wahrscheinlich, daß für diesen Körper die große Zahl der Kohlenstoffatome die Analogien mit den wahren Alkoholen maskirt.

Die Einwirkung auf das polarisirte Licht, welche das Menthol und in noch höherem Grade der Essigsäure- und der Buttersäureäther desselben zeigt, lassen sich an dem Jodmenthyl, dem Chlormenthyl und dem bromhaltigen Derivat des letzteren nicht constatiren. Diese Ausnahmen sind um so auffallender, als das aus dem Jodmenthyl mittelst Ammoniak oder Schwefelkalium erhaltene Menthene die Polarisations-ebene des Lichtes sehr merklich nach Rechts dreht und sich dadurch von dem optisch-inactiven, durch die Einwirkung von Chlorzink auf Menthol entstehenden Menthene unterscheidet; das Menthol dreht die Polarisations-ebene des Lichtes nach Links.

Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure;

von *W. Heintz*.

Schon im Jahre 1846 habe ich in Müller's Archiv für Physiologie u. s. w. (S. 383) eine Arbeit über die Methode der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn publicirt, aus welcher hervorgeht, daß die gewöhnliche Methode der Fällung dieser Säure aus dem Harn mittelst Salzsäure bis zu einem gewissen Grade genaue Resultate liefert, weil die niederfallende Harnsäure nahezu so viel Farbstoff aus dem Harn mit niederreißt, als Harnsäure in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst bleibt und mit dem Waschwasser fortgeführt wird.

Diese Arbeit scheint Herrn Dr. Zabelin, dem Verfasser des Aufsatzes „Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn mittelst Salzsäure“ *) nicht bekannt gewesen zu sein. Denn in diesem Aufsätze wird derselben in keiner Weise Erwähnung gethan. Hätte der Verfasser sie aber gekannt, so würde er die durch den mit der Harnsäure niederfallenden Farbstoff veranlafte Fehlerquelle nicht unberücksichtigt gelassen haben. Hätte Zabelin bei Kenntnifs meiner Arbeit das Resultat seiner Untersuchung aufrecht erhalten wollen, so hätte er Versuche beibringen müssen, welche meine Angabe, dafs das Gewicht der aus dem Harn niederfallenden Harnsäure durch den mit niederfallenden Farbstoff wesentlich erhöht werde, widerlegen.

Zabelin hat nämlich aus seinen allerdings werthvollen Versuchsreihen, aus welchen hervorgeht, dafs die Menge der Harnsäure, welche bei der quantitativen Bestimmung derselben wegen ihrer Löslichkeit verloren geht, genau proportional ist der Flüssigkeitsmenge, welche von der gefällten Harnsäure abfiltrirt ist, natürlich mit Einschlufs der Waschwasser, eine Correction für die Harnsäurebestimmung abgeleitet, die darin besteht, dafs für je 100 CC. dieser Flüssigkeit 0,0045 Grm. Harnsäure der gewogenen Menge derselben hinzu addirt werden soll.

Diese Correction würde Zabelin wenigstens nicht, ohne meine oben erwähnte Behauptung vorher zu prüfen, empfohlen haben, wenn er meine Arbeit gekannt hätte.

Nach den Resultaten meiner oben citirten Versuche ist diese Correction in der That durchaus nicht anwendbar, weil dieselbe nur die eine bei der Bestimmung der Harnsäure wirkende Fehlerquelle eliminirt, die andere jene annähernd compensirende aber unberücksichtigt läfst.

*) Diese Annalen, Supplementbd. II, 313.

Indessen können gegen meine damaligen Versuche recht wohl Einwände gemacht werden. Ich hatte nämlich Harnsäure durch eine kleine Menge einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron in harnsaures Natron verwandelt, und zu dieser Mischung, aus der dieses Salz sich zum Theil ausgeschieden hatte, eine gewisse Menge eines Harns gesetzt, aus dem vorher die Harnsäure durch Salzsäure, womit er 24 Stunden gestanden hatte, ausgeschieden worden war. Um dadurch die Harnsäure vollkommen frei zu machen, wurde dieser Harn erst gekocht und in kochendheißem Zustande zu jener Lösung von phosphorsaurem Natron gesetzt.

Hierbei konnte einmal ein Theil des in kleinen Körnchen ausgeschiedenen harnsauren Natrons noch etwas Natron zurückhalten, andererseits aber, weil der sauer gemachte Harn, wenn auch nur einen Moment, gekocht war, eine größere Menge färbenden Stoffs mit der Harnsäure niedergefallen sein, als bei normaler Ausführung der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn.

Die Versuchsreihen, welche wir Zabelin verdanken, geben eine schätzenswerthe Basis, die Frage nach dem Einfluß des Harnfarbstoffs auf das Gewicht der aus dem Harn gefällten Harnsäure zweifellos zu beantworten. Wenn es nämlich sicher ist, daß die Menge Harnsäure, welche in der Gesamtmenge der von der auf dem Filtrum gesammelten Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist, proportional ist dieser Flüssigkeitsmenge, so läßt sich der Versuch in folgender Weise sicher ausführen.

Man versetzt Harn mit Salzsäure, läßt ihn 48 Stunden stehen und filtrirt die gefüllte Harnsäure ab. Dann löst man eine bei 110° C. getrocknete, genau gewogene Menge reiner Harnsäure in einer gemessenen Menge einer Lösung von phosphorsaurem Natron in Wasser in der Wärme auf, läßt erkalten und fügt nun eine gemessene Menge der filtrirten

sauren Harnflüssigkeit und dann noch eine ebenfalls gemessene Menge Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit läßt man 48 Stunden stehen, filtrirt auf einem zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser vollkommen ausgewaschenen und dann wieder getrockneten und gewogenen Filtrum ab und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durchaus nicht mehr trübt. Dann trocknet und wägt man und bestimmt endlich das Volum der von der Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit.

Ist die von Zabelin vorgeschlagene Correction anwendbar, so muß, wenn zu der Menge Harnsäure, welche bei diesem Versuche auf dem Filtrum gesammelt worden ist, so vielmal 0,045 Milligrm. hinzu addirt werden, als die Differenz der Cubikcentimeter des Gesamtfiltrats und der angewendeten sauren Harnflüssigkeit beträgt, die Quantität Harnsäure erhalten werden, welche zu dem Versuche abgewogen worden war. Ist dagegen meine Behauptung, daß der der Harnsäure anhaftende Farbstoff der durch die Löslichkeit der Harnsäure veranlaßten Fehlerquelle annähernd das Gleichgewicht hält, richtig, so muß die auf dem Filtrum gesammelte Harnsäuremenge der abgewogenen Menge nahe gleich sein. Ich habe drei über Erwarten gut übereinstimmende Versuche in dieser Weise ausgeführt.

Um die Versuche den quantitativen Harnsäurebestimmungen, wie man sie gewöhnlich ausführt, möglichst anzupassen, habe ich folgende Mengenverhältnisse angewendet :

100 CC. Morgenharn wurden mit 10 CC. Salzsäure 48 Stunden sich selbst überlassen. 15 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron ward zu 500 CC. aufgelöst und von dieser Lösung zu jedem Versuch 100 CC. verwendet. Darin wurden bei allen drei Versuchen zwischen 0,06 und 0,07 Grm. Harnsäure warm gelöst, dann zu dieser wieder erkalteten Lösung 100 CC. des filtrirten sauren Harns, sowie 10 CC.

Salzsäure hinzugefügt. Die angewendeten und die erhaltenen Harnsäuremengen, sowie die Mengen der durchfiltrirten Flüssigkeit nach Abzug der 100 CC. des sauren Harns waren bei den drei Versuchen :

	angewendete Harnsäure	wiedererhaltene Harnsäure	Flüssigkeitsmenge
I.	0,0670 Grm.	0,0661 Grm.	134 CC.
II.	0,0680 „	0,0674 „	135 CC.
III.	0,0647 „	0,0632 „	138 CC.

Die Resultate dieser Versuche bestätigen meine Angabe vollkommen, daß durch die Eigenschaft der Harnsäure, bei ihrer Fällung etwas des Farbstoffs des Harns mit niederzureißen, die Fehlerquelle für die Bestimmung derselben, welche durch ihre Löslichkeit bedingt ist, nahezu compensirt wird.

Allerdings beträgt der Fehler der Versuche noch im Mittel 1,5 pC. von der abgewogenen Harnsäuremenge. Allein das Zuviel, welches sich ergibt, wenn man die Zabelin'sche Correction anbringt, ist noch weit bedeutender. Danach würde man erhalten bei

I.	II.	III.
0,0721	0,0735	0,0694 Grm. Harnsäure.

Diese Zahlen differiren von den angewendeten Harnsäuremengen im Mittel um 7,7 pC. der letzteren.

Ich bin aber weit entfernt zu glauben, daß meine Versuche das mittlere Maß des von der Harnsäure bei ihrer Fällung aufgenommenen Farbstoffs angeben. Denn einmal war von der unmittelbar aus dem Harn gefällten Harnsäure schon ein gewisses Quantum des Harnfarbstoffs mit niedrigerissen worden, und deshalb erscheint es wahrscheinlich, daß die aufgelöste reine Harnsäure weniger davon aufzunehmen im Stande war, als sie aufgenommen hätte, wenn dieß nicht geschehen wäre, und dann habe ich mit Absicht möglichst hellgefärbten Morgenharn zu allen drei Versuchen verwendet. Da wir ziemlich allgemein sehen, daß die Harnsäure, welche sich freiwillig oder nach Säurezusatz aus dem

Harn ausscheidet, um so dunkler ist, je dunkler der Harn selbst gefärbt erscheint, so darf man annehmen, dafs die von mir gefundenen Zahlen Minima sind, dafs also der Fehler, welcher durch die Zabelin'sche Correction eingeführt wird, noch merklich gröfser ist, als oben angegeben.

Allerdings ist aber bei der Harnsäurebestimmung die Quantität des angewendeten Waschwassers, welche ja bei verschiedenen Versuchen sehr verschieden sein kann, auf die Menge der Harnsäure von Einfluß. Je länger man hat auswaschen müssen, desto weniger Harnsäure wird man finden, und umgekehrt. Fällt nun die Zabelin'sche Correction fort, so sind die Resultate der Versuche, bei denen die Menge der Waschflüssigkeit bedeutend differiren, nicht mehr vergleichbar. Ich habe mich indessen überzeugt, dafs bei Anwendung eines Filtrums von 1 bis $1\frac{1}{8}$ Zoll Halbmesser das gesammte Waschwasser, wenn nicht die gefällte Harnsäuremenge aufsergewöhnlich grofs ist, nicht über 30 CC. zu betragen braucht.

Ich schlage deshalb vor, zu den Bestimmungen der Harnsäure im Harn stets 200 CC. des Letzteren anzuwenden, den Niederschlag stets auf einem Filtrum von 1 bis $1\frac{1}{8}$ Zoll Halbmesser zu filtriren und dem Niederschlag mit möglichst wenig Wasser, dessen Menge nicht 30 CC. zu übersteigen braucht, auszuwaschen; dann werden die Resultate aller Versuche vollkommen vergleichbar sein. Allerdings darf man nicht früher das Auswaschen einstellen, als bis einige Tropfen des Waschwassers eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr trüben.

Sollte durch irgend einen Umstand die Waschwassermenge wesentlich gröfser geworden sein, so mufs man dann der Harnsäuremenge pro Cubikcentimeter über 30 CC. angewendeten Waschwassers 0,045 Milligrm. hinzurechnen.

Halle, den 11. Februar 1864.