

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

H a r n a n a l y s e.

Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es giebt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile: Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile bestimmt. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum gemessen, indem man sich dazu graduirter Cylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergibt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 CC. Inhalt, in fünftel Cubikcentimeter getheilt.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren. Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1) Kochsalzbestimmung.

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehent-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmählig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten Erscheinung geben.

Der Farbestoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es müsste

ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5,85 Cubikcentimeter Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode durch Zehent-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung durch 10 dividirt Procente Kochsalz im Harn, und zwar in Grammen auf 100 CC. bezogen. Die Zahl 5,85 CC. ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet.

Man lässt aus einer in Zehntel CC. getheilten Pipette die 5,85 CC. Harn in eine Platinschale ablaufen, und setzt 1 Grm. chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch zur Trockne ab, und erhitzt bei allmählig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet gar keine Lichterscheinung statt. Eine Platinschale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch liegt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0,2 Grm. Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlenensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlen saure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlen saurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit bleiben kann. Man setzt zwei Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11,8; 11,9; 11,85 gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 1,18 1,19 1,185 Procent, während der natürliche Harn 1,31 und 1,28 Proc. Kochsalz zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht.

2) Harnstoffbestimmung.

a) Ohne Correction.

Man lässt 10 CC. Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (II, S. 96) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlen saurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch

Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b) Mit Correction.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 CC. Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 CC. Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 CC. = 10 CC. Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit soviel Zehent-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5,85 CC. Harn verbraucht hat, und berechnet die Menge für 10 CC. Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlen-saures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 CC. Kochsalzlösung mit 10 CC. Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlen-saures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3) Phosphorsäure.

a. Durch Fällung und Auswaschung.

Man lässt 18,2 CC. Harn aus der Bürette fliessen und versetzt sie mit soviel einer Flüssigkeit, die aus viel freier Essigsäure, Eisenalaun (oder Eisenchlorid) und essigsauerm Natron zusammengesetzt ist (II, S. 87), bis das Gemenge eine entschieden röthliche Farbe hat, schüttelt tüchtig um und giesst sogleich auf ein bereits zurechtgemachtes und mit Wasser befeuchtetes Sternfilter. Man süsst nun ununterbrochen aus, zuletzt mit warmem Wasser. Wenn das Filtrat keinen Eisenoxydgehalt mit Blutlaugensalz zeigt, lässt man ablaufen und übergiesst das Filtrum mit Salzsäure und warmem Wasser. Das phosphorsaure Eisenoxyd löst sich leicht auf und wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Die salzsaure Lösung bringt man in einer Flasche auf amalgamirtes Zink und lässt das Eisenoxyd zu Oxydul reduciren. Man giesst die reducirte

Flüssigkeit in eine weite Flasche, verdünnt sie stark mit Wasser bis zu 700 bis 800 CC. und misst das Eisenoxydul mit Chamäleon. Man muss hierbei immer umschwenken, und das erste nicht augenblicklich beim Schütteln verschwindende Roth für das Ende der Operation halten. Man reducirt die gebrauchten CC. auf Eisendoppelsalz.

Die Gramme von diesem Salze sind ohne Weiteres Procente der Phosphorsäure. Da nämlich das Eisendoppelsalz mit 0,182 (I, S. 218) multiplicirt, Phosphorsäure giebt, so muss es hundertmal 0,182 oder 18,2 mal genommen, auch 100 Phosphorsäure geben, folglich jeder Theil des Eisensalzes 1 Proc. Phosphorsäure sein. Man hat also 18,2 CC. Harn abzumessen, die man ebenfalls aus der Bürette auslässt.

Hätte man eine andere Menge Harn, z. B. 50 oder 100 CC., genommen, so würde man das verbrauchte Chamäleon auf Eisendoppelsalz reduciren und dieses Gewicht mit 0,182 multipliciren, um den Gehalt in 50 oder 100 CC. Harn zu erhalten.

Wendet man nichtamalgamirtes Zink an, so entsteht durch die reichliche Auflösung von Zink viel Schaum, von den organischen aus dem Harn mit niedergerissenen Stoffen. Das amalgamirte Zink verhindert dies fast ganz, bewirkt aber die Zersetzung etwas langsamer. Da man jedoch die Reductionsflasche nicht zu beobachten braucht, so geht dadurch keine Zeit verloren.

Die mit niedergerissenen organischen Stoffe wirken nicht augenblicklich auf das Chamäleon, sondern erst nach einiger Zeit. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass gleiche Mengen Harn, in derselben Art gefällt und ausgewaschen, gleichviel Chamäleon gebrauchten, wenn das phosphorsaure Eisenoxyd erst geglüht und dann gelöst und reducirt wurde, oder wenn es ohne Weiteres vom Filter hinweg gelöst wurde.

b. Aus der Bürette.

Man lässt eine bestimmte Menge Harn ausfliessen, z. B. 20 oder 30 CC. Man bringt ihn unter die mit empirischer Eisenoxydflüssigkeit (II, S. 83 und 87) gefüllte Bürette, lässt davon hinzuziessen, bis nach jeweiligem Schütteln ein Tropfen dieser Flüssigkeit, auf ein Filtrirpapier gebracht, ein darunter liegendes, mit Blutlaugensalzlösung befeuchtetes Papier schwach blau färbt. Jeder CC. der empirischen Eisenoxydflüssigkeit ist gleich 0,007136 Grm. Phosphorsäure. Man multiplicirt die verbrauchten CC. mit dieser Zahl und berechnet das Product auf 100 Grm. Obgleich diese Bestimmung schneller ausgeführt ist, so ist sie doch nicht so sicher auszuführen, als die erste. Man ist bei zwei hintereinander mit derselben Flüssigkeit genommenen Proben oft unsicher über Ja und Nein.

4) Kalk. Man misst 100 CC. filtrirten Harn ab, versetzt ihn mit kleesaurem Ammoniak, lässt absetzen, bringt auf ein kleines Filtrum und wäscht regelmässig aus. Den Niederschlag übergiesst man mit warmer, reiner Salpetersäure, filtrirt und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon

(I, S. 186). Die gebrauchten CC. Chamäleon reducirt man nach dem Tagesitire auf Eisensalz.

Eisensalz $\times 0,07143 =$ Kalk,

„ $\times 0,12755 =$ kohlenaurer Kalk.

Man hat also das auf Eisensalz reducirt Chamäleon mit 0,07143 zu multipliciren, um Kalk zu erhalten.

5) Schwefelsäure.

Die Maassanalyse bietet hier noch keine Vortheile dar. Man messe 100 CC. Harn ab, übersättige mit Salzsäure, fälle mit Chlorbaryum, lasse absetzen, filtrire, wasche aus, trockne, glühe und wäge den Rückstand im Platintiegel.

Schwefelsaurer Baryt $\times 0,343 =$ wasserleere Schwefelsäure.

6) Eisen.

Man dampfe 100 CC. Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme das Eisen mit Chamäleon. $\frac{1}{7}$ des Eisendoppelsalzes ist Eisen, dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt giebt Eisenoxyd.

7) Harnsäure.

Man versetze 300 CC. Harn mit 5 CC. englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon. Dieses wird auf Eisendoppelsalz reducirt und dessen Gewicht mit 0,19 multiplicirt giebt Harnsäure (I, S. 365).

8) Freie Säure.

Man messe 100 CC. Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfließen und prüfe durch Streifen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lakmuspapier, bis dieses leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen (I, S. 127).

9) Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung der zersetzenden Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon in der Kälte vollständig zersetzt werden. Nach der Methode von Schlössing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure

absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 CC. Normalsäure = 0,017 Grm. Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und die Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, um diese Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salz- oder Salpetersäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei unserer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Kali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lakmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet und das zugesetzte Kali hat ebensoviele an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlen-saures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des titrirten Kalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violetterem Lakmuspapier nach Nr. 8 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das 5fache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 CC. Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen

eines violetten Lakmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von den 10 CC. Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak.

1 CC. Normalkali = 0,017 Grm. Ammoniak.

Versuch. 100 CC. Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0,6 CC. Normalkali. Es wurden nun noch 10 CC. Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Es waren also 6,5 CC. davon gesättigt. Diese mit 0,017 multiplicirt geben 0,1105 Proc. Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3,4 CC. Normalsalpetersäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6,6 CC. Normalkali zur Berechnung = 0,1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlössing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

10) Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalkkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlen saure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure (I, S. 72) gemessen, oder in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt (II, S. 62). Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

11) Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, dann mit kohlen saurem Ammoniak versetzt und jetzt filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur scharfen Trockne verdampft und in einer Platin- oder Porzellanschale das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in destillirtem Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch $\frac{N}{10}$ Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach II, S. 60 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene köhlige Masse kann man im Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern, was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bit-tererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlen saure Ammoniak der über-

schüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

12) Harnzucker.

Man vermischt gleiche Volume Harn und dünne Kalkmilch und filtrirt. Vom Filtrat erhitzt man 20 bis 40 CC. mit einer überschüssigen Menge einer alkalischen weinsteinsäuren Kupferlösung im Wasserbade, bis sich das Kupferoxydul vollkommen abgeschieden hat. Die überstehende Flüssigkeit muss noch von Kupfersalz grün gefärbt sein. Man bringt die Flüssigkeit auf ein Filtrum und süsst rasch mit heissem Wasser aus. Den Niederschlag spritzt man mit einem kräftigen Strahl grösstentheils in eine weithalsige Flasche und wäscht das Filtrum mit Salzsäure und Wasser aus. Die übrige Menge des Kupferoxyduls bringt man ebenfalls mit Salzsäure, allenfalls unter Zusatz von etwas Kochsalz, wenn sich nicht alles lösen sollte, in Lösung und titrirt das Ganze mit Chamäleon. Ist der Niederschlag sehr bedeutend, so macht man die Lösung in einer 300 CC. Flasche, füllt bis an die Marke an, schüttelt um und nimmt 100 CC. davon heraus, die man mit viel Wasser verdünnt mit Chamäleon misst. Die 3fache Menge des verbrauchten Chamäleons gab dessen ganze Menge, welche nach dem Tagestitre auf Eisendoppelsalz reducirt wurde. Dieses mit 0,114 (I, S. 205) multiplicirt, giebt den Harnzucker, den man auf 100 CC. Harn berechnet.

13) Jod.

Wollte man aus wissenschaftlichem Interesse den aus Arzneien oder Bädern oder Einreibungen in den Harn übergegangenen Jodgehalt erfahren, so muss das Jod erst ausgeschieden werden. Am besten destillirt man den Harn mit viel Eisenchlorid und sammelt das Destillat vorsichtig auf. Das Jod ist im freien Zustande darin enthalten. Man bestimmt seine Menge chlorometrisch mit arsenigsäurem Natron, entweder indem man eine gemessene überschüssige Menge davon hinzubringt, und nach Zusatz von frischer Stärkelösung mit titrirter Jodlösung rückwärts geht (I, S. 320); oder man löst das Jod mit Jodkalium, bläuet mit wenig Stärkelösung, setzt etwas doppelt-kohlensaures Natron zu und fügt nun bis zum Verschwinden der blauen Farbe zehent-arsenigsäures Natron hinzu.

$$1 \text{ CC. } \frac{N}{10} \text{ arsenigsäures Natron } 0,012688 \text{ Grm. Jod.}$$

In gleicher letztbeschriebener Art kann man sich des zehent-unterschwefligsauren Natrons bedienen (I, S. 385).

14) Summe der fixen Bestandtheile.

100 CC. Harn werden in einer Platinschale zur Trockne gebracht und geglüht, und die Einäscherung durch hinzugeworfenes reines salpetersäures Ammoniak, bis die Masse vollkommen weiss ist, vollendet. Nach dem Erkalten der Schale unter einer Chlorcalciumglocke bestimmt man das Gewicht der Schale sammt dem Inhalt. Durch Abziehen des Gewichtes der Schale erhält man den Rückstand sogleich in Procenten.

15) Specificisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100 CC. Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, giebt das specificische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper giebt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

16) Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst. Man löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 CC., nimmt 50 oder 100 CC. heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon (I, S. 365).

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgießen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgießen lässt und bestimmt die Alkalität mit Normalsalpetersäure und Kali.

c. Kleesaurer Kalk.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Salpetersäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon (I, S. 185). Aus einem andern Theile stellt man durch Glühen kohlen-sauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlen-sauren Kalk mit Normalsalpetersäure und Kali (I, S. 77).

d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Salzes durch Reactionen erkannt hat, genügt es, die Phosphorsäure desselben zu bestimmen. Man löst in Salzsäure, setzt essigsäures Natron und Eisenchlorid (oder Eisenalaun) zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, filtrirt, süsst aus, löst in Salzsäure, reducirt mit Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, wie unter Nr. 3 dieses Kapitels.

e. Phosphorsaurer Kalk.

Man kann beide Theile bestimmen. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, verdünnt zu 300 CC. und schüttelt um. Man nimmt 150 CC. davon und bestimmt in jeder Hälfte einen Bestandtheil.

Die Phosphorsäure bestimmt man wie soeben unter d.

Den Kalk bestimmt man, indem man mit kleesaurem Ammoniak und Ammoniak versetzt, den kleesauren Kalk absetzen lässt, und mit Chamäleon die Kleesäure bestimmt (I, S. 186 und in diesem Kapitel unter Nr. 4).

f. Harnsaurer Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch eine Destillation mit Aetzkali, Auf- fangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (I, S. 349) und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salpeter- säure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Bestimmen der Harnsäure mit Chamäleon (I, S. 365 und dieses Kapitel Nr. 7).

Es mögen hier noch einige specielle Versuche und analytische Be- lege folgen.

5,85 CC. Harn mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali und Zehent-Kochsalzlösung gemessen, erforderten

- | | | | | |
|----|-----------------------|---|-------|-------------------|
| 1) | 16,3 CC. Silberlösung | = | 1,63 | Procent Kochsalz. |
| 2) | 16,25 „ „ | = | 1,625 | „ „ |
| 3) | 16,3 „ „ | = | 1,63 | „ „ |

Ein anderer Harn gebrauchte auf 5,85 CC. die folgenden Mengen Silberlösung: 1) 8,9, 2) 8,9, 3) 8,93, 4) 8,92, 5) 8,9 CC. = 0,89 Proc. Kochsalz.

10 CC. Harn a. ohne Correction mit empirischer Quecksilberlösung auf Harnstoff geprüft, erforderten

- | | | | | |
|----|---------------------------|---|------|--------------------|
| 1) | 32,6 CC Quecksilberlösung | = | 3,26 | Procent Harnstoff. |
| 2) | 32,7 „ „ | = | 3,27 | „ „ |

b. Mit Correction.

50 CC. Harn und 50 CC. Barytwasser wurden gemischt und filtrirt. Aus dem Filtrat wurden 20 CC. genommen und mit 30 CC. Silberlösung versetzt, dann mit Quecksilberoxydlösung gemessen:

- | | | | | |
|----|--------------|---|------|--------------------|
| 1) | 29,4 CC. HgO | = | 2,94 | Procent Harnstoff. |
| 2) | 29,4 „ „ | = | 2,94 | „ „ |

Ohne Correction wurde der Harnstoff als $0,32 = \frac{1}{3}$ Proc. zu hoch bestimmt.

Zwei gleiche Mengen Harn wurden mit saurem essigsäuren Natron und Eisenoxyd gefällt, beide zugleich nebeneinander mit gleichviel Wasser ausgewaschen.

Das eine Filtrum wurde mit Salzsäure ausgezogen, sogleich mit Zink reducirt und das Eisenoxydul mit Chamäleon gemessen. Es wurden 12,2 CC. Chamäleon verbraucht. Das andere Filtrum wurde gegläht, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und ebenfalls mit Chamäleon ge- messen.

Es wurden 12,2 CC. Chamäleon davon gebraucht. Es war also in beiden Fällen gleichviel Chamäleon gebraucht worden. An einem andern Tage wurde bei 50 CC. Harn von dem geglähten Filtrum 13,2 CC., von dem ungeglähten 13,3 CC. Chamäleon (Titre: 20) ver- braucht = 0,24024 Proc. Phosphorsäure.

50 CC. Harn mit essigsäurem Eisenoxyd gefällt, ausgewaschen und das reducirt phosphorsaure Eisenoxyd mit Chamäleon gemessen, dessen

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 20 CC. war, erforderten 19,6 CC. davon = 0,98 Grm. Eisensalz. Diese mit 0,182 (I, S. 218) multiplicirt geben 0,17836 Grm. Phosphorsäure in 50 CC. Harn, also 0,35672 Proc. Phosphorsäure.

18,2 CC. Harn ebenso behandelt erforderten 7,5 CC. Chamäleon = 0,375 Grm. Eisensalz = 0,375 Proc. Phosphorsäure.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure.

In Dingler's polytechnischem Journal (Bd. 148, S. 209) ist aus den Comptes rendus Monier's Methode, die oben genannten drei Säuren durch Chamäleon zu bestimmen, mitgetheilt. Ich hatte die beiden ersten Säuren in gleicher Art zu bestimmen versucht, wegen der Unsicherheit der Zahlen aber die ganze Sache reponirt. Da jetzt derselbe Gegenstand von anderer Seite in die Wissenschaft eingeführt ist, und überhaupt für diese drei Säuren auch keine andere Bestimmungsmethoden existiren, so will ich aus meinen Notizen das Bezügliche mittheilen.

Die drei genannten Säuren in stark saurer Lösung zerstören die Farbe des Chamäleons in gleicher Weise. Anfänglich verschwindet das Chamäleon äusserst schnell und es tritt eine gelbe Farbe auf, welche beweist, dass sich secundäre Zersetzungsproducte bilden, und dass nicht diese Säuren sogleich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Bei weiterem Zusatz von Chamäleon verschwindet die gelbe Farbe vollständig und die Flüssigkeit wird wasserhell, dagegen tritt die Entfärbung immer langsamer ein, so dass man gegen Ende sehr unsicher ist, ob die Farbe stehen bleibt oder nicht, weil sie überhaupt so spät verschwindet, dass sie mit der freiwilligen Entfärbung verdünnter Chamäleonlösungen fast zusammenfällt. Diese Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation hatte mich veranlasst, die Methode nicht im Abschnitt „Chamäleon“ aufzunehmen. Es kommt noch hinzu, dass wenn man die langsam sich entfärbenden Flüssigkeiten längere Zeit in der Ruhe stehen lässt, so haben sie sämmtlich die Eigenschaft erlangt, die ersten Zusätze Chamäleon wieder augenblicklich zu entfärben. Man sieht daraus, dass auch in der entfärbten Flüssigkeit fortschreitende chemische Veränderungen stattfinden.

Wenn man nun diese Zahlen, einschliesslich ihrer Unsicherheit, die aber durch den Mangel aller anderen Bestimmungsmethoden einigermaassen durchzusehen ist, erhalten hat, so giebt es zwei Methoden, sich derselben zur Erlangung des analytischen Resultates zu bedienen. Entweder man macht sich titrirte Flüssigkeiten der reinen Säuren, etwa