

schwach, später ziemlich stark erhitzten. Das erhaltene Destillat wurde rectificirt und der bei 170—172° übergehende Antheil, welcher dem von Hantzsch beschriebenen Collidin entsprach, getrennt aufgefangen. Sein Gewicht betrug 1.7 g, also ca. 75 pCt. der theoretischen Menge.

Bei einem zweiten Versuche lieferten 10 g des Esters 3.2 g reines Collidin oder ca. 70 pCt. der berechneten Ausbeute. Es ist also möglich, unter Umgehung der vorherigen Verseifung des Esters durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Collidin durch einfache Destillation des Esters mit Natronkalk zu erhalten, und es verläuft diese Reaction bei vorsichtigem, langsamem Erhitzen fast quantitativ. Um letzteres zu erreichen, empfiehlt es sich, zuerst ein Oelbad anzuwenden.

Im Anschluss daran untersuchten wir das Verhalten des Hydrocollidindicarbonsäureäthylesters bei der trockenen Destillation mit Natronkalk. Ein hierbei auftretender Ammoniakgeruch liess auf eine theilweise Zerstörung des Pyridinringes schliessen; das erhaltene Destillat zeigte den Geruch des Collidins, hatte aber keinen constanten Siedepunkt und war offenbar eine Mischung verschiedener Verbindungen. Ebensovienig war bei der Destillation des Hydroesters mit Natriummethylat ein einheitliches Product zu erhalten; ein Geruch nach Ammoniak trat hier nicht auf. Eine Untersuchung der hierbei entstehenden Verbindungen steht noch aus.

---

#### 55. Eduard Spiegler: Eine empfindliche Reaction auf Eiweiss im Harne.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreich bekannten Reactionen zur Auffindung von Eiweiss im Harne ist von den bisher bekannten die Ferrocyanium-Essigsäure-Reaction die empfindlichste. Doch hat auch diese Reaction eine Grenze, an der es selbst dem Geübtesten schwer fällt zu entscheiden, ob eine auf Eiweiss hinweisende Trübung vorliegt oder nicht.

Diese Grenze noch weiter hinauszustrecken, wird durch die Reaction, die ich hiermit vorschlagen zu können glaube, erreicht, denn dieselbe giebt für jene geringsten Eiweissmengen noch eine Entscheidung, wo die Ferrocyanium-Reaction gar kein oder kein unzweideutiges Resultat mehr liefert.

Es haben gewiss so geringste Eiweissmengen, wie solche ja selbst bei ganz gesunden Individuen häufig genug transitorisch auftreten, keine pathologische Bedeutung, schliesslich will man aber, wenn auch an der Grenze der genannten Reaction, absolute Gewissheit darüber haben, ob solche Spuren vorhanden sind oder nicht, ganz abgesehen davon, dass die constante Ausscheidung auch der geringsten Eiweissmengen immer pathologische Bedeutung hat.

Als Reagens benutze ich eine Lösung von Sublimat, Weinsäure und Saccharose in Wasser in folgender Zusammensetzung:

Sublimat . . . . .	8.00
Acidum tartar. . . . .	4.00
Aqu. destill. . . . .	200.00
Sach. alb. . . . .	20.00.

Der Harn wird mit wenig concentrirter Essigsäure angesäuert, dann, nachdem er, wenn nöthig, filtrirt worden war, mittelst einer Pipette ganz langsam einer mit dem Reagens etwa zur Hälfte gefüllten Eprouvette an der Wand Tropfen für Tropfen beigelegt, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, sondern übereinander schichten.

Ist nun Eiweiss vorhanden, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten sofort ein scharfer weisslicher Ring.

Derselbe tritt auch dann sofort deutlich auf, wenn die Ferrocyankaliumprobe kein deutliches Resultat mehr giebt. Aber auch bei so geringen Eiweissmengen, die durch die Ferrocyankaliumreaction überhaupt nicht mehr zu erkennen sind, entsteht der Ring längstens nach circa einer Minute ruhigen Stehens. Der Ring ist besonders scharf zu sehen, wenn man als Hintergrund für denselben einen dünnen schwarzen Stab, etwa einen solchen Federstiel benutzt.

Dafür, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, ist dadurch gesorgt, dass das specifische Gewicht des Reagens recht hoch gewählt wurde. Aus diesem Grunde wird zur stark saueren Reaction des Reagens die feste Weinsäure verwendet. Ohne Zuckerzusatz würde nun das Reagens ein specifisches Gewicht von circa 1.030 haben. Da aber bei der Prüfung von einem um diese Zahl schwankenden Harn keine Schichtung, wie sie zum Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich ist, sondern eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten eintreten würde, wurde das specifische Gewicht des Reagens zuerst durch reinen Traubenzucker, welcher die Reaction nicht im geringsten beeinträchtigte, später durch den für den vorliegenden Zweck ebenso tauglichen Rübenzucker so erhöht, dass es immer grösser ist als das des Harnes.

Das specifische Gewicht des in der obigen Formel angegebenen Reagens beträgt ca. 1.060 und ist wohl für alle Fälle genügend hoch.

Sollte sich einmal das spezifische Gewicht eines stark diabetischen Harnes jenem in störender Weise nähern, dann kann ja dasselbe durch weiteren Zuckerzusatz nach Bedarf erhöht werden.

Hiebei ist es nicht, wie bei der Ferrocyankaliumprobe, der verschiedenen Schärfe der Beobachtung überlassen, ob eine Trübung vorhanden sei oder nicht, sondern die Reaction tritt für Jedermann entweder bestimmt positiv oder negativ auf, je nachdem der Ring auftritt oder fehlt.

Es muss vermieden werden, die Eprouvette heftig zu bewegen, damit eine Vermischung der Schichten nicht stattfindet, wodurch die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigt würde. Die Reaction ist sehr anschaulich: Das klare Reagens und der klare Harn, bei vorhandenem Eiweiss durch den Ring scharf getrennt; fehlt Eiweiss, so liegen die beiden Flüssigkeiten wie etwa Chloroform und Wasser ohne Zwischenschicht scharf übereinander. Zur Ausfällung des Mucins wird der Harn vor dem Filtriren mit etwas concentrirter Essigsäure versetzt. Dies ist auch bei Abwesenheit von Mucin nothwendig zur Zersetzung etwa vorhandener Carbonate, da sonst sofort aus dem Sublimat des Reagens ein Niederschlag von Quecksilbercarbonat entstände. — Erwähnt sei übrigens, dass sich der Niederschlag von Quecksilbercarbonat schon durch sein eigenthümliches käsiges Ansehen zu erkennen giebt und beim Schütteln die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Dieser Umstand eignet sich für den Nachweis von geringsten Mengen von Carbonaten im Harn, wo es etwa darauf ankommen sollte.

Durch den Zusatz von Essigsäure wird noch eine andere mögliche Täuschung vermieden, weil hierdurch die an Alkali gebundene Phosphorsäure frei wird und sich mit dieser kein Quecksilberphosphat abscheiden kann, während dieses durch doppelte Umsetzung aus den Alkaliphosphaten und Quecksilberchlorid auf Grund der grossen Affinität des Alkalis (der Phosphate) zum Chlor (des Sublimats) unter Bildung von Chlornatrium ausfällt.

Ein grosser Vortheil dieser Methode liegt darin, dass speciell Bacterienharn nicht erst auf umständlichem Wege geklärt zu werden brauchen, vielmehr können dieselben direct verwendet werden, da der Ring bei vorhandenem Eiweiss sich deutlich von dem durch Bacterien getrübbten Harn abhebt.

Mehrere albuminfreie Harn von Wöchnerinnen, die sich durch die Biuretreaction als peptonhaltig erwiesen, gaben diese Reaction nicht. Propepton hingegen giebt die Reaction.

Die Reaction lässt noch den deutlichen Nachweis von 1 zu mehr als 150.000 zu, wie ich mich an einer Lösung von Hühnereiweiss überzeugt habe, die mit der entsprechenden Menge eiweissfreien Harnes verdünnt wurde; ja bei ruhigem Stehenlassen durch ca. eine Minute

erschien noch bei einer Verdünnung von 1 : 225.000 ein deutlich sichtbarer Ring, während für die Ferrocyankaliumreaction eine Empfindlichkeitsgrenze von 1 : 50.000 angegeben wird.

Mittelst dieser Reaction wird es somit in Zukunft möglich sein, geringe Eiweissmengen nachweisen zu können, die sich bisher dem Nachweise entzogen haben.

In wie weit dies von klinischer und diagnostischer Bedeutung ist, kann erst durch weitere Untersuchungen bestimmt werden.

Wien, im Januar 1892.

## 56. P. Schottländer: Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe.

[I. Abhandlung.]

### Ueber Auer von Welsbach's Trennungsmethoden der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Das grosse Interesse, welches die seltenen Erden in neuerer Zeit beanspruchen, machte es wünschenswerth, zunächst die noch wenig gekannten Metalle der Cergruppe und namentlich den bisher unter dem Namen Didym zusammengefassten Complex von Elementen einem näheren Studium zu unterwerfen. Da die älteren Trennungsmethoden der Ceritmetalle meist sehr umständliche sind, und die von Auer von Welsbach veröffentlichten Methoden jenen in vieler Beziehung bei Weitem überlegen befunden wurden, jedoch zum Theil an bestimmte, vom Autor nicht immer genügend präcisirte Bedingungen geknüpft sind, so sollen im Nachstehenden einige dieser Bedingungen besprochen werden, welche zu einem Gelingen der verschiedenen Prozesse erforderlich sind. Zur Theorie der letzteren können hier leider nur wenige Andeutungen gegeben werden, da die Aufklärung mancher dabei stattfindender Reactionen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Als Ausgangsmaterial diente ein durch den Handel unter der Bezeichnung Cerium oxalicum purissim. und Cerium carbonicum purissim. angeblich aus norwegischem Orthit dargestelltes Oxalat und Carbonat, aus denen ein Theil des Cers bereits abgeschieden worden war.