im Interesse der Sache eine möglichst einfache, alle unnöthige Verwicklung vermeidende klare Darstellung sehr zu wünschen ist, wird Jeder zugeben.

Freiburg, den 7. November 1846.

XI. *Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure; von W. Heintz ¹⁾*.

Meine Versuche über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs ²⁾, aus welchen hervorgeht, daß die früher dazu angewendete Methode zu durchaus unrichtigen Resultaten führen mußte, veranlaßten mich, theils eben weil ich dieses fand, theils aber auch in Folge dessen, daß ein glücklicher Erfolg meine Bemühungen, eine bessere Methode aufzufinden, gekrönt hat, auch die Methode, welche zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure angewendet wird, einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Was die quantitative Bestimmung des Harnstoffs betrifft, so konnte ich in meinem Aufsatz keinen früher von Anderen angestellten Versuch anführen, wodurch entweder die vollkommene Genauigkeit der älteren Methode oder doch die Fehlergränze, welcher sie ausgesetzt ist, nachgewiesen würde. Viel anders ist es nicht mit der quantitativen Bestimmung der Harnsäure. Es ist mir nur ein einziger Versuch bekannt geworden, der angestellt worden ist, um die Güte dieser Methode zu prüfen. Dieser Versuch ist von Lehmann ausgeführt worden, und findet sich in seinem Aufsätze über den menschlichen Harn ³⁾ angeführt. Er löste

1) Dieser Aufsatz, so wie die folgende Notiz, findet sich schon in Müller's Archiv, 1846, S. 383 und 399. Da jedoch diese Zeitschrift nicht allgemein in die Hände der Chemiker kommt, so hat der Hr. Herausgeber dieser Annalen mir meine Bitte gewährt, dieselben auch hier zu veröffentlichen. W. H.

2) Diese Annalen, Bd. 66, S. 114 und Bd. 68, S. 393.

3) Journ. für pract. Chemie, Bd. 25, S. 14.

nämlich eine gewogene Menge reiner Harnsäure in Kalilauge auf, schlug aus dieser Lösung die Harnsäure mittelst Essigsäure nieder, filtrirte und wusch den Niederschlag aus, trocknete und wog ihn. Er erhielt so von 2,356 Grm. Harnsäure 2,353 Grm. wieder.

Nach diesem Versuche war zu hoffen, daß diese Methode der Bestimmung der Harnsäure vollkommen ausreichend seyn würde. Da aber aus Liebig's Arbeit über die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere ¹⁾ hervorgeht, daß nicht Kalihydrat das Lösungsmittel der Harnsäure im Harn ist, sondern daß dem phosphorsauren Natron diese Wirkung zugeschrieben werden muß, Lehmann aber, wie eben erwähnt, nicht dieses letztere, sondern eben Kalihydrat zur Auflösung seiner Harnsäure benutzt hat, so schien es mir nicht überflüssig, durch Versuche die Genauigkeit jener Methode zu prüfen.

Wenn auch diese Versuche wenig Neues ergeben haben, so glaube ich doch, daß es nicht überflüssig seyn wird, dieselben der Oeffentlichkeit zu übergeben, da sie eben die vollkommene Anwendbarkeit dieser Methode darthun, und einigermassen die Fehlergränze bestimmen, der sie ausgesetzt ist.

Zunächst kam es darauf an, den Fehler zu bestimmen, welcher durch die Auflöslichkeit der Harnsäure in Wasser oder in der Flüssigkeit, woraus sie quantitativ abgeschieden werden soll, bedingt ist. Zu diesem Ende löste ich verschiedene, bei 110° bis 120° C. getrocknete und gewogene Mengen Harnsäure, deren Reinheit durch die Elementaranalyse bewiesen worden war ²⁾, in einer verdünnt-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 161.

2) Die Resultate der Analysen waren:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,72	35,57	35,61
Wasserstoff	2,46	2,47	2,37
Stickstoff	—	—	33,57
Sauerstoff	—	—	28,45
			<hr/> 100.

ten Auflösung von phosphorsaurem Natron auf, und zwar etwa in so viel dieser Lösung, als man gewöhnlich Harn zur Bestimmung der Harnsäure anwendet, und schlug sie aus derselben mittelst etwas Salzsäure nieder. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden auf ein gewogenes Filtrum gebracht, mit Wasser ausgewaschen und gewogen.

Auf diese Weise erhielt ich von 0,1485 Grm. Harnsäure, die etwa in 65 Grm. der phosphorsauren Natronlösung aufgelöst worden waren, 0,1425 Grm. Harnsäure wieder. Es waren also 0,006 Grm. verloren gegangen. Wenn man annimmt, die 65 Grm. Flüssigkeit wären Harn gewesen, so würden also 0,09 p. M. Harnsäure mehr in dem Harn gewesen seyn, als gefunden worden ist, und wenn man ferner den Gehalt des Harns an festen Bestandtheilen zu 30 p. M. ¹⁾ annimmt, so wäre der Verlust auf diese berechnet gleich 0,30 Proc.

Bei einem zweiten, auf dieselbe Weise angestellten Versuche erhielt ich von 0,3028 Grm. Harnsäure, die in 80 Grm. verdünnter Lösung von phosphorsaurem Natron aufgelöst worden waren, 0,2966 Grm. Harnsäure wieder. Die Differenz ist 0,0062 Grm., und der Verlust beträgt also 0,08 p. M. der angewendeten künstlichen Harnflüssigkeit, oder bei 30 p. M. fester Harnbestandtheile würde er 0,26 Proc. von diesen betragen.

Endlich bei dem dritten Versuche, bei welchem 0,2775 Grm. Harnsäure in 64 Grm. der verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natron aufgelöst wurden, konnten 0,2717 Grm. Harnsäure wieder gewonnen werden. Der Verlust betrug hier 0,0058 Grm. oder 0,09 p. M. der künstlichen Harnflüssigkeit oder bei 30 p. M. fester Harnbestandtheile 0,30 Proc. derselben.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dafs ein geringer Verlust bei Bestimmung der Harnsäure im Harn nach dieser Methode nicht zu vermeiden ist, dafs derselbe aber so gering ist, dafs er die bei chemischen Untersuchungen

1) Diefs mag etwa der mittlere Gehalt des Harns an festen Bestandtheilen seyn.

gewöhnlich gestattete Fehlergränze lange noch nicht erreicht. Es ist also die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser nicht von so bedeutendem Einflufs, daß dadurch diese Methode der quantitativen Bestimmung der Harnsäure ungenau würde. Es kommt aber jetzt darauf an, nachzuweisen, wie weit die färbenden Stoffe, welche mit der durch Säuren aus dem Harn niedergeschlagenen Harnsäure niederzufallen pflegen, das Gewicht derselben vermehren können.

Zu dem Ende wurde eine gewogene Menge Harnsäure mit wenig einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron erhitzt. Es verwandelte sich dieselbe dadurch in harnsaures Natron, das sich jedoch in der anwesenden Menge Wasser nicht auflösen vermochte. Hierzu wurde eine gewisse Menge eines Harns gesetzt, aus dem die Harnsäure durch Salzsäure, mit der er 24 Stunden gestanden hatte, vorher abgeschieden worden war. Um dadurch die Harnsäure wieder vollständig frei zu machen, wurde dieser Harn erst gekocht und im kochendheissen Zustande zu der Lösung von phosphorsaurem Natron gesetzt.

Zuerst unterwarf ich 0,1832 Grm. Harnsäure diesem Versuche. Die Menge der Flüssigkeit, aus der sie sich abscheiden mußte, betrug etwa 98 Grm. Die so wieder erhaltene Harnsäure war schwach graubraun gefärbt, und ihr Gewicht betrug 0,1917 Grm. Wäre sie nicht gefärbt gewesen, und ihr Gewicht nicht durch jenen tingirenden Stoff vermehrt worden, so müßte man nur sehr wenig weniger an Harnsäure wiederbekommen haben, als zu dem Versuche angewendet wurde, nämlich so viel weniger, als sich in dem Waschwasser auflösen konnte; der zugesetzte, sauer gemachte Harn selbst dagegen, der als eine gesättigte Auflösung von Harnsäure in Wasser betrachtet werden kann, kann nicht zu einem Fehler durch Verhinderung der vollkommenen Fällung der Harnsäure Anlaß geben. Bei dem obigen Versuche erhielt ich 0,0085 Grm. mehr Harnsäure wieder, als zu demselben angewendet worden war. Rechnet man noch 0,0015 Grm. als durch das Waschwasser ge-

löste Harnsäure hinzu, so würde der mit der Harnsäure niedergefallene Harnfarbstoff 0,010 Grm. oder 0,1 p. M. der angewendeten Harnflüssigkeit, oder bei 30 Proc. fester Harnbestandtheile 0,34 Proc. dieser betragen.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich bei Anwendung von 0,217 Grm. Harnsäure, und von 79 Grm. mit Salzsäure von der Harnsäure befreiten Harns 0,2221 Grm. gefärbter Harnsäure wieder. Es ergiebt dies einen Ueberschuß von 0,0051 Grm., oder von 0,06 p. M. der künstlichen Harnflüssigkeit, oder 0,22 Proc. der festen Harnbestandtheile, wenn der Gehalt des Harns an demselben zu 30 p. M. angenommen wird.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Menge des Farbstoffs, welcher sich mit der Harnsäure gemengt niederschlägt, wenn sie mit Salzsäure aus dem Harn gefällt wird, nur etwa so viel beträgt, daß der dadurch veranlafte Fehler den durch die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser bedingten, nach der entgegengesetzten Richtung liegenden, compensirt. Ich fand, daß im Mittel von drei Versuchen der Verlust, welcher durch jene Eigenschaft der Harnsäure bedingt ist, 0,09 p. M. der angewendeten Harnflüssigkeit beträgt. Im Mittel von zwei Versuchen war dagegen der Ueberschuß, welcher durch die Mitfällung des Farbstoffs mit der Harnsäure bedingt wurde, 0,08 p. M.

Diese Uebereinstimmung ist natürlich zufällig. Allein so viel geht aus den Versuchen mit Sicherheit hervor, daß die Verunreinigung der Harnsäure durch den mit niedergeschlagenen Farbstoff nicht einen so großen Fehler bei der Bestimmung der Harnsäure veranlafst, daß die dabei angewendete Methode dadurch unbrauchbar gemacht würde. Im Gegentheil dient diese Fehlerquelle nur dazu, eine andere, nämlich die durch die nicht vollständige Löslichkeit der Harnsäure bedingte, mehr oder weniger zu compensiren.

Wenn nun durch die angeführten Versuche die Brauchbarkeit dieser Methode, die Harnsäure quantitativ zu bestimmen, erwiesen ist, so kam es mir nun darauf an, zu prüfen, wie gewisse anomale Bestandtheile des Harns vielleicht auf die Güte dieser Methode von Einfluß seyn könnten.

Zucker im Harn.

Es scheint zwar fast überflüssig zu prüfen, ob vielleicht der Traubenzucker im diabetischen Harn veranlassen möchte, daß die Harnsäure aus diesem sich nicht eben so vollständig abscheidet, als aus zuckerfreiem Harn. Allein, wenn ich es auch als sehr unwahrscheinlich anerkennen muß, daß ein solcher Einfluß des Zuckers statthaben möchte, so kann ich es doch nicht als so sicher betrachten, daß es nicht werth wäre, darüber einige Versuche anzustellen. Zugleich aber hoffte ich, daß die im Verfolg beschriebenen Experimente wenigstens in dem Falle, wenn der Traubenzucker in der That auf die Bestimmung der Harnsäure keinen Einfluß haben sollte, nachweisen würden, daß die Gewichtsmengen Harnsäure, welche aus verschiedenen Quantitäten desselben Harns nach der oben beschriebenen Methode erhalten würden, im Verhältniß der Gewichte dieser stehen.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt.

Es wurden zwei vollkommen gleiche Portionen ein und desselben filtrirten Harns abgewogen, die eine mit zwei bis drei Grammen Traubenzucker, der vorher in wenig Wasser gelöst und filtrirt worden war, versetzt, und dann beide mit Salzsäure stark sauer gemacht. Nachdem beide Flüssigkeiten 24 Stunden lang gestanden hatten, wurden sie durch gewogene Filtra von der niedergeschlagenen Harnsäure abgesondert, welche letztere ausgewaschen, getrocknet und gewogen wurde.

Auf diese Weise erhielt ich in einem Falle aus 79,77 Grm. Harn, die mit Zucker versetzt worden waren, 0,0615 Grm. oder 0,77 p. M., aus eben so viel desselben, nicht mit Zucker versetzten Harns dagegen durch Zusatz von Salzsäure 0,0635 Grm. oder 0,79 p. M. Harnsäure.

In einem zweiten Versuche gaben 91,18 Grm. eines andern mit Zucker versetzten Harns 0,1039 Grm. oder 1,140 p. M. Harnsäure, und eine gleiche Menge desselben Harns, dem kein Zucker beigefügt worden war, 0,1045 Grm. oder 1,146 p. M.

Diese Versuche beweisen nicht allein, daß die Gegen-

wart des Zuckers im Harn die Abscheidung der Harnsäure nicht im Geringsten behindert, sondern auch, daß die zur quantitativen Bestimmung desselben bisher benutzte Methode bei Anwendung ein und desselben Harns stets dieselben Resultate giebt. Die Differenzen, welche bei obigen Versuchen erhalten wurden, betrugen nur 0,02 und 0,007 p. M., Differenzen, die gewiß als unvermeidliche Versuchsfehler betrachtet werden können. Ich weiß jedoch nicht zu entscheiden, ob es Zufall sey oder nicht, daß in beiden Fällen die Menge der Harnsäure, welche aus zuckerfreiem Harn erhalten wurde, ein Minimum größer war, als die aus mit Zucker versetztem erhaltene. Wollte man dies nicht für einen Zufall halten, so könnte man diese Differenzen auch dadurch erklären, daß man dem Harn, der weniger Harnsäure gegeben hatte, noch etwas Wasser mittelst der zugesetzten Zuckerlösung beigemischt hatte. Dieses Wasser mußte nothwendig eine gewisse Menge Harnsäure aufgelöst erhalten, und daher fiel die auf dem Filtrum gesammelte Menge derselben um eben so viel zu gering aus.

Eiweiß im Harn.

Bei der Gegenwart von Eiweiß im Harn ist es schwerlich zulässig, die Harnsäure durch Salzsäure niederzuschlagen, da diese Säure, wenn sie in einer gewissen Menge hinzugefügt wird, die Fällung von etwas Eiweiß bedingen könnte. Ich wendete daher zur Fällung der Harnsäure bei den Versuchen, welche ich mit Eiweißlösung angestellt habe, nicht diese Säure, sondern Essigsäure an, die bekanntlich weder in geringer, noch in großer Menge der Lösung des Eiweiß zugesetzt, die Fällung desselben veranlaßt, die dagegen sogar das Coaguliren desselben beim Kochen verhindert.

Bei den Versuchen verfuhr ich fast auf dieselbe Weise, wie bei denen, durch welche ich den Fehler zu bestimmen suchte, welcher durch den mit der Harnsäure niederfallenden und sie färbenden Stoff bedingt seyn möchte, nur substituirte ich dem Harn eine verdünnte und filtrirte Eiweiß-

lö-

lösung und digerirte die Mischung bei 50° C., um die Zersetzung alles harnsauren Salzes zu veranlassen, und doch die vielleicht noch mögliche Coagulation des Eiweißes zu vermeiden.

So erhielt ich von 0,2753 Grm. Harnsäure, die mit einer concentrirten Lösung von harnsaurem Natron gekocht und mit einer essigsauren Auflösung von Eiweiß aus Blutserum gefällt worden waren, 0,272 Grm. Harnsäure wieder. Der Verlust betrug also 0,0033 Grm., oder, da die Harnsäure aus 66 Grm. Flüssigkeit abgeschieden war, 0,05 p. M. der angewendeten künstlichen Harnflüssigkeit, oder, wenn man 30 p. M. an festen Bestandtheilen im Harn annimmt, 0,17 Proc. derselben.

Bei einem zweiten Versuche wurden von 0,1947 Grm. Harnsäure 0,1887 Grm. wieder gewonnen. Die Menge der Flüssigkeit, welche bei dem Versuche angewendet wurde, betrug etwa 78 Grm. Der Verlust belief sich also auf 0,006 Grm. oder 0,08 p. M. der Flüssigkeit, oder 0,26 Proc. der festen Bestandtheile, wenn man annimmt, daß die künstliche Harnflüssigkeit 30 p. M. fester Bestandtheile enthalten habe.

Ein dritter Versuch endlich lieferte sehr ähnliche Resultate. Von 0,247 Grm. Harnsäure wurden aus 95 Grm. Flüssigkeit 0,2385 Grm. wieder gewonnen. Die Differenz beträgt 0,0085 Grm. Der Verlust beläuft sich also auf 0,09 p. M. der Flüssigkeit oder 0,3 Proc. der festen Bestandtheile, wenn der Gehalt jener an diesen zu 30 Proc. angenommen wird.

Bei einem vierten Versuche endlich erhielt ich von 0,1702 Grm. Harnsäure 0,1672 Grm. wieder. Da die Menge der Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurde, 65 Grm. betrug, so war der Verlust gleich 0,05 p. M. der künstlichen Harnflüssigkeit oder gleich 0,15 Proc. der darin angenommenen 30 p. M. fester Bestandtheile.

Aus den angeführten Versuchen geht deutlich hervor, daß die Anwesenheit des Eiweißes in einem Harn der quantitativen Bestimmung der Harnsäure, wenn man sich zur

Fällung derselben der Essigsäure bedient, nicht hinderlich ist. Die Differenzen, welche ich bei den angeführten Versuchen fand, waren dieselben, wie die, welche bei der Bestimmung der Harnsäure in eiweißfreiem Harn vorkommen können.

Sämmtliche Blutbestandtheile im Harn.

Wenn Blut im Harn enthalten ist, so muß man die Harnsäure wegen Anwesenheit des Eiweißes natürlich durch Essigsäure niederschlagen. Ich habe in zwei Versuchen diese Säure, in einem dritten Versuche die gewöhnliche Phosphorsäure, die bekanntlich die Eigenschaft mit der Essigsäure theilt, das Eiweiß weder, wenn sie in geringer, noch in großer Menge hinzugesetzt wird, zu coaguliren, zur Fällung derselben angewendet.

Die Methode, welche ich benutzte, um zu prüfen, ob die löslichen Bestandtheile des Blutes die Menge der durch diese Säuren abgeschiedenen Harnsäure verändern könnten, war dieselbe, welche ich auch bei bloßer Gegenwart von Salzsäure benutzte. Der reinen Eiweißlösung wurde aber die schön rothe Flüssigkeit substituiert, die durch Ausziehen des Blutkuchens mit kaltem Wasser und Filtriren erhalten wird.

Von 0,211 Grm. Harnsäure erhielt ich bei dem ersten Versuche, bei welchem Essigsäure zur Fällung desselben angewendet worden war, 0,2107 Grm. wieder. Der Verlust betrug hier nur 0,0003 Grm., war also wesentlich geringer, als wenn keine Blutbestandtheile vorhanden gewesen wären. Diefes hatte jedoch seinen Grund nicht etwa darin, daß die Harnsäure in jenem Falle vollständiger gefällt wurde, als in diesem, sondern vielmehr darin, daß etwas von dem Blutfarbstoff mit niedergeschlagen worden war; denn die Harnsäure war braun gefärbt.

Zu einem zweiten Versuche wurden 0,2513 Grm. Harnsäure verwendet. Als fällende Säure wurde gleichfalls Essigsäure benutzt. Der Niederschlag betrug 0,2557 Grm., also 0,0044 Grm. mehr, als zum Versuch angewendet worden

war. Die Harnsäure war sehr dunkelbraun gefärbt. Die Menge der zu dem Versuch angewendeten künstlichen Harnflüssigkeit betrug etwa 87 Grm. Der Ueberschuß beläuft sich also auf 0,05 p. M. der angewendeten Harnflüssigkeit, oder auf 0,17 Proc. der festen Harnbestandtheile, wenn dieselben zu 30 p. M. angenommen werden.

Bei einem dritten Versuche, bei welchem übrigens die Abscheidung der Harnsäure durch Phosphorsäure bewirkt wurde, erhielt ich von 0,1938 Grm. derselben 0,191 Grm. wieder. Die wieder gewonnene Säure war kaum gefärbt. Darum war auch hier kein Ueberschuß an Harnsäure auf dem Filtrum gesammelt worden, sondern es hatte ein geringer Verlust stattgefunden. Dieser betrug 0,0028 Grm. oder auf 73 Grm. der angewendeten Harnflüssigkeit berechnet 0,04 p. M., und bei 30 p. M. der darin enthalten angenommenen festen Harnbestandtheile 0,13 Proc.

Diese drei Versuche differiren um etwas mehr, als die früheren. Der Grund dafür liegt, wie aus der Färbung der Harnsäure, welche bei den verschiedenen Versuchen erhalten wurde, deutlich und klar hervorgeht, in einer grösseren oder geringeren Fällung von Bestandtheilen des Bluts und namentlich seines Farbstoffs. Die Auflösung des Blutroths in Wasser hat bekanntlich eine sehr schön rothe Farbe, die bei Zusatz einer gewissen Menge von Essigsäure oder Phosphorsäure nur etwas dunkler wird, aber nicht in eine andere Farbennüance übergeht, obgleich die Flüssigkeit schon sehr stark sauer seyn kann. Setzt man aber derselben noch mehr Säure hinzu, so wird sie braun und etwas opalisirend. Namentlich durch das letztere wird erwiesen, daß nun in der That etwas des Farbstoffs niedergeschlagen worden ist. Es muß also durch einen zu grossen Ueberschuß an Säure das Gewicht der wieder gewonnenen Menge Harnsäure vermehrt werden, und kann so hoch ausfallen, daß diese mehr wiegt, als die angewendete Menge derselben.

Bei dem oben zuerst angeführten Versuche war die Flüssigkeit durch den Zusatz der Essigsäure etwas bräunlich geworden, bei dem zweiten dagegen wurde sie ganz

dunkelbraun und opalisirend, bei dem dritten endlich behielt sie noch ganz die schöne rothe Farbe bei Zusatz der Phosphorsäure, wurde nur dunkler.

Bei dem ersten Versuch erhielt ich genau die angewendete Menge Harnsäure wieder, der zweite lieferte dagegen einen kleinen Ueberschufs, während bei dem dritten nur wenig mehr Harnsäure wieder gewonnen wurde, als ohne Anwesenheit der Blutbestandtheile hätte wieder erhalten werden müssen.

Man sieht, dafs je mehr die Farbe der Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure verändert wurde, auch um so mehr des Harnstoffs niederfiel. Da nun ferner der Grad der Farbenveränderung von der Menge der Säure abhängt, welche zur Fällung der Harnsäure angewendet wird, so ist klar, dafs man, um die Mitfällung des Blutfarbstoffs mit der Harnsäure möglichst zu vermeiden, die Säure in möglichst geringem Ueberschufs hinzufügen mufs. Man mufs also zu der Flüssigkeit von der Essigsäure oder Phosphorsäure zwar so viel, dafs sie stark sauer reagirt, aber dennoch nicht einen zu starken Ueberschufs davon hinzufügen.

Es geht daher aus den angeführten Versuchen hervor, dafs wenn auch die Resultate derselben nicht so genau übereinstimmen, wie diess bei den früheren der Fall ist, dennoch der Fehler, welcher durch die Anwesenheit sämtlicher auflöslicher Blutbestandtheile bei der quantitativen Bestimmung der Harnsäure bedingt ist, noch nicht die Gröfse erreicht, welche bei genauen chemischen Versuchen gestattet ist. Namentlich dann, wenn man einen zu grofsen Ueberschufs der zur Fällung benutzten Säure vermeidet, kann man sicher seyn, dafs die Menge des gefällten Farbstoffs die der in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Harnsäure nicht übersteigt, dafs also mit anderen Worten jener Fehler diesen mehr oder weniger compensirt, aber nie einen Fehler im entgegengesetzten Sinne zu Wege bringt.

Galle im Harn.

Da es noch zweifelhaft ist, welche Bestandtheile der Galle eigentlich in den Harn übergehen können, ob es namentlich die eigentlichen wesentlichen Gallenbestandtheile, also Bilin oder das von Platner entdeckte Natronsalz der Gallensäure vermögen, so läßt sich hier schwer ein Versuch anstellen, durch den mit Sicherheit entschieden werden könnte, ob die Bestimmung der Harnsäure nach der angeführten Methode auch in gallehaltigem Harn nicht zu grofse Fehler veranlafste. Das Einzige, was zu thun übrig blieb, war, zu untersuchen, ob die Gallenflüssigkeit im Ganzen einen Einfluß auf die Genauigkeit jener Methode ausüben kann. Allein weder Lehmann, noch ich, konnte jemals andere Gallenbestandtheile im Harn auffinden, als Gallenbraun, indem namentlich es uns niemals gelang, mittelst der neulich von Pettenkofer ¹⁾ angegebenen Methode zur Auffindung der Galle die Anwesenheit anderer Bestandtheile derselben im icterischen Harn nachzuweisen. Es würde daher aus diesem Versuch wohl für den Fall, wenn die Gegenwart keines der Bestandtheile der Galle in Methode der Bestimmung der Harnsäure einen Fehler einführt, die Brauchbarkeit derselben auch für den icterischen Harn erwiesen werden können; umgekehrt aber würde man nicht schließeln dürfen, dafs, wenn man aus einer, sämtliche Gallenbestandtheile enthaltenden Flüssigkeit nach jener Methode eine bedeutend von der verschiedene Menge Harnsäure wieder erhielt, welche man hineingebracht hatte, die Unbrauchbarkeit derselben für icterischen Harn bewiesen wäre.

Meine Versuche mit Galle geben nun in der That eine viel gröfsere Differenz der angewendeten und wieder abgeschiedenen Harnsäure, als bei den oben angeführten Versuchen; eine so grofse, dafs dadurch die Unbrauchbarkeit dieser Methode für die quantitative Bestimmung derselben im icterischen Harn zwar nicht erwiesen, aber doch auch

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 52, S. 90.

umgekehrt ihre vollkommene Genauigkeit nicht festgestellt wird. Es ist auch nicht zu hoffen, daß diese Frage so bald erledigt werden wird, da wir in der Kenntniß der Galle noch zu weit zurück sind, um mit Sicherheit die einzelnen Bestandtheile derselben im Harn auffinden zu können. Es wird sich also, wenn man auch wüßte, welcher Bestandtheil der Galle es ist, der jene Differenzen bei der Harnsäurebestimmung veranlaßt, auf keine Weise bis jetzt nachweisen lassen, ob dieser Stoff im galligen Harn wirklich vorhanden ist oder nicht.

Die Versuche stellte ich eben so an, wie ich sie bei Gegenwart von Eiweiß oder Blutbestandtheilen ausgeführt habe. Der Lösung des Eiweißes substituirte ich nur eine Lösung von Galle, die durch etwas Essigsäure von dem Schleim befreit worden war. Zur Fällung der Harnsäure wendete ich bei den zwei ersten unten angeführten Versuchen nur Essigsäure an. Da aber die Resultate derselben nicht meinen Erwartungen entsprachen, so substituirte ich dieser Säure bei den beiden letzten die Salzsäure.

So erhielt ich von 0,2185 Grm. Harnsäure nur 0,2039 Grm. wieder. Der Verlust beträgt also 0,0146 Grm., was auf 67 Grm. der angewendeten Flüssigkeit, aus welcher die Säure abgeschieden worden war, 0,22 p. M. beträgt, und bei der Annahme, daß 30 p. M. fester Bestandtheile im Harn enthalten wären, 0,73 Proc. derselben betragen würde.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich von 0,1837 Grm. Harnsäure nur 0,1663 Grm. wieder. Die Differenz beträgt 0,0174 Grm., oder, da die Menge der Flüssigkeit, aus der sie ausgeschieden worden war, 69 Grm. betrug, 0,25 p. M. dieser Flüssigkeit, oder auf 30 p. M. fester Harnbestandtheile berechnet, 0,84 Proc.

Von 0,1722 Grm. Harnsäure wurden bei einem dritten Versuche, trotz dem, daß dieselbe durch Salzsäure und nicht durch Essigsäure gefällt worden war, doch nur 0,1563, Grm. wieder gewonnen. Die Differenz beträgt 0,0159 Grm., die Flüssigkeit, aus der die Harnsäure abgeschieden war, wog 66 Grm. Der Verlust betrug also 0,24 p. M. dersel-

ben, oder 0,80 Proc. des festen Harnrückstandes, wenn der Gehalt des Harns an demselben zu 30 p. M. angenommen wird.

Bei dem letzten Versuche endlich erhielt ich von 0,1923 Grm. nur 0,1813 Grm. Harnsäure wieder. Die Differenz ist 0,011 Grm., oder auf 61 Grm. künstlicher Harnflüssigkeit berechnet, 0,18 p. M. Diefs würde bei einem Gehalt derselben an festen Bestandtheilen von 30 p. M. 0,6 Proc. derselben betragen.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs die Differenzen, welche durch die Anwesenheit der Galle im Harn veranlaßt werden, bedeutend höher ausfallen, als in allen früher angeführten Fällen. Ob aber der Fehler bei Untersuchung von icterischem Harn jemals so hoch ausfallen kann, wie er in den eben angeführten Versuchen sich zeigt, darüber kann ich bis jetzt noch nicht entscheiden, da es ungewiß bleibt, ob der Stoff, welcher die vollständige Fällung der Harnsäure verhindert, wirklich im Harn vorkommen kann. Wahrscheinlich ist es jedoch nicht, dafs der Fehler wirklich diese Höhe erreichen könne, schon deswegen, weil im Harn doch immer nur unbedeutende Mengen Galle enthalten seyn können. Die Fehlergränze, welcher man nach meinen Versuchen ausgesetzt ist, wenn man icterischen Harn nach der angeführten Methode auf seinen Gehalt an Harnsäure untersucht, beträgt also höchstens 0,25 p. M. des angewendeten Harns.

Die Resultate, welche sich aus dieser Arbeit ergeben, sind folgende:

1) Sowohl im normalen Harn, als bei Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweifs, sämtlichen löslichen Blutbestandtheilen im Harn kann die Menge der Harnsäure einfach dadurch bestimmt werden, dafs man sie durch eine Säure niederschlägt.

2) Als Fällungsmittel erfüllt Salzsäure vollkommen ihren Zweck, wenn nicht Eiweifs in der Flüssigkeit zugegen ist. Bei Anwesenheit desselben ist die Essigsäure oder die gewöhnliche Phosphorsäure am brauchbarsten.

3) Der Verlust, welcher durch die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser bedingt ist, beläuft sich auf 0,09 p. M. der angewendeten Harnflüssigkeit, und dieser Verlust wird bei Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweiß, löslichen Blutbestandtheilen nicht vergrößert. Wohl aber wird derselbe in allen diesen Fällen theilweise compensirt durch den Gewichtszuwachs, welchen die Harnsäure durch den mit niederfallenden, sie färbenden Stoff erfährt.

4) Die Gegenwart von Galle im Harn dagegen kann möglicherweise einen größeren Verlust bei der Harnsäurebestimmung veranlassen. Doch wird derselbe gewiss nie mehr als 0,25 p. M. der angewendeten Harnflüssigkeit betragen.

XII. *Notiz über die Salpetersäure als Reagens auf Gallenbraun; von W. Heintz.*

Es ist bekannt, daß die Salpetersäure ein viel gebrauchtes Reagens ist, um die Gegenwart der Galle in irgend einer Flüssigkeit nachzuweisen. Man giebt an, daß solche Flüssigkeiten dadurch zunächst grün, dann blau, violett, roth und endlich gelb gefärbt werden, und es ist dies in den meisten Fällen ganz richtig. Allein nicht in *allen* Fällen bewirkt die Salpetersäure bei Gegenwart von Gallenbestandtheilen jene Farbenveränderung. Zunächst muß berücksichtigt werden, daß jene Reaction nicht durch die eigentlich wesentlichen Bestandtheile der Galle veranlaßt wird, sondern durch das Gallenbraun, welches Simon Biliphäin ¹⁾, Berzelius dagegen Cholepyrrhin ²⁾ nennt. Wenn man also durch Salpetersäure keine Farbenveränderung hervorbringen kann, so ist, streng genommen, dadurch nur die

1) Simon's Handbuch der angewandten medicinischen Chemie, Bd. I, S. 337.

2) Berzelius, Jahresbericht, No. 22, S. 562.