Ueber die Nachweisung von Jodkalium im Urin. C. Giannetti *) hat die verschiedenen Methoden zum Nachweis des Jodkaliums im Urin einer vergleichenden Prüfung unterworfen und ist zu dem Resultat gelangt, dass sich mit Hilfe von Bromwasser und Schwefelkohlenstoff noch 0,025 Milligrm. Jodkalium in 5 CC. Urin mit Sicherheit nachweisen lassen.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs und der Chlor-Alkalien in jodkaliumhaltigem Harne. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Jodkalium in den Urin übergeht, ist die Beantwortung der Frage: «Ist die Liebig'sche Harnstoff-Bestimmung auch bei jodkaliumhaltigem Urin anwendbar?» von nicht geringer Bedeutung. E. Salkowski **) hat darüber ausführliche Untersuchungen angestellt, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen.

Versetzt man eine Harnstoff-Lösung mit Jodkalium, selbst in geringer Quantität, z. B. 10 CC. einer 2 procentigen Harnstoff-Lösung mit 1—2 CC. einer 2 procentigen Jodkaliumlösung, und versucht nun den Harnstoff darin durch Titriren zu bestimmen, so bildet sich beim Einfließen der Quecksilberlösung zuerst ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim weiteren Zufließen der Quecksilber-Lösung seine Farbe rasch nach Weiss hin ändert und nach Verbrauch einiger Cubikcentimeter derselben rein weiss erscheint, d. h. nur noch aus salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoff besteht. Der Zeitpunkt, in dem dies geschieht, hängt natürlich vom Jodkaliumgehalt ab und es scheint hier eine directe Proportionalität zu bestehen. Trägt man in diesem Zeitpunkt einen Tropfen des Gemisches in eine Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man eine gelbe Färbung auftreten, welche von der «Endreaction» nicht mit Sicherheit zu unterscheiden ist, so dass dadurch die Titrirung überhaupt unausführbar wird, eben weil die Endreaction erreicht zu sein scheint in einem Zeitpunkt, wo noch lange nicht aller Harnstoff ausgefällt ist. Im weitem Verlauf der Titrirung wird die beim Eintragen eines Tropfens in kohlensaures Natron auftretende Färbung allerdings wieder mehr weiss, immerhin bleibt die Ausführung unsicher. Die Erklärung für diese Erscheinungen ist einfach. Setzt man zu einer Harnstoff-Lösung von der angegebenen Concentration eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so löst sich bekanntlich ein

*) Aus Gazz. Chim. Ital. Bd. 2, p. 253, durch Chem. Centralbl. 1872, p. 667.

**) Arch. d. Physiologie Bd. 6, p. 214.

beträchtlicher Theil der salpetersauren Quecksilberoxyd-Harnstoff-Verbindung in der unter diesen Verhältnissen frei werdenden Salpetersäure auf und das Filtrat gibt bei Neutralisation mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag, der Harnstoff und Quecksilber enthält. Dieses Filtrat vermag nun mit Leichtigkeit frisch gefälltes Quecksilberjodid zu lösen und diese Lösung gibt, in kohlensaures Natron eingetragen, einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag (Jod ist in demselben nicht nachzuweisen). Das sind nun auch die Verhältnisse unseres Falles; das anfangs entstehende Quecksilberjodid löst sich in der durch die freie Säure vermittelten Lösung von salpetersaurem Harnstoff-Quecksilberoxyd auf, und diese Lösung gibt mit kohlensaurem Natron einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag und die gelbe Färbung ist am stärksten, je weniger man bei der Titrirung den Punkt überschritten hat, wo das Quecksilberjodid sich eben vollständig gelöst hat, wo eben der rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht, weil sich dann um so weniger von der Harnstoff-Quecksilber-Verbindung neben dem Oxyd ausscheidet.

Ganz anders werden nun aber die Erscheinungen, wenn man einen neuen Factor in das Gemisch einführt, nämlich das im Harn ja stets oder fast stets vorhandene Chlornatrium. Nimmt man wieder 10 CC. 2 procentiger Harnstoff-Lösung und 1 oder auch 2 CC. 2 procentiger Jodkalium-Lösung, lässt die Quecksilber-Lösung einfließen, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht hat und trägt in diesem Zeitpunkt einen Tropfen des Gemisches in die Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man, wie gesagt, eine gelbe Färbung auftreten. Setzt man jetzt zu dem Gemisch einige Tropfen concentrirte Kochsalz-Lösung, rührt gut um, und trägt wieder einen Tropfen in das kohlensaure Natron ein, so ist der jetzt entstehende Niederschlag nicht mehr gelb, sondern rein weiss und bleibt es auch beim weiteren Zusatz der Quecksilber-Lösung, bis die wirkliche Endreaction erreicht ist. Ganz dasselbe geschieht bei Zusatz einiger Tropfen Sublimat-Lösung statt des Kochsalzes und selbstverständlich ist der Erfolg auch derselbe, wenn man der Harnstoff-Lösung von vornherein Kochsalz zusetzt. — Eine Erklärung im strengsten Wortsinn hierfür zu geben, erklärt sich Verf. ausser Stande; er macht jedoch auf einen leicht anzustellenden Versuch aufmerksam, welcher mit der beschriebenen Erscheinung in Einklang steht. — Schon oben wurde bemerkt, dass die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man eine Harnstoff-Lösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden

Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und filtrirt — dass diese Flüssigkeit Quecksilberjodid auflöst und dass ein Tropfen derselben mit kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung gibt. Setzt man zu derselben vor oder nach der Auflösung des Jodquecksilbers Kochsalz oder Sublimat-Lösung, oder verwendet man zu dem Versuch eine kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung, so tritt dieser Erfolg nicht mehr ein, man erhält vielmehr stets einen weissen Niederschlag. Ebenso gibt eine Harnstoff-Lösung, vermisch mit einer Lösung von Jodquecksilber in Sublimat (in mässiger Menge), mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag.

Trotz der anfänglichen Bildung von Quecksilberjodid lässt sich also eine jodkalium- und kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung mit Sicherheit titriren. Eine andere Frage ist nun aber, ob auch die Endreaction im richtigen Zeitpunkt eintritt, ob sie durch den Jodkaliumzusatz weder hinein- noch hinausgeschoben wird. Dass das letztere nicht der Fall ist, zeigt ein einfacher Versuch. Titirt man eine kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung bis zu Ende und setzt jetzt Jodkalium hinzu, so findet man die Endreaction noch ebenso deutlich, ja vielleicht etwas stärker. Was den ersten Punkt betrifft, so führt Verf. einige Zahlen an, welche beliebig aus einer grossen Anzahl von Versuchsreihen herausgegriffen sind.

I. Kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung, (c. 2 Grm. Harnstoff. 100 Wasser.

5 CC. concentr. Kochsalz-Lösung. 1,592 Grm. Kochsalz.)

1) 15 CC. der Lösung erfordern 27,9 CC. Quecksilber-Lösung.

2) 15 CC. und 2 CC. Jodkalium. Schwache Reaction schon bei 27,2.

Deutliche Reaction bei 27,8.

3) 10 CC. derselben Harnstoff-Lösung erforderten 18,65.

4) 10 CC. und 2 CC. Jodkalium schwache Reaction bei 18,05, starke bei 18,3.

5) 10 „ „ 2 „ „ „ „ 18,2, „ „ 18,4.

6) 10 „ „ 3 „ „ „ „ 17,8, „ „ 18,1.

II. Harnstoff-Lösung von c. 1,3 Proc. Starker nicht bestimmter

Kochsalzzusatz.

1) 10 CC. der Lösung erfordern 12,5 CC. Quecksilber-Lösung.

2) 10 CC. u. 1 CC. Jodkalium 12,4 CC. Quecksilber-Lösung (starke Reaction).

3) 10 CC. u. 2 CC. Jodkalium 12,0 CC. Quecksilber-Lösung (starke Reaction).

III. Harnstoff-Lösung von c. 2 Proc. Kochsalz-Lösung von c. 2 Proc.

Wechselnder Jodkaliumzusatz.

1) 10 CC. Harnstoff, 2 CC. Kochsalz erfordern 20,2 CC.

2) 10 „ „ 2 „ „ 1 CC. Jodkalium, 19,7 CC.

3) 10 „ „ 2 „ „ 2 „ „ 19,9 „

IV. Harnstoff-Lösung von c. 2 Proc., Kochsalzlösung von c. 2 Proc.

- 1) 10 CC. Harnstoff, 2 CC. Kochsalz erfordern 18,92 CC.
- 2) 10 « « 2 « « 2 CC. Jodkalium, 18,7 CC.
- 3) 10 « « 2 « « 3 « « 18,65 «

Die Zahlen, die man für den Harnstoffgehalt nach Zusatz von Jodkalium erhält, stimmen im Allgemeinen mit den vor dem Jodkaliumzusatz erhaltenen überein, ganz allgemein zeigt sich aber, dass die Endreaction um einige Zehntel, ja bis 1 CC. der Quecksilberlösung zu früh eintritt, ausserdem ist die Erkennung der Endreaction auch entschieden etwas schwieriger.

Was die Ausführbarkeit der Titrirung bei grösserem Jodkaliumgehalt betrifft, so scheint sie bei einem wesentlich höheren Gehalt als 3 Jodkalium auf 10 Harnstoff nicht mehr möglich zu sein, da sich dann das Quecksilberjodid nicht mehr vollständig löst.

Ueber die Grösse des nothwendigen Kochsalzzusatzes hat Verf. keine besondern Versuche gemacht. Ist der Kochsalzgehalt ebenso gross wie der Jodkaliumgehalt, so findet die Titrirung keine Schwierigkeit, er scheint jedoch nach einigen hierüber gemachten Beobachtungen ohne Schaden bis auf die Hälfte, ja vielleicht noch tiefer sinken zu können.

Ganz ähnlich wie die kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung verhält sich nun auch die Harnbaryt-Mischung, die Verf. in diesem Falle ohne Ansäuern angewendet hat. Auch hier entstand anfangs ein quecksilberjodidhaltiger Niederschlag, der mehr und mehr weiss wurde. Das Quecksilberjodid hat jedoch beim Harn constant keine rothe, sondern eine citronengelbe Farbe. Abfiltrirt und getrocknet gibt der Niederschlag beim Erhitzen in einer Glasröhre ein gelbes krystallinisches Sublimat, das beim Kratzen mit der Nadel roth wurde; auch von selbst beim Aufbewahren erleidet der trockene Niederschlag stellenweise diese Umänderung. Die zweite Abweichung in dem Verhalten des Urins gegen die kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung liegt darin, dass der schützende Einfluss des Kochsalzes, wenn man so sagen darf, sich nicht ganz in demselben Maasse geltend macht. — Was den Eintritt der Endreaction betrifft, so erfolgt er auch hier constant oder fast constant etwas zu früh. — Im Ganzen wird also die Titrirung bei Gegenwart von Jodkalium etwas schwieriger und man wird sich auf Fehler von $\frac{1}{10}$ Proc. wegen des zu frühen Eintritts der Endreaction gefasst machen müssen. Als falsch kann man die dabei erhaltenen Resultate jedenfalls nicht bezeichnen, für genaue Bestimmungen wird es sich jedoch jedenfalls empfehlen, den Harn vorher in der von

Hoppe und Neubauer angegebenen Weise mit Silberlösung zu fällen. Das Jodkalium setzt sich mit dem chromsauren Silber ebenso gut um, wie das Chlornatrium, und die Methode gibt, wenn man schnell operirt, durchaus gute Resultate.

Ebenso wird natürlich auch die Chlorbestimmung in einem solchen Urin etwas fehlerhaft. Man vermeidet diesen Fehler am einfachsten wohl in der Art, dass man 10 CC. des Urins wie gewöhnlich mit Salpeter eindampft und verbrennt, in Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert, das Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Sollte die beim Schmelzen gebildete salpetrige Säure nicht hinreichen, um alles Jod in Freiheit zu setzen, so setzt man noch etwas rothe Salpetersäure oder salpetrigsaures Kali hinzu. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eingedampft und endlich mit Silberlösung titrirt. Die Methode ist leicht mit etwas Verlust verbunden und die Resultate fallen daher etwas zu niedrig aus, sind jedoch wohl noch brauchbar.

10 CC. z. B. erforderten 7,55 CC. und 7,65 CC. Silberlösung.

10 „ und 2 CC. Jodkalium 7,45 CC.

10 „ „ 3 „ „ 7,15 „

Unter Umständen d. h. wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, der Gehalt an Chloralkalien etwa der normale ist und der an Jodkalium nur gering (was sich aus der Grösse des eingeführten Jodkaliums ergibt), könnte man für praktische Zwecke vielleicht den Jodkaliumgehalt mit Rücksicht auf das hohe Aequivalent des Jods gegenüber dem des Chlors (127 und 35,5) vernachlässigen.

Ueber die Bestimmung des Kalis im Urin mit Weinsäure. E. Sal-kowski *) versuchte die Kali-Bestimmung im Urin nach folgender Methode auszuführen, die jedoch keine befriedigenden Resultate lieferte. Es wurden stets 200 CC. Harn bis auf ca. 15 CC. im Wasserbad eingedampft, zur Abscheidung der Urate erkalten gelassen, wenn nöthig etwas verdünnt, und filtrirt, sodass die Gesamtmenge des Filtrats nie mehr wie 40 CC. betrug. Wenn man richtig zu Werke geht, sind die letzten Tropfen des Filtrats farblos und man hat die Kalisalze vollständig im Filtrat. Dann wurden 5 CC. völlig concentrirte Weinsäurelösung hinzugesetzt und 24 Stunden im Kalten stehen gelassen, die über den Krystallen stehende Flüssigkeit klar abgossen (wenn sich Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, so lassen sie sich leicht mit einem Glasstab unter-

*) Arch. d. Physiologie Bd. 6, p. 209.