ber. d. d. chem. Ges. 1876 IX, S. 1746).

**Spermatozoën** (Handb. II, S. 1198, 1199). Zur Erkennung der Spermaflecke dient Pikrinsäure, welche dauernd gelb färbt, ferner Ferrichloridlösung, welche nicht roth (Speichelflecke aber roth) färbt. LONGUET giebt folgende Anweisung: 1. Man schneide aus dem Stoffe mit Samenflecken ein kleines Quadrat, in dessen Mitte sich womöglich der Fleck befindet. — 2. Man tauche dieses Stück in destill. Wasser, welches auf 5 g 5 bis 6 Tropfen ammonikalische Carminlösung enthält. — 3. Man lasse 2 Tage oder auch länger einwirken. — 4. Man zupfe den Stoff vorsichtig faserweise auseinander. — 5. Man bringe die Faserstränge, einen nach dem andern mit Glycerin betupft unter das Mikroskop bei 500maliger Vergrößerung. Bei Gegenwart von Sperma bemerkt man dann um die vegetabilischen, nicht gefärbten Fasern herum Gruppen von Spermatozoën, deren Kopf lebhaft roth erscheint, während der Schwanz ungefärbt ist (pharm. Centralh. 1878, S. 395).

Dieses Verfahren fand VOGEL (Memmingen) nicht zutreffend, überhaupt konnte er mit Pikrinsäure, Anilinblau, Methylviolett, Pikroanilin, Fuchsin, Eosin, Bismarkbraun, Alkanna keine Resultate bezüglich der Erkennung der Spermatozoën erlangen. Dagegen schabte er die spermatische Substanz ab, mischte sie auf einem Objectglase mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure und nach 2 Minuten mit 2 Tropfen Jodtinctur, um nach dem Auflegen eines Deckglases unter dem Mikroskop zu prüfen. Die Spermatozoën sind in Folge ausgeschiedenen Jods braun gefärbt. Mittelst Weingeistes lassen sich dieselben wieder entfärben (Rep. d. analyt. Ch. 1881 No. 21; ph. Centralh. 1882, S. 30).

Einfach ist die Sichtbarmachung der Spermatozoën durch Tintisirten. Man legt die einzelnen Fädchen des gefleckten Zeuges in einige Tropfen Gallussäurelösung und nach 10 Minuten mischt man einen Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung hinzu. Mit einer Nadel trägt man dann die Fasern in einen Tropfen Glycerin, um nach Auflegung eines Deckglases die mikroskopische Prüfung damit vorzunehmen. Nicht allein die Köpfe, auch die Schwänze der Spermakörperchen treten grell hervor. Ein solches Präparat lässt sich Wochen hindurch conserviren (HAGER).

Spermaflecke mit Glycerinbleikalklösung (unter Sulfur S. 1147) behandelt färben sich braun.

**Stickstoffgehalt.** Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes des Harnes, dampft WASHBURNE den Harn zuerst mit Gyps ein und zwar entweder im Vacuum oder nach Zusatz von Oxalsäure im Wasserbade. Letzteres hat den Zweck Ammoniak, welches durch eine Veränderung des Harnes entstanden sein kann zurückzuhalten. Er wendete 10 g Gyps, 5 ccm Harn und 0,5 g Oxalsäure an. Der trockne Rückstand wurde dann mit Natronkalk gemischt und wie gewöhnlich verbrannt, resp. der Stickstoff in Ammoniak übergeführt (ph. Centralh. 1876, S. 371). E. LUDWIG befolgt die DUMAS'sche Methode. 5 ccm Harn werden in einem Schiffchen aus Kupferblech oder Porcellan unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eingedampft. Das Verbrennungsrohr hat 18 mm lichte Weite. Zur Kohlensäureentwicklung dient Manganocarbonat oder flüssige Kohlensäure. Vor die Spirale von Kupferdrahtnetz wird Kupferoxyd placirt, weil das Kupfer des Handels gewöhnlich Zink enthält und dieses Kupfer Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt (Med. Centralbl. XVIII, S. 318).

**Tyrosin** (Handb. II, S. 1207). WEYL hat erkannt, dass in Folge der Fäulniss aus Tyrosin Phenol entsteht. Tyrosin ist ein häufiger Bestandtheil der Eiwasskörper (Wolle, Käse). Dies erklärt die Beobachtung BAUMANN's, dass bei



Einwirkung der Bauchspeicheldrüse auf Eiweissstoffe Phenol entsteht, Phenol auch im Harn vertreten ist.

Tyrosin und Leucin finden sich meist im Harn bei gelber Leberatrophie, chronischer Leberatrophie, Leukocythämie, Typhus, Blattern, auch bei Ikterus in Folge Obstruction der Gallenwege. Während der Reconvalescenz verschwand zuerst Tyrosin, dann Leucin. Das Auftreten von Tyrosin und Leucin scheint auf einer entsprechenden Harnstoffabnahme zu beruhen (med. Neuigk. 1881, S. 4).

Unterschwelligsäure wurde von SCHMIEDEBERG und MEISSNER im Katzenharn, Hundeharn, und von STRÜMPPELL im Harn eines Typhuskranken aufgefunden (Ztschr. f. analyt. Ch. XVI, S. 134).

Urobilin. Es giebt Harn von orange-gelber auch rother Farbe, Hämophaïn-Harn, welche aber nicht ikterische sind, also keine Gallenfarbstoffe enthalten, auch nicht durch Blut gefärbt sind. Die orange-gelben Harn unterscheiden sich von den ikterischen, dass sie mit Salpetersäure nicht die Färbungen: grün, blau, violett, röthlich, orange-gelb ergeben, sie werden vielmehr durch Salpetersäure dunkelroth oder mahagonifarben. MEHU bezeichnet diese Hämophaïnharn passender mit: hepatische Harn. Um den rothen Farbstoff zu sondern, soll man 1 Liter Harn mit 2g Schwefelsäure versetzen und dann darin Ammoniumsulfat bis zur Uebersättigung auflösen. Das Pigment scheidet ähnlich dem Ferrihydroxyd ab. Es wird gesammelt, mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen, getrocknet und endlich mittelst absoluten Weingeistes extrahirt. Wird zu der weingeistigen Pigmentlösung trocknes Zinkchlorid gesetzt und nach dem Umschütteln filtrirt, so erscheint das Filtrat im durchfallenden Lichte rosenroth, im auffallenden Lichte dunkelgrün. Dieses hepatische Pigment, Urobilin, ist auch löslich in Wasser und in Amylalkohol (Zeitschr. d. österr. Ap.-V. 1878, S. 542, 543).

Dass rothe Harn mitunter kein Blut, kein Oxyhämoglobin enthalten, bestätigte NEUSSER, welchem rothe Harn von an Pleuritis und Tuberkulose Leidenden vorlagen (chem. Centralbl. 1882, S. 244).

Zucker im Harn (Handb. II, S. 1182). PAVY hat die Beobachtung gemacht, dass Zucker (circa 0,05g auf d. Liter) ein constanter Bestandtheil des Harnes sei. HAGER dagegen fand den Harn der Kinder und der Leute bis zum 60sten Lebensjahre frei von Zucker, dagegen traf er in dem Harn gesunder alter Leute zuweilen Spuren Glykose an (ph. Centralh. 1877, S. 233). M. ABELES gelang es ebenfalls wie PAVY, im normalen Harn Zucker anzutreffen, und hält er geringe Mengen Zucker für einen normalen Harnbestandtheil (Archiv der Ph. 1879, 2. Hälfte, S. 543). LEHMANN und SEEGEN konnten im normalen Harn keinen Zucker auffinden. REGULUS MOSCATELLI, welcher umfangreiche Experimente in dieser Beziehung anstellte, gelangte zu dem Resultate, dass im physiologischen Zustande kein Zucker mit dem Harn ausgeschieden wird, dass Zucker im Harn auf einen pathologischen Zustand hinweist (Zeitschrift d. österr. Ap.-Ver. 1881, Nr. 2).

Wie HOFMEISTER nachgewiesen hat, enthält der Harn der Schwangeren nicht Glykose, sondern Lactose und ist das Leiden nicht mit Glykosurie, sondern mit Lactosurie zu bezeichnen.

Durch Einführung von Nitrobenzol (Mirbanöl) in die Verdauungswege kann, wie EWALD durch Experiment feststellte, Glykosurie erzeugt werden. Der im Harn gefundene Zucker erwies sich zwar linksdrehend, auch nicht gährungsfähig, dennoch verhielt er sich gegen kalische Kupferlösung wie Harnzucker. Auch v. MERING wies nach, dass der reducirende Stoff im Harn nach einer Vergiftung mit Nitrobenzol kein Harnzucker ist, dass dieser Stoff den polarisirten



Lichtstrahl nach links dreht, doch letztere Eigenschaft wird stets auch der normale Harn zeigen, wie HAAS (Centralbl. f. d. med. Wiss. 1876 Nr. 9) angiebt.

Morphin, Chloralhydrat in starken giftigen Gaben haben nur zuweilen einen Zucker enthaltenden Harn zur Folge. Vergl. auch Urochloralsäure unter Chloral S. 1184.

Ein neues Prüfungsverfahren auf die Anwesenheit von Zucker im Harn hat BRÜCKE angegeben. Die im Handb. II, S. 1183 angegebene Präliminarprüfung mit alkalischer Wismuthlösung hat vor der mit alkalischer Kupferlösung den Vorzug weder durch einen Harnsäuregehalt, noch durch einen Kreatiningehalt des Harnes im mindesten alterirt zu werden. Da indess mitunter in einem Harn auch Spuren einer Schwefelverbindung vorkommen, welche zu einer ganz ähnlichen Farbenreaction Veranlassung geben, wie dies bei einem Gehalt an Zucker der Fall ist, so schlägt BRÜCKE vor, den auf Zucker zu prüfenden Harn (falls er eine Schwefelverbindung enthält) schwach mit Salzsäure anzusäuern, ihn hierauf mit einer angesäuerten Auflösung von Kaliumwismuthjodid zu versetzen (wodurch jede Spur Schwefel entfernt, ein etwaiger Gehalt an Zucker aber nicht im mindesten alterirt wird), dann nach einigen Minuten zu filtriren und das Filtrat unter Zusatz eines Ueberschusses von concentrirter Aetzkalklösung einige Minuten lang zu kochen; findet hierbei nunmehr eine Grau- oder Schwarzfärbung der Flüssigkeit statt, resp. ein ebenso gefärbter Niederschlag, dann ist ein Zuckergehalt aufs Bestimmteste constatirt. Auf einen etwaigen Schwefelgehalt des Harnes ist auch schon im Handb. II, S. 1183 bei der Prüfung auf Zucker Bedacht genommen. Die Kaliumwismuthjodidlösung BRÜCKE's wird durch Auflösen frisch gefällten Wismuthsubnitrats in einer genügenden Menge heisser Kaliumjodidlösung unter Zusatz von Salzsäure dargestellt. Es dürfte die im Handb. I, S. 206 angegebene Darstellungsweise wohl den Vorzug verdienen. Für die Darstellung jenes Reagens wäre verwendbar das aus 5,5 Wismuth gewonnene, frisch gefällte, noch feuchte Subnitrat. Dieses trägt man nach und nach in eine kochend heisse Lösung von 30,0 Kaliumjodid in 150,0 dest. Wasser. Nach zehn Minuten langer Agitation macht man einen Zusatz von ungefähr 5,0 einer 25 proc. Salzsäure.

Der innerliche Gebrauch von Benzoësäure und Salicylsäure und deren Salze versetzt den Harn in einen Zustand, in welchem er auf kalische Kupferlösung reducirend wirkt. Bei der Untersuchung des Harns auf Zuckergehalt sind über den Gebrauch genannter Säuren und Salze Erkundigungen einzuziehen.

Die optische Prüfung auf Harnzucker hat empfindliche Seiten, denn es giebt den polarisirten Lichtstrahl rechtsdrehende Harn, welche frei von Zucker sind. Auch BORNTRÄGER hatte Harn vor sich, deren Rotationen +0,4 und +0,6 betragen, ohne Zucker zu enthalten. Die Harn kamen von Personen, welche Morphinophagen gewesen und schon seit einer Woche entwöhnt, also Morphinhyperoptiker geworden waren (Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte, S. 293).

Die Bestimmung kleiner Mengen Zucker im Harn mittelst kalischer Kupferlösung ist eine unsichere und erfordert verschiedene Vorsichtsmassnahmen, welche WORM-MÜLLER des Näheren bespricht im Arch. f. d. ges. Physiolog.; pharm. Centralh. 1882, S. 143 und 144. Jedenfalls ist es angezeigt, um sicher zu gehen, neben der Methode mittelst kalischer Kupferlösung auch die KNAPP'sche Methode oder eine andere (Handb. II, S. 1184) anzuwenden und die unter Saccharum S. 1056 und 1057 dieses Ergänzungsbandes angegebenen Notizen zu beachten.

WORM-MÜLLER fand, dass die Harnsäure eine Reducationswirkung auf kalische Kupferlösung ausübt und gebildetes Cuprooxyd mehr oder weniger in Lösung erhält, wenn der Glykosegehalt des Harnes gering ist; werden dagegen 2 Mol. Cuprisulfat auf 1 Mol. Harnsäure angewendet, so wird das  $\text{Cu}_2\text{O}$  auch



völlig ausgefällt. Um die Harnsäure nicht mit Harnzucker zu verwechseln, soll man die Harnsäure unter Anwendung von Siedehitze durch Fällen mit Salzsäure oder durch Filtration durch Thierkohle beseitigen. Letztere muss feingepulvert sein und die Flüssigkeit darf sich niemals über dem Niveau der Kohle im Filter befinden. Will man die Harnsäure nicht entfernen, so muss die Flüssigkeit unter Erhitzen bis auf 60—70° mit FEHLING'scher Lösung (Seignettesalz enthaltender kalischer Kupferlösung) behandelt werden (Archiv f. d. ges. Physiol. XXVII, S. 22—59; Rep. der analyt. Ch. 1882, S. 76—78). Auch Kreatinin reducirt kalische Kupferlösung. Ein Gehalt von 0,09 Proc. macht den Nachweis von 0,018 Proc. Zucker unmöglich. Das Nähere hierüber und über das Verhalten des menschlichen Harnes dem Cuprioxyd und Alkali gegenüber, und dadurch bedingte Modificationen bei den TROMMHER'schen Proben berichtet WORM-MÜLLER im Archiv f. d. ges. Physiol. XXVII, S. 59—86 und 96—106 und Rep. der analyt. Ch. 1882 S. 78—80.

Vor der Reaction mit kalischer Kupferlösung ist, liegt nur geringer Zuckergehalt vor, das Kreatin nothwendig zu beseitigen. CAMELUTTI und VALENTE entfärben 100ccm Harn mit Thierkohle, verdunsten ihn bis zur Syrupconsistenz, setzen 1ccm einer salzsauren 25proc. Zinkchloridlösung (aus 1 Th. Zinkchlorid, 1 Th. Salzsäure und 2 Th. Wasser) hinzu, dann das doppelte Volumen Weingeist, verdampfen hierauf den Weingeist und verdünnen den Rückstand mit Wasser bis auf 100ccm. Diese Flüssigkeit wird nun auf Zucker untersucht (Ber. d. d. ch. Ges. 1881 No. 19).

Einen Taschenapparat für Aerzte zur Erkennung des Zuckers und Eiweisses im Harn beschreibt G. DÖLL (Karlsruhe) ph. Centralh. 1882, S. 214; Rundschau f. d. Int. der Pharm. 1882, S. 185. Der Apparat fasst Metaphosphorsäure, und in Pulverform alkalische Kupferlösung (entwässertes Natriumsulfat enthaltend). Da durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft das aus der kalischen Kupferlösung abgeschiedene Cuproxyd sehr bald in Cuprioxyd zurückgeführt wird, so nimmt BATTANDIER die Bestimmung in einem Kolben vor, welchem 2 Glasrohre aufgesetzt sind, davon das eine mit einer MOHR'schen Bürette, welche den Harn einschliesst, communicirt, das andere den Dämpfen Abfluss gestattet. Vor der Reaction ist die in der kalischen Kupferlösung enthaltene Luft durch Erhitzen bis zum Aufkochen zu verjagen.

Ueber Acetongehalt des diabetischen Harnes, Acetonurie, vergl. man unter Aceton S. 1179.

Ueber die Bestimmung des Harnzuckers auf dem Wege der Polarisation des Lichtes vergl. man das unter Saccharum S. 1059 Angeführte, so wie die darüber von GÄNGE im Archiv der Ph. 1881, 2. Hälfte, S. 95, gemachten Bemerkungen.

VON ANNESENS wurde Harn einer am Staar leidenden Person untersucht, welcher einen röthlichen Harnsäurebodensatz bildete, 1,022 schwer, im Uebrigen normal war. Kalische Kupferlösung reducirt er sogar in der Kälte und wurde sein Zuckergehalt auf 8,07g im Liter bestimmt. Dieser Harn lenkte den polarisirten Lichtstrahl aber nur soweit ab, dass danach ein Zuckergehalt von 0,26 Proc. hätte angenommen werden müssen. Dieser Fall lässt wiederum die optische Methode der Zuckerbestimmung im Harn als eine hinfallige erkennen. ANNESENS glaubt, dass hier die von CASSELMANN (Petersburg) vor einem Decennium erwähnte, mit Alcapton bezeichnete Zuckerart vorgelegen habe. Diese Zuckerart ist amorph und flüssig (Archiv der Ph. 1882, S. 382).

Ein diabetischer Harn, welcher durch Ferrichlorid rothgefärbt wird, soll Essigsäure enthalten. (DEICHMÜLLER, TOLLENS, Ann. des Ch. CCIX, 22 und 30.)