rothvioletten Farbe 1 g Jodkalium hinzu. Nach einstündigem Stehen titriert man mit $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlösung.

Für die Werthbestimmung von Ferrum lacticum, Ferrum oxydatum saccharatum und Ferrum sulfuricum siccum gibt derselbe Verfasser Verfahren an, die auf demselben Princip beruhen; betreffs der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Ueber die Prüfung und Darstellung von Chininum-ferro-citricum veröffentlicht Speht¹⁾ eine Abhandlung, auf die ich hier verweisen muss.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Harnuntersuchung. Ueber den Einfluss des Formaldehyds auf den Nachweis normaler und pathologischer Harnbestandtheile hat M. Jaffé²⁾ Folgendes ermittelt: Die von R. May zuerst beobachtete Reaction des Formaldehyds mit Harnstoff, bestehend in der Bildung von Diformaldehydharnstoff (mikroskopische Kugeln), lässt sich auch zum Nachweis von Harnstoff im Harn verwenden; man setzt am besten zu je 20 cc Harn 10 Tropfen Formalin und Salzsäure, wonach sich im Laufe einer halben Stunde ein reichlicher Niederschlag absetzt. Die Reaction tritt noch auf in einer Harnstofflösung von 0,25 $\frac{0}{0}$. Wie Nicolaier zuerst beobachtete, verschwinden auf Zusatz von 1—2 $\frac{0}{0}$ Formalin zum Harn Uratsedimente vollständig, was offenbar auf Bildung der in Wasser leicht löslichen Mono-Formaldehydverbindung beruht. Die Weyl'sche Reaction auf Kreatinin wird durch Formaldehyd in der Weise beeinflusst, dass die zuerst auftretende Rothfärbung schneller als sonst verblasst. Der Nachweis von Indican nach Jaffé und Obermayer wird durch Formaldehyd vereitelt, wahrscheinlich durch Einwirkung des Formaldehyds auf das intermediär entstehende Indoxyl, mit welchem Formaldehyd einen körnig-krystallinischen, gelben Niederschlag bildet. Der Nachweis von Eiweiss im Formalinharn mit Salpetersäure gelingt nicht wegen des Auftretens des Harnstoffniederschlages; die Kochprobe wird dagegen durch Formaldehyd nur wenig gestört. Für

---

¹⁾ Pharm. Centralhalle **42**, 189.

²⁾ Therapie der Gegenwart 1902.

den Nachweis von Traubenzucker durch die Trommer'sche Probe ist zu berücksichtigen, dass die Reduction des Kupferoxyds bei Anwesenheit von Formaldehyd ohne vorausgehende Lösung und erst bei starkem Kochen erfolgt. Die Farbenreactionen der Pentosen mit Orcin, respective Phloroglucin, und Salzsäure versagen bei Gegenwart geringer Mengen von Formalin. Die gepaarten Glykuronsäuren sind bei Anwesenheit von Formaldehyd sehr widerstandsfähig gegen das Erhitzen mit Säuren. Der Nachweis des Acetons wird durch Formaldehyd nicht gestört, der der Acetessigsäure mit Eisenchlorid dagegen völlig gehindert. Bilirubinhaltiger Harn gibt die Gmelin'sche Probe einige Stunden nach Zusatz von Formalin noch wie in der Norm, bei längerem Stehen mit Formalin färbt er sich allmählich von selbst grün. Die Pettenkofer'sche Reaction auf Gallensäuren tritt nicht ein bei Gegenwart von Formalin; dies beruht wahrscheinlich auf einer Einwirkung auf das intermediär entstehende Furfurol, da ein Einfluss des Formalins auf Cholalsäure oder ihre Salze nicht nachzuweisen ist.

Die Reactionen zum Nachweis der Galle im Harn von Hay und Salkowski hat V. Gennet¹⁾ mit einander verglichen: da sie beide nicht immer zusammen auftreten, sondern die eine sich findet, wenn die andere versagt, ist die Hay'sche Reaction nicht für den Nachweis der Galle geeignet, sondern für einen noch unbekannten Harnbestandtheil charakteristisch.

Zur sofortigen quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn hat J. Ruhemann²⁾ ein einfaches, auf der Bindung von Jod durch Harnsäure beruhendes Verfahren angegeben; er setzt zu bestimmten Mengen Jodlösung so lange Harn zu, bis Schwefelkohlenstoff kein Jod mehr aufnimmt. Bei der scharfen Kritik, die das Verfahren jedoch durch Berding³⁾ und Gabritschewsky⁴⁾ gefunden hat, welch Letzterer Jodsäure und Stärkelösung als Reagens auf reducirende Körper empfiehlt, sei trotz der Antikritik Ruhemann's⁵⁾ nur auf die Arbeiten verwiesen.

Die verschiedenen Verfahren zur Harnstoffbestimmung hat C. Sallerin⁶⁾ einer vergleichenden Prüfung unterzogen; auch er

---

1) Thèse de Paris 1902.

2) Berliner klin. Wochenschrift 1902, S. 27—29 und S. 55—59.

3) Ebenda S. 610.

4) Ebenda S. 498—499.

5) Ebenda S. 710.

6) Thèse de pharmacie de Lille 1902.

verwirft das Moerner-Sjoeqvist'sche Verfahren, weil es zu hohe Werthe liefert, während sowohl nach Braunstein als auch nach Salaskin-Zaleski richtige Werthe erhalten werden, ebenso nach Folin, während das Hypobromit-Verfahren, auch in Combination mit Phosphorwolframsäure zu falschen Werthen führt. C. Arnold und C. Mentzel¹⁾ finden dagegen, dass die quantitative Bestimmung des Harnstoffs nach Folin mit verdünnter Alkalilauge falsche (zu geringe) Werthe ergibt. Die nach Folin zur Zersetzung zugesetzte Natronlauge reicht einerseits nicht aus, zersetzt aber andererseits auch Harnsäure, Hippursäure und Kreatin; auch Versuche, durch Kochen mit 10 procentiger Natronlauge nur allen Harnstoff zu zersetzen, führten nicht zum Ziel.

Folin hat jedoch diese Einwendungen zurückgewiesen. Auch Referent hat mit der Folin'schen Methode gut stimmende Werthe erhalten, ausser in zuckerhaltigen Harnen, wo die Bildung von Melaninen jede Harnstoffbestimmung erschwert; doch wird hierauf noch ausführlicher zurückzukommen sein.

Für die Bestimmung des Ammoniaks im Harn empfiehlt O. Reich²⁾, bei der Vacuumdestillation zu 25 cc Harn 15 cc säurefreien, 96 procentigen Alkohols zuzusetzen, um das lästige Ueber-schäumen zu verhindern. Von den zur Austreibung meist gebrauchten Reagentien empfiehlt Reich nur Calcium- und Baryumoxyd als brauchbar, da Baryum- und Calcium-Carbonat aus einer Salmiaklösung nur $\frac{1}{5}$ des Ammoniaks bei Destillation im Vacuum austreiben, Magnesiumoxyd zwar nicht auf Harnstoff, wohl aber auf andere stickstoffhaltige Harnbestandtheile zersetzend wirken soll. In eiweisshaltigen Harnen fällt Reich das Eiweiss zuerst durch Schütteln mit 1 g gepulverter Citronensäure und 0,5 g Pikrinsäure und neutralisirt die zugesetzten Säuren dann durch 0,5 g gepulverten Barythydrats.

Kurz erwähnt werden mag ferner, dass J. Walker Hall³⁾ zur annähernden quantitativen Bestimmung der Harnpurine ein Purinometer construirt hat.

Bezüglich der Verwendbarkeit der Benzoylirung nach Schotten-Baumann zur quantitativen Bestimmung der Kohle-

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **36**, 49—52; vergl. Folin, ebenda.

2) Inaug.-Dissert. Breslau 1902; vergl. Schittenhelm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 73—80.

3) Arch. général. de méd **190**, 597.

hydrate im normalen Harn ist B. Reinbold¹⁾ zu recht ungünstigen Ergebnissen gelangt. Die verschiedenen Methoden der Benzoylirung (direct und fractionirt, respective nach Fällung der Erdphosphate mit Natronlauge, respective neutralem Bleiacetat, oder successiver Bleibehandlung [Bleizucker, Bleiessig, Ammoniak] oder Eisenchlorid + Natriumacetat) geben Producte mit verschiedenem, zwischen 50° und 120° liegendem Schmelzpunkt. Am meisten empfiehlt es sich, die Fällung der Phosphate mit Natronlauge vorzunehmen und auf 100 cc Harn 120 cc 10 procentige Natronlauge und 10 cc Benzoylchlorid anzuwenden. Bezüglich der Ausbeute ergaben quantitative Versuche, dass von dem Gesamtkohlehydratgehalt des Harns nicht immer derselbe Theil in Form von Benzoaten abscheidbar war, eben so wenig war ein constantes Verhältniss zu finden zwischen der Ausbeute an Benzoat einerseits und dem Traubenzuckervergleichswerth andererseits der im Harn enthaltenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren reducirenden, respective Furfurol bildenden Substanzen. Auch nach Zusatz von Traubenzucker zum Harn wurde keine dementsprechende Vergrößerung der Ausbeute an Benzoat erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Harn verfährt H. Leo²⁾ folgendermaassen: Der Harn wird eingedampft, der Rückstand mit 96 procentigem Alkohol extrahirt, der Extract mit dem gleichen Volumen Aether versetzt, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird mit Quecksilbernitrat und dann bis zur dauernden Braun-Gelbfärbung des Niederschlags mit Natriumbicarbonat versetzt, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Aether versetzt. Das neuerdings erhaltene Filtrat wird nach dem Eindampfen mit Wasser aufgenommen, bei 120° im Trockenschrank eingeeengt und nunmehr nach Zufügung von trockenem Sand bei 180° unter stark vermindertem Druck 1½ Stunden lang destillirt, der Rückstand nach Zufügung von etwas Wasser nochmals bei 120° und gewöhnlichem Druck übergetrieben. Im Destillat wird entweder nach v. Törring-Partheil das Glycerin mit schwefliger Säure in Oxalsäure übergeführt und mit Permanganat titirt oder nach Grünhut³⁾ als Acroletin

---

1) Pflüger's Archiv **91**, 35.

2) Pflüger's Archiv **93**, 269.

3) Diese Zeitschrift **38**, 41.

qualitativ identificirt. Negativer Ausfall schliesst das Vorhandensein von Glycerin nicht aus, da die Methode mit Verlusten verbunden ist.

Zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung hat E. Ritter¹⁾ folgendes Verfahren ausgearbeitet: Man löst 50 g des Fettes in Aether, fügt eine warme Lösung von 8 g Natrium in 160 cc 99 procentigen Alkohols hinzu, verjagt den Alkohol, setzt dann zur Erzielung von Porosität 75 g Kochsalz und dann die zur fast völligen Lösung ausreichende Menge Wasser hinzu. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand pulverisirt und 9 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Aether extrahirt. Der Rückstand dieses Extractes wird in wenig warmem Alkohol gelöst, daraus das Cholesterin mit Wasser (etwa $\frac{3}{4}$ l) ausgefällt, dann getrocknet und gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungs- und Jod-Zahl kann die Reinheit des Productes controlirt werden. Das Verfahren liefert, wie Ritter durch umfangreiche Versuche zeigt, um $\frac{1}{3}$ höhere Ausbeuten als das beste der bisherigen Verfahren.

Für die quantitative Bestimmung der aus Eiweiss darstellbaren Aminosäuren liegen zwei wichtigere Arbeiten vor: Einerseits zeigt E. Fischer²⁾, dass sich zur quantitativen Bestimmung des Glykocolls sehr gut die Darstellung des krystallinischen salzsauren Aethylesters eignet, andererseits machen E. Schulze und E. Winterstein³⁾ darauf aufmerksam, dass sich Phenylalanin dadurch von anderen Monaminsäuren trennen lässt, dass es auch in verdünnter Lösung (bis zu einem Gehalt von 0,125 %) durch Phosphorwolframsäure gefällt wird.

Bestimmung der Stärke bei Gegenwart von Pentosanen. Da die meisten Stärkesorten Pentosane enthalten, die bei der Inversion die reducirenden Pentosen liefern, so ist es, worauf St. Weiser und A. Zaitschek⁴⁾ aufmerksam machen, falsch, das Reductionsvermögen invertirter Stärkelösungen nur auf Dextrose zu beziehen und darauf eine Stärkebestimmung aufzubauen. Nun lassen sich die Pentosen nach dem Tollens'schen Furfurolphloroglucidverfahren berechnen, während die aus Dextrose stammende Furfurolmenge ($0,36\%$ Furfurol = $0,65\%$ Pentose) meist vernachlässigt werden kann. Andererseits verhält sich das aus Futtermitteln erhaltene Pentosengemenge von Arabinose und

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **34**, 430.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **35**, 229.

3) Ebenda **35**, 210.

4) Pflüger's Archiv **93**, 98.