

Extraktgehalt bestimmt. Die Tabarié'sche Formel $[s_w + 1 - s_a - s_e]$ dient zur Kontrolle der Richtigkeit der drei spezifischen Gewichtsbestimmungen, wobei ein Fehler von $\pm 0,0003$ als zulässig erachtet werden darf.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode der Harnsäure.

Von

Prof. Dr. E. Riegler (Jassy).

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode der Harnsäure besitzen wir meines Wissens nicht.

Nach vielen Versuchen ist es mir nun gelungen, eine solche auszuarbeiten.

Das Prinzip beruht auf der Blaufärbung, die eintritt, wenn man Harnsäure mit Phosphormolybdänsäure und Dinatriumphosphat behandelt; die Blaufärbung tritt nicht ein mit Lösungen von Albumen, Peptonen, Albumosen, Kreatin, Kreatinin, Zucker, wie dies der Fall ist, wenn man obige Körper mit Phosphormolybdänsäure und Kali oder Natronlauge behandelt.

Die Blaufärbung, welche Harnsäure mit Phosphormolybdänsäure und Dinatriumphosphat gibt, hält einige Stunden an, ohne viel an Intensität zu verlieren; nach längerer Zeit aber wird sie blässer, und eine solche Lösung kann demnach nicht lange Zeit als Vergleichslösung dienen.

Ausgehend von dieser Tatsache habe ich eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Harnsäure ausgearbeitet, welche rasch ausführbar ist und genaue Resultate gibt. Die nötigen Reagenzien und Apparate sind folgende:

1. Ein zwei Zylinder enthaltendes Kolorimeter, in welchen die Höhe der angewandten Lösungen bis auf $\frac{1}{10}$ mm eingestellt werden kann.

2. Eine Vergleichslösung (Testlösung). Dieselbe wird dargestellt, indem man in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen genau 0,1 g chemisch reine, getrocknete Harnsäure bringt, ferner 0,10 g Natriumbikarbonat und etwa 50 ccm destilliertes Wasser; diese Mischung wird über einem Drahtnetze zum Sieden erhitzt, welches kurze Zeit unterhalten wird, so dass vollständige Lösung der Harnsäure erfolgt; nun lässt man abkühlen (was durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser beschleunigt wird), füllt bis zur Marke mit reinem Wasser auf und

schüttelt. Diese Lösung enthält demnach in 100 *ccm* genau 0,1 *g* Harnsäure und dient zur Darstellung der Vergleichslösung.

3. Eine klare 10-prozentige Phosphormolybdänsäurelösung.

4. Eine 5-prozentige Dinatriumphosphatlösung.

5. Drei in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Röhrrchen bis zum Volumen von 10 *ccm*; die Höhe der Röhrrchen beträgt etwa 15 *cm* und der Durchmesser 12 *mm*.

6. Eine 2 *ccm* fassende, in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Pipette.

Um nun die Harnsäure im Harn zu bestimmen, gibt man in eines der Röhrrchen mittels der Pipette genau 1 *ccm* der 0,1-prozentigen Harnsäurelösung; in das zweite Röhrrchen gibt man genau 1 *ccm* Harn und in das dritte Röhrrchen 1,2 *ccm* desselben Harns, aus welchem man aber vorher die Harnsäure mittels Chlorammoniums entfernt hat. Dies hat den Zweck, den Korrektionswert zu finden, welcher von der gefundenen Menge Harnsäure abzuziehen ist, und denjenigen Körpern entspricht, welche im Urine vorkommen und mit Phosphormolybdänsäure und Dinatriumphosphat, ebenso wie die Harnsäure, blau gefärbte Lösungen geben.

Die Entfernung der Harnsäure ist sehr einfach: Man bringt in ein Probierrohr genau 10 *ccm* Harn, fügt 3 *g* Chlorammonium hinzu, taucht in das Gemisch ein Thermometer und erwärmt bis auf 40° C.; nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde wird durch ein kleines Filterchen filtriert (eventuell 2 mal durch dasselbe Filterchen, um ein ganz klares Filtrat zu erhalten). Von diesem Filtrate gibt man in das dritte Röhrrchen 1,2 *ccm*, anstatt 1 *ccm*, aus dem Grunde, weil das Volumen von 10 *ccm* Urin, durch Hinzufügen von 3 *g* Chlorammonium, auf 12 *ccm* ansteigt.

Nun gibt man in jedes der drei Röhrrchen 2 *ccm* (also bis zum Teilstriche 3) von der 10-prozentigen Phosphormolybdänsäurelösung, schüttelt ein wenig und füllt nun jedes Röhrrchen mit Dinatriumphosphatlösung genau bis zum 10 *ccm*-Teilstriche; man mischt den Inhalt der Röhrrchen (indem man sie 3—4 mal umstürzt, das offene Ende mit dem Ballen des Zeigefingers schliessend) und erhitzt (wobei man die Röhrrchen ihrer Länge nach ganz langsam entlang der Flamme bewegt), bis kleine Gasbläschen auftreten; in diesem Augenblick stellt man sie in ein entsprechend hohes, mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas und nimmt nach erfolgter Abkühlung die kolorimetrische Bestimmung vor. Zu diesem Zwecke gießt man in einen der Zylinder

des Kolorimeters die gefärbte Vergleichslösung und stellt den Tauchzylinder auf eine bestimmte Höhe (h') ein; in den anderen Zylinder bringt man die mit dem Harn dargestellte Untersuchungslösung und hebt oder senkt den betreffenden Tauchzylinder, bis die beiden Teilfelder des Gesichtsfeldes die gleiche Farbenintensität erreichen. Wir wollen die betreffende Höhe (das Mittel aus 4—5 Ablesungen) mit (h) bezeichnen¹⁾. Bezeichnen wir nun mit c' die Konzentration der Vergleichslösung (0,01 *g* Harnsäure), mit c die Konzentration der zu untersuchenden Lösung, so haben wir: $c' : c = h : h'$ und die gesuchte Konzentration (c) ist

$$c = c' \times \frac{h'}{h}.$$

Zum Beispiel, es wäre die Schichtdicke der Vergleichslösung 5 *mm*, die Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung = 6 *mm*, so ist $c = 0,01 \times \frac{5}{6} = \frac{0,05}{6} = 0,00833$ *g* Harnsäure; nun aber haben wir 1 *ccm* Harn mittels der Reagenzien auf 10 *ccm* verdünnt, folglich sind in 100 *ccm* Harn $0,00833 \times 10 = 0,0833$ *g* Harnsäure und in 1000 *ccm* Harn 0,833 *g* Harnsäure vorhanden. Man findet demnach die Harnsäuremenge in 1000 *ccm* Harn, indem man die Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung (h) in die Schichtdicke der Vergleichslösung dividiert; in unserem Falle demnach $\frac{5}{6} = 0,833$ *g*.

Um den von obiger Zahl abzuziehenden Korrektionswert zu finden, wird der Zylinder des Kolorimeters, welcher die zu untersuchende Lösung enthält, entleert und mit der im 3. Röhrchen befindlichen Lösung gefüllt. Nun stellt man den Tauchzylinder in der Testlösung auf etwa 3 *mm* ein und hebt oder senkt den Tauchzylinder in der zu untersuchenden Lösung, bis Farbengleichheit des Teilfeldes (eventuell bei vor das Auge gehaltener grüner Glasplatte) eintritt; wäre dies der Fall bei einer Höhe von 24 *mm*, so ist $\frac{3}{24} = 0,125$ und die Harnsäuremenge in 1000 *ccm* = 0,833 — 0,125 = 0,708 *g*.

1) Um die eventuellen Farbennuancen der Vergleichslösung und der zu untersuchenden Lösung auszugleichen, hält man vor das Auge eine etwa 2 *mm* dicke grüne Glasplatte.

Als Kolorimeter eignet sich das von Duboscq konstruierte sehr gut. Ich habe mir bei Heele¹⁾ in Berlin ein Kolorimeter konstruieren lassen (mit Lummer-Brodhun'schem Würfel), welches zwei 10 *ccm* fassende Zylinder enthält, und in welchem mittels Tauchzylinders die betreffenden Schichtdicken bis auf 100 *mm* eingestellt werden können.

Um die immer frisch darzustellende Vergleichslösung zu umgehen, habe ich mir etwa 1 *mm* dicke blaue Glasplättchen (auf einem weissen Spiegelglas aufgekittet) anfertigen lassen; eine solche wird unter den betreffenden Zylinder des Kolorimeters aufgelegt und mit einer, wie oben beschriebenen, blauen, mit einer Harnsäurelösung von 0,1 % dargestellten Testlösung geeicht. Durch Heben und Senken des Eintauchzylinders in dieser Lösung, unter Vorhaltung einer grünen Glasplatte vor das Auge, sucht man gleiche Helligkeit der Teilfelder des Gesichtsfeldes zu erzielen und nimmt das Mittel aus 4—5 Ablesungen. Nehmen wir an, es wäre das Mittel 4 *mm*, so ist $4 \times 0,01 = 0,04 = k$ eine konstante Grösse und die Konzentration der zu untersuchenden Lösung $c = \frac{k}{h} \times 10$, indem die zur Testlösung dienende 0,1-prozentige Harnsäurelösung durch die angewandten Reagenzien auf das zehnfache Volum verdünnt wurde.

In 1000 *ccm* werden wir demnach die Harnsäuremenge nach der Formel $\frac{4}{h}$ berechnen, das heisst man dividiert die Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung in die Höhe der Schichtdicke, welche der geeichten blauen Glasplatte entspricht.

Hat man die blaue Glasplatte mit einer Harnsäurelösung von der Konzentration von 0,01 % geeicht, so wird man eine jede andere zu untersuchende Lösung leicht bestimmen können. Wegen der Schwierigkeit, genau übereinstimmende blaue Farbennuancen der Glasplatten mit den blau gefärbten zu untersuchenden Lösungen zu erzielen, ist es am besten, vor das Auge eine grüne Glasplatte (von etwa 2 *mm* Dicke) zu halten.

Enthält der Harn Eiweiss, so muss dasselbe durch Kochen entfernt werden, und mit dem klaren Filtrate verfährt man genau wie oben beschrieben.

¹⁾ Hans Heele, Präzisionsoptik Berlin O. 27.

Ebenso verfährt man, um die Harnsäure auf kolorimetrischem Wege in anderen tierischen Flüssigkeiten zu bestimmen, nur ist es notwendig, vorher das Eiweiss daraus durch Kochen zu entfernen.

Liegt Harnsäure in Substanz vor, so wird dieselbe unter Zuhilfenahme einer ganz kleinen Menge Natriumbikarbonat in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst und kolorimetrisch nach obigem Verfahren bestimmt.

Über ein neues Verfahren zur Trennung von Beryllerde und Tonerde.

Von

M. Wunder und **P. Wenger**, Dr. ès sciences.

(Mitteilung aus dem Institut von Prof. L. Duparc, Laboratorium für analytische Chemie der Universität Genf.)

Im Verlauf einer Beryllanalyse bemerkten wir beim Schmelzen von Eisenoxyd und Beryllerde mittels Natriumkarbonats, dass der mit Wasser ausgelaugte Schmelzrückstand nicht nur aus unangegriffenem Eisenoxyd bestand, sondern genau dieselbe Farbe, die der Tiegelinhalt vor dem Schmelzen hatte, beibehielt. In dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate brachte Ammoniak keinen Niederschlag hervor; die Beryllerde war also quantitativ beim Eisen geblieben. Letzterer Umstand ist es, der uns veranlasste, unsere Trennungsmethode näher zu studieren.

Von grösster Wichtigkeit war es, dass unsere Ausgangsmaterialien vollständig rein waren, das heisst dass die Beryllerde kein Aluminium und umgekehrt die Tonerde kein Beryllium enthielt; aus diesem Grunde wollen wir hier die Reinigung unserer Reagenzien näher beschreiben.

Bereitung von Tonerde.

Bekanntlich bildet Beryllium keinen Alaun, weshalb wir für die Bereitung unserer Tonerde reinen Aluminiumalaun¹⁾ benutzt haben. Derselbe wurde mehrere Male umkristallisiert, die Lösung dann schwach mit Schwefelsäure angesäuert, in einer grossen Platinschale zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak in schwachem Überschuss gefällt, filtriert, gewaschen und in Salzsäure gelöst. Andererseits bereitet man in einer Silberschale eine sehr starke Lösung von Ätzkali, giesst hierin unter Umrühren die salzsaure Lösung und erhält so eine Lösung von Kalium-

¹⁾ Von Merck in Darmstadt.