Man kann daher die nöthige Chlormenge leicht finden, wenn man ermittelt, bei welcher Verdünnung die Indicanreaction eben verschwindet. Jaffé nimmt in der Regel, um sicher zu gehen, 1—2 Tropfen mehr als die Hälfte der Verdünnungsvolumina. Die Ausführung der Analyse ist nun folgende: 2—300 CC. der Indicanlösung werden mit ebensoviel reiner Salzsäure vermischt und unter beständigem Umrühren tropfenweise die ermittelte Quantität Chlorkalk (für 200 CC. bei 20facher Verdünnung also etwa 240 Tropfen) zugefügt und zum vollständigen Absitzen des Indigo's mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Man filtrirt auf ein mit Salzsäure ausgezogenes, bei 150° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem schwedischem Papier, wäscht successive mit kaltem, alsdann mit heissem Wasser, mit verdünntem heissem Ammon und schliesslich nochmals mit Wasser aus, trocknet bei 105—110° C. und wägt. Die Extraction mit Alkohol zur Entfernung des Indigoroths hat Jaffé stets unterlassen, da Indigoblau in Alkohol nicht ganz unlöslich ist und nach Schunk's Analysen beide Farbstoffe isomer sind.

Indigobestimmung im Pferdeharn. Dasselbe Verfahren, welches für reine, nicht zu verdünnte Indicanlösungen gilt, lässt sich auch für den indicanreichen Pferdeharn anwenden. Ausser den gewöhnlichen Verunreinigungen scheiden sich aus Pferdeharn bei der Zersetzung mit Salzsäure und Chlorkalk hin und wieder auch geringe Mengen von Hippur- oder Benzoessäure aus, die jedoch leicht durch Auswaschen mit heissem Wasser zu beseitigen sind. Der Harn muss filtrirt werden und darf nicht zu alt sein, da er sonst Trübungen zeigt, die selbst durch wiederholte Filtrationen nicht zu beseitigen sind. Jaffé fand in 100 CC. Pferdeharn 7,5—22,2 Milligramm. Indigo.

Analyse indicanarmer Flüssigkeiten, namentlich des Menschen- und Hundeharns. Hier bot sich eine doppelte Aufgabe dar, denn 1) muss die Flüssigkeit concentrirt werden durch Verdunsten und 2) macht der Gehalt des Menschen- und Hundeharns an Harnsäure etc. besondere Vorbereitungen nöthig. Jaffé hat nun zunächst durch viele Versuche nachgewiesen, dass die Zersetzlichkeit des Indicans nicht so gross ist, als man allgemein annimmt, oder vielmehr, dass dieselbe nur bei saurer Reaction besteht. Wenn man dafür sorgt, dass die Reaction während des Concentrirens beständig durch kohlensaures Natron oder Kalkwasser schwach alkalisch bleibt, so kann man eine Indicanlösung erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade fast bis zum Syrup abdampfen, ohne dass ein erheblicher Verlust an Indigo entsteht. Sorg-

fältig ist darauf zu achten, dass die alkalisch gemachte Flüssigkeit nicht während des Eindampfens wieder sauer wird, wozu namentlich menschlicher Harn ungemein geneigt ist. — Da ferner eine Reihe von unbekannten Stoffen die Ausscheidung des Indigos aus der wässerigen Lösung des alkalischen Harnextracts verhindern, so mussten diese wenigstens zum grössten Theil entfernt werden. Bleiessig, Bleizucker, Thierkohle führten nicht zum Ziele, viel Indigo ging bei ihrer Anwendung verloren, dagegen zeigte sich Eisenchlorid zu genanntem Zweck geeignet. Demnach wird die Indigobestimmung im Menschen- und Hundeharn folgendermaassen ausgeführt:

1000—1500 CC. Harn (für Hundeharn weniger) werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht und unter Zusatz von etwas Chlorcalcium die Phosphate vollständig gefällt. Nach etwa 12stündigem Stehen wird die klare Flüssigkeit vom Niederschlage abgesssen, der Rest durch Filtriren und Auswaschen getrennt und zuerst über freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade bis zum dicken Syrup abgedampft. Dabei muss von Zeit zu Zeit die Reaction geprüft und eventuell etwas kohlenaures Natron hinzugefügt werden. Der syrupöse Rückstand wird mit etwa 500 CC. starken Alkohols mehrere Minuten erwärmt, alsdann in ein Becherglas gebracht und zur vollständigen Absetzung alles Fällbaren 12—24 Stunden stehen gelassen, darauf filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und mit einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses gefällt. Das Filtrat des Eisenniederschlags wird mit Ammon versetzt, zum Kochen erhitzt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Eisenoxyds bis zum Volum von 200—250 CC. abgedampft. Mit dieser Flüssigkeit, die in der Regel nochmals filtrirt werden muss, wird nunmehr zur Bestimmung des Indigos genau so verfahren, wie es oben für reine Indicanlösungen angegeben ist.

Jaffé fand in etwa 1500 CC. normalem Menschenharn 4,5—19,5 Milligrm. Indigo. Der Pferdeharn enthält also im Durchschnitt etwa 23mal soviel Indigo wie der menschliche.

Ueber die Kryptophansäure, die normale freie Säure des Harns. Thudichum *) hat eine neue Säure im Urin entdeckt, welcher derselbe den Namen Kryptophansäure gegeben. Zur Darstellung wird der Urin mit Kalkmilch alkalisch gemacht, filtrirt und abgedampft, mit Essigsäure

*) Chem. Soc. J. Bd. 8, p. 116. — Vorläufige Mittheilungen im Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1870, p. 195 u. 209.