

Über Dicalciumphosphat¹⁾ als Sediment im Harn.

Von

Carl Th. Mörner.

(Der Redaktion zugegangen am 6. Januar 1909.)

Beim Arbeiten mit anilinversetztem Harn zu ganz anderem Zwecke²⁾ wurde öfters das Auftreten schöner Dicalciumphosphatkrystalle beobachtet, was zu den Versuchen Anlaß gab, über die in diesem Aufsatz berichtet werden soll.

Dicalciumphosphat ist, wenn es als Sediment im Harn auftritt, stets krystallisiert und ebenso stets farblos. Krystalle von «Calciumphosphat» als Harnsediment bildend dürften zuerst von Hill-Hassall³⁾ erwähnt worden sein. Die genauere Zusammensetzung wurde von Stein⁴⁾ nachgewiesen, der die Formel: $\text{CaHPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ angibt, welche Formel richtiger verdoppelt zu schreiben sein dürfte, also: $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. = 344,2). Die Grundform für die Krystalle des Dicalciumphosphats ist die rhombische. Aus reinen Lösungen werden demnach regelmäßige rhombische Tafeln, frei oder in Rosetten, erhalten. Durch die Gegenwart fremder Stoffe, z. B. der normalen Harnbestandteile, kann indessen die Krystallform in hohem Grade beeinflußt werden. Als eine der leichtesten Abweichungen von der Grundform ist Abrundung der stumpfen Winkel⁵⁾ an-

¹⁾ Synonyme: zweibasisches, «neutrales» oder «einfach saures» Calciumphosphat.

²⁾ Es handelte sich um das Studium der eigenartigen, in Wasser, verdünnter Säure und Alkali unlöslichen, in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe löslichen, gelben bis dunkelbraunen Mikrokrystalle, die — wie ich bei der Untersuchung einer großen Anzahl individueller Harne gefunden habe — konstant als dunkelgefärbtes Sediment auftreten, wenn normaler, mit reinem Anilin gesättigter Harn (3 ccm Anilin pro 100 ccm Harn) in dünner Schicht (z. B. auf den Boden einer flachen Schale ausgegossen) während einiger Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird.

³⁾ Proceed. of the Roy. Soc. of London, Bd. X (1860), S. 281.

⁴⁾ Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. CLXXXVII (1877), S. 79.

⁵⁾ Abgebildet von Stein (a. a. O.).

zusehen. Meistens ist jedoch die rhombische Form nicht mehr deutlich zu erkennen. Zur Veranschaulichung der hochgradigen Variationsmöglichkeit seien einige der Literatur entnommene Beschreibungen der Form dieser Krystalle angeführt: «Meist rhombische Tafeln, oft zu Rosetten vereinigt» (Hoppe-Seyler),¹⁾ «sehr spitze rhombische Täfelchen, oft mit abgerundeten stumpfen Winkeln oder eigentümlich gestaltete Prismen, in einzelnen Individuen oder in Drusen» (Neubauer und Vogel),²⁾ «. . . in aus Prismen zusammengesetzten Rosetten, in Kügelchen oder Hantelform» (Halliburton),³⁾ «kugelige Drusen mit ihren breiten oder spitzen Enden zusammenstoßender, sehr schmaler, sechsseitiger, schräger Pyramiden, oder sich kreuzende, lanzettförmige Blätter» (Gorup-Besanez),⁴⁾ «mit den Spitzen zusammenstoßende, spießige Krystalle» (Landois),⁵⁾ «. . . in einzelnen oder sich kreuzenden oder zu Drusen angeordneten . . . keilförmigen, an dem breiten Ende schief abgeschnittenen Krystallen» (Hammarsten),⁶⁾ «spidse Naale eller Kiler, enkelte eller tveeggede Knivsblade etc.; meget ofte . . . sammensatte till Rosetter» (Laache).⁷⁾ Trotz des Vorkommens der hiermit angedeuteten, zahlreichen Varianten hinsichtlich der Krystallform bereitet es im allgemeinen keine Schwierigkeit, lediglich durch mikroskopische Besichtigung dieses Sediment zu diagnostizieren, wenn nicht anders, so auf dem Wege der Ausschließung. Das einzige Sediment, mit welchem eine Verwechslung hier nicht ganz ausgeschlossen sein dürfte, ist das im übrigen selten auftretende krystallisierte Alkaliurat. In solchem Fall muß das Verhalten bei Zusatz von verdünnter Säure den Ausschlag geben: wenn Dicalciumphosphat, wird das Sediment restlos gelöst; wenn Alkaliurat, wird das Sediment unter Zurücklassung zahlreicher, äußerst kleiner Harnsäurekrystalle destruiert.

¹⁾ Physiol. Chemie, Berlin 1881 (S. 894).

²⁾ Analyse des Harns, 10. Aufl., Wiesbaden 1898 (S. 26), Abbildung.

³⁾ Lehrb. d. chem. Physiologie u. Pathologie, Heidelberg 1893 (S. 796).

⁴⁾ Lehrb. d. physiol. Chemie, 4. Aufl., Braunschweig 1878 (S. 616).

⁵⁾ Lehrb. d. Physiologie d. Menschen, 4. Aufl., Wien und Leipzig 1885 (S. 525).

⁶⁾ Lehrb. d. physiol. Chemie, 6. Aufl., Wiesbaden 1907 (S. 678).

⁷⁾ Klinisk. Urinanalyse, 2. Aufl., Christiania 1892 (S. 45), Abbildung.

Verglichen mit den Sedimenten der Harnsäure, amorphem Alkaliurat, Ammoniumurat, Tricalciumphosphat, Ammoniummagnesiumphosphat und Calciumoxalat, wird Dicalciumphosphat als Harnsediment relativ weniger oft angetroffen. Während die ersteren, wenn es sich darum handelt, z. B. bei praktischen Laboratoriumsübungen die Harnsedimente zu demonstrieren, mit größter Leichtigkeit erhalten werden können, muß man oft eine größere Anzahl Harnproben durchsuchen, ehe man schließlich Dicalciumphosphat antrifft, oder vielleicht auch ohne daß es überhaupt gelingt, diesen Bestandteil in der verfügbaren Probenreihe zu finden. Diese Tatsache beruht offenbar darauf, daß Dicalciumphosphat nur unter gewissen, nicht gerade oft zusammen-treffenden Bedingungen gebildet bzw. als Krystalle ausgeschieden werden und persistieren kann.

Die Reaktion muß approximativ neutral sein,¹⁾ d. h. amphoter oder nur ganz schwach sauer (oder äußerst schwach alkalisch). Aber auch wenn die Reaktion die günstige ist, so daß die Verbindung sich tatsächlich bilden kann, ist doch, damit sie zur Ausscheidung gelangen kann, erforderlich, daß der Gehalt des Harns an Calcium²⁾ höher sei als der, welcher meistens in normalem Harn vorhanden ist. Dicalcium-

¹⁾ Die Angaben in der Literatur gehen im allgemeinen in diese Richtung. So heißt es z. B. bei Hammarsten (a. a. O.): «. . . kommt in neutralem oder nur sehr schwach saurem Harn vor», bei Neubauer und Vogel (a. a. O., S. 630): «. . . krystallisiert aus gewöhnlich nur schwach saurem (wohl richtiger amphoterem) Harn». Meine eigene Erfahrung stimmt mit diesen Bestimmungen wohl überein. Daß das fragliche Sediment nicht nur bei ganz schwach saurer oder amphoterer, sondern auch bei äußerst schwach alkalischer Reaktion auftreten kann, ist von mir in einigen einzelnen Fällen beobachtet worden. Weniger befriedigend sind einige andere Literaturangaben. Hoppe-Seyler (a. a. O.) und Halliburton (a. a. O., S. 795, 798) sprechen in diesem Zusammenhange von «sauer reagierendem Harn» bzw. «saurem Harn» ohne einschränkenden Zusatz, während Landois (a. a. O.) wie auch Oerum (Methodik d. chem. u. mikroskop. Untersuchungen am Krankenbette, Wiesbaden 1906, S. 114) Dicalciumphosphat unter den Sedimenten auflühren, die für «alkalischen Harn» kennzeichnend sind.

²⁾ Auf die Bedeutung auch dieses, im allgemeinen weniger beachteten Faktors wird z. B. von Neubauer und Vogel (a. a. O., S. 630) und von Gorup-Besanez (a. a. O.) hingewiesen.

phosphat ist nämlich (im Gegensatz zum Tricalciumphosphat) eine in neutraler Flüssigkeit durchaus nicht unlösliche Verbindung. Schon in reinem Wasser ist sie augenfällig löslich (ca. 0,2 g krystallisiertes Salz in 1 l) und der Löslichkeitsgrad nimmt, wie Ott¹⁾ nachgewiesen hat, durch die Gegenwart gewisser Salze, z. B. Chlornatrium, bedeutend zu. Ott sagt hierüber: «So genügt ein Zusatz von . . . 1,5 g NaCl zu 1 l Wasser, um 0,4 CaHPO₄²⁾ in Lösung zu erhalten. Das sind aber Verhältnisse, wie sie beim Harn zutreffen; denn der Harn enthält viel mehr³⁾ Chlornatrium als 1,5 g im Liter . . .» In Übereinstimmung hiermit dürfte als eine dritte Bedingung für die Entstehung dieses Harnsediments die aufzustellen sein, daß der Harn nicht abnorm reich an Chlornatrium sein darf, wie das nach Genuß gewisser Nahrungsmittel, z. B. gesalzenem Hering, Pökelfleisch usw., oder von salinischem Wasser der Fall sein kann.

Hierzu kommt, daß aus dem Harn unter im übrigen günstigen Verhältnissen ausgeschiedenes Dicalciumphosphat wieder destruiert (in amorphes Tricalciumphosphat umgesetzt) werden kann, wenn der Harn in ammoniakalische Gärung gerät, was bekanntlich bei einem Harn, der bereits approximativ neutral ist, bei seiner Aufbewahrung in Zimmerwärme, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, sehr schnell eintritt. Infolge dessen kann es geschehen, daß das intermediäre Auftreten von Dicalciumphosphatsediment, wenn nicht der richtige Zeitpunkt für die Beobachtung innegehalten wird, sich der Aufmerksamkeit entzieht.

Die für das Auftreten des Dicalciumphosphatsediments günstige Reaktion kann entweder von Anfang an in dem frischgelassenen Harn herrschen — die Ausscheidung des Sediments innerhalb kurzer Zeit (nach eingetretener Abkühlung des Harns) ist in solchem Fall eine direkte Folge der Verschiedenheit der Löslichkeit des Dicalciumphosphats bei Körperwärme⁴⁾ bzw.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. X (1886), S. 1.

²⁾ 0,5 g kryst. Salz entsprechend.

³⁾ Bekanntlich durchschnittlich ca. 10 g.

⁴⁾ Nicht ganz ausgeschlossen ist die Möglichkeit, daß die Ausscheidung von Dicalciumphosphatkrystallen unter gewissen Umständen

bei Zimmertemperatur. Oder auch kann die geeignete Reaktion sich als ein Zwischenstadium ausbilden, wenn die von Anfang an augenfällig saure Reaktion durch die Umsetzung zwischen sauren Phosphaten und Alkaliuraten oder später durch Bakterieneinwirkung gradweise in alkalische übergeht.

Zur Demonstration von Dicalciumphosphat, so wie es sich beim Absetzen aus Harn ausnimmt, eignen sich dem oben Gesagten gemäß nicht aus reinen Lösungen artifiziell hergestellte Krystalle. Um bei Mangel an spontan abgesetztem Harnsediment Anschauungsmaterial zu erhalten, möchte man wohl zunächst den von Neubauer und Vogel (a. a. O.) angedeuteten Ausweg versuchen, normal sauren Harn «bis zur schwach sauren Reaktion mit Ammoniak, oder Kali, oder Natronphosphat» zu versetzen. Dieses Verfahren ergibt jedoch in der großen Mehrzahl der Fälle ein negatives Resultat, denn wenn es auch dabei gelungen ist, eben die für die Bildung des Dicalciumphosphats geeignetste Reaktion zu treffen, so ist doch der Kalkgehalt des Harns in der Regel zu gering, um die Substanz, obwohl sie sich gebildet hat, als Sediment ausfallen zu lassen. Überdies tritt in derart behandeltem Harn sehr bald ammoniakalische Gärung ein, die auf die Reaktion des Harns und damit auf die Existenzmöglichkeit des Dicalciumphosphats ungünstig einwirkt.

Als eine bequeme Weise, wenigstens in der großen Mehrzahl der Fälle, ursprünglich saurem Harn die geeignete Reaktion unmittelbar zu geben, hat sich mir die erwiesen, ihn mit reinem Anilin (3 ccm Anilin auf 100 ccm Harn)¹⁾ zu versetzen.

schon bei Körperwärme innerhalb der Harnwege stattfinden kann (siehe Gorup-Besanez, Lehrbuch, S. 616). Obwohl sehr selten, sind beim Menschen auch wirkliche Konkreme angetroffen worden, die aus Dicalciumphosphat gebildet waren. Die bei kaspischen Störarten nicht so seltenen Konkrementbildungen, sog. Belugasteine, sind auch der Hauptsache nach aus dieser Art Calciumphosphat gebildet (Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. LI [1844], S. 437; Verf.: Upsala Läkaref.'s Förhandl., N. F., Bd. VI [1901], S. 142).

¹⁾ 3 ccm Anilin auf 100 ccm Harn entspricht nahezu der Sättigung mit Anilin; bei Zusatz von $3\frac{1}{2}$ –4 ccm bleibt schon ein Teil ungelöst. Dies ist ja weit mehr, als jemals zur Verminderung der Acidität in Anspruch genommen werden kann, der Überschuss schadet aber nicht, indem

Nach Umschütteln der Mischung ist die Reaktion, mit Lackmus geprüft, fast in jedem Fall approximativ neutral, meistens amphoter.

Daß der Harn der Regel nach Monophosphat, das hauptsächlich die saure Reaktion bedingt, enthält, dürfte erwiesen sein (siehe u. a. de Jager).¹⁾ Da dem so ist, dürfte der Umstand Erwähnung verdienen, daß ich bei Versuchen mit reinen wässerigen Lösungen von Monocalciumphosphat, bei bezw. a) 2, b) 1, c) 0,5 und d) 0,25 g krystallisiertes Salz²⁾ im Liter, welche Lösungen an sich stark sauer reagierten, stets gefunden habe, daß die Reaktion in amphotere überging, wenn die Lösung mit Anilin (3 ccm auf 100 ccm Lösung) versetzt wurde.³⁾ Möglich ist indessen, daß in einzelnen Fällen der Anilinzusatz nicht in hinreichendem Grade die Acidität des Harns aufzuheben vermag. Dies muß in dem Fall eintreffen können, daß die Acidität des Harns nicht — wie normalerweise — hauptsächlich durch Monophosphat, sondern überwiegend durch freie Säure der einen oder andern Art bedingt ist. Von mir angestellte Kontrollversuche zeigen nämlich, daß Anilin mit jeder in dieser Hinsicht geprüften Säure (z. B. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) Lösungen gibt, die allerdings (im Gegensatz zur Säure selbst) neutral gegen Kongorot, deutlich sauer aber gegen Lackmus reagieren, und zwar auch wenn das Anilin in noch so großem Überschuß zugesetzt wird.

Zwei Serien (zu je 50 St.) frische, aufs Geratewohl genommene Harne von gesunden Personen — beim Aufsammeln waren nur die mit ursprünglich alkalischer Reaktion ausgeschlossen worden — wurden auf die oben beschriebene Weise mit Anilin behandelt. In der einen Serie (Ser. I, s. Tab. I, Kol. 2) wurden die mit Anilin versetzten Proben (zu je 25 ccm) in Probiertgläschen 24 Stunden lang stehen gelassen. *Positives*

das Anilin, obwohl von neutralisierender Wirkung, selbst (gegen Lackmus) nahezu neutral ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LV (1908), S. 481.

²⁾ CaH₄(PO₄)₂ + H₂O.

³⁾ Die Lösungen a) und b) setzten dabei sehr bald schöne Krystalle (rhombische Tafeln) von Dicalciumphosphat ab, dagegen nicht die Lösungen c) und d). Nach Zusatz von 1% Chlornatrium zu den Lösungen a) und b) gab die erstere eine spärlichere Krystallmenge (als bei Abwesenheit von NaCl), die letztere überhaupt keine Krystalle.

Tabelle I.

(Serie I.)

Nr.	Spez. Gewicht	Native Harn- reaktion	1. Ohne Zusatz (= Kon- troll- probe)	2. Mit Anilin 3 ⁰ / ₀ (Vol.)	3. Mit Alkohol (¹ / ₅ -Vol.)	4. Mit Anilin und Alkohol (3 ⁰ / ₀ resp. ¹ / ₅ -Vol.)
1	1,013	Sauer	—	—	—	+
2	1,014	»	—	—	—	+
3	1,015	»	—	—	—	+
4	1,016	»	—	+	+	+
5	1,017	Amph.	—	—	+	+
6	1,017	Sauer	—	—	—	—
7	1,018	Amph.	—	—	—	+
8	1,018	Sauer	—	—	+	+
9	1,018	»	—	—	—	—
10	1,018	Amph.	—	—	—	—
11	1,018	Sauer	—	—	—	—
12	1,019	»	—	+	+	+
13	1,020	»	—	—	—	+
14	1,020	Amph.	—	—	—	+
15	1,020	Sauer	—	—	—	+
16	1,020	»	—	—	—	—
17	1,020	»	—	—	—	—
18	1,020	»	—	+	—	+
19	1,020	»	—	+	+	+
20	1,021	»	—	—	—	+
21	1,022	»	—	—	—	+
22	1,022	»	—	—	—	+
23	1,022	»	—	—	+	+
24	1,022	»	—	—	—	+
25	1,022	»	—	—	—	—

Tabelle I.

(Serie I.)

Fortsetzung.

Nr.	Spez. Gewicht	Native Harn- reaktion	Fortsetzung.			
			1. Ohne Zusatz (= Kon- troll- probe	2. Mit Anilin 3 ⁰ / ₁₀ (Vol.)	3. Mit Alkohol (¹ / ₅ Vol.)	4. Mit Anilin und Alkohol (3 ⁰ / ₁₀ resp. ¹ / ₅ Vol.)
26	1,022	Sauer	—	—	—	—
27	1,022	»	—	—	—	+
28	1,022	»	—	—	—	+
29	1,023	Amph.	—	—	+	+
30	1,023	Sauer	—	+	+	+
31	1,023	»	—	+	+	+
32	1,023	»	—	—	—	—
33	1,023	»	+	+	+	+
34	1,024	»	—	—	—	—
35	1,024	»	—	—	+	+
36	1,024	»	—	—	—	+
37	1,024	»	—	—	—	+
38	1,025	»	—	—	—	+
39	1,025	»	—	+	—	+
40	1,026	»	—	—	—	+
41	1,027	»	—	—	—	+
42	1,027	»	—	—	+	+
43	1,027	Amph.	—	—	—	+
44	1,028	Sauer	—	—	—	+
45	1,028	»	—	—	+	+
46	1,028	»	—	—	—	+
47	1,028	»	—	—	—	—
48	1,030	»	—	—	—	+
49	1,031	»	—	—	—	+
50	1,035	»	—	—	—	+

Tabelle II.

(Serie II.)

Nr.	Spez. Ge- wicht	Native Harn- reaktion	Mit Anilin 3% (Vol.)	Nr.	Spez. Ge- wicht	Native Harn- reaktion	Mit Anilin 3% (Vol.)
1	1,011	Amph.	—	26	1,020	Sauer	—
2	1,012	Sauer	—	27	1,021	»	—
3	1,013	Amph.	+	28	1,022	»	—
4	1,014	Sauer	—	29	1,022	»	—
5	1,014	»	—	30	1,023	»	—
6	1,014	»	—	31	1,023	»	—
7	1,015	»	—	32	1,024	Amph.	—
8	1,016	»	—	33	1,024	Sauer	—
9	1,016	»	—	34	1,025	»	—
10	1,017	»	+	35	1,025	»	+
11	1,017	»	—	36	1,025	»	+
12	1,018	Amph.	—	37	1,026	»	—
13	1,018	»	—	38	1,026	»	—
14	1,018	»	—	39	1,027	Amph.	+
15	1,018	Sauer	—	40	1,027	Sauer	—
16	1,018	»	+	41	1,027	»	—
17	1,019	Amph.	+	42	1,027	»	—
18	1,019	»	+	43	1,027	»	+
19	1,019	Sauer	—	44	1,028	»	—
20	1,020	Amph.	+	45	1,028	»	+
21	1,020	Sauer	—	46	1,029	»	—
22	1,020	»	—	47	1,030	»	+
23	1,020	»	—	48	1,030	»	+
24	1,020	»	—	49	1,032	»	—
25	1,020	»	+	50	1,035	»	—

Resultat¹⁾ in 8 Fällen. In der zweiten Serie (Ser. II, s. Tab. II) standen die mit Anilin versetzten Proben (von je 100 ccm) in offenen, flachen Porzellantellern eine Woche lang (wobei durch freiwillige Verdunstung das Volumen sich auf ungefähr $\frac{5}{6}$ des ursprünglichen verminderte). *Positives* Resultat in 14 Fällen. Es wurden also Dicalciumphosphatkrystalle in durchschnittlich 11 Fällen unter 50 abgesetzt, eine Frequenz, die, wie die Kontrollproben in Serie I (s. Tab. I, Kol. 1) und im übrigen die gewöhnliche Erfahrung an die Hand geben, in höchst bedeutendem Grade die übersteigt, welche bei spontaner Sedimentbildung erreicht wird. Andererseits fehlten die Sedimente von Harnsäure, Alkaliurat, Ammoniumurat und Tricalciumphosphat. Ein Sediment, das in mehreren Fällen (wie es scheint, sogar frequenter als bei spontaner Sedimentbildung) neben dem Dicalciumphosphat beobachtet wurde, war Calciumoxalat. Daß nicht einmal in Serie II, wo die Proben (in Zimmerwärme) eine ganze Woche lang stehen gelassen wurden, eines der für alkalischen Harn charakteristischen Sedimente auftrat, erklärt sich daraus, daß das Anilin, als kräftiges Antiseptikum, die Entwicklung von Bakterien in der Flüssigkeit vollständig verhinderte. Diese Eigenschaft des Anilins hat auch zur Folge, daß einmal ausgeschiedene Dicalciumphosphatkrystalle in der Mischung fast unbegrenzte Zeit hindurch persistieren — auch dies, aus dem hier fraglichen Gesichtspunkt, ein weiterer Vorzug des Anilins.

Trotz des im großen und ganzen günstigen Einflusses des Anilins auf die Reaktion des Harns und die Ermöglichung der *Bildung* von Dicalciumphosphat aus dem im Harn in der Regel vorhandenen Monophosphats sehen wir indessen in der Mehrzahl der Fälle das Dicalciumphosphatsediment ausbleiben — ein Verhältnis, das wenigstens der Hauptsache nach, unzweifelhaft auf der relativen Löslichkeit des Dicalciumphosphats in der Harnflüssigkeit beruht. Um diesem — ohne, was ja auch denkbar wäre, fremdes Kalksalz hinzuzusetzen — einigermaßen abzuhelpen, habe ich mich eines geringen Zusatzes von Alkohol

¹⁾ = Sediment von Dicalciumphosphatkrystallen.

bedient. Nachdem ich die sehr bedeutende Verminderung der Löslichkeit des Dicalciumphosphats, welche Alkohol mit sich bringen kann,¹⁾ konstatiert hatte, bin ich bei einem Zusatz von $\frac{1}{5}$ Volumen (90%igem) Alkohol, als für den Zweck geeignet, stehen geblieben.²⁾ Schon ein solcher Alkoholzusatz (ohne gleichzeitige Anilinbehandlung) bewirkt, verglichen mit den Kontrollproben, eine wesentliche Vermehrung der Anzahl positiver Fälle (12 Fälle unter 50 Harnen) (s. Tab. I, Kol. 3). In diesen Fällen kann angenommen werden, daß die native Reaktion des Harns schon die günstige gewesen ist, so daß Dicalciumphosphat in dem Harn präformiert vorhanden war, obwohl vollständig in Lösung gehalten, bis der Alkoholzusatz seine Ausscheidung ermöglichte (daß Dicalciumphosphat in gewissen Fällen präformiert, in Harn gelöst, vorkommen kann, hat neulich de Jager³⁾ nachgewiesen). Ein noch schöneres Resultat erhält man beim *Zusammenwirken von Anilin- und Alkoholzusatz*. Die Zunahme der Anzahl positiver Fälle (verglichen mit den Kontrollproben) beträgt hier nicht weniger als 38 unter insgesamt 50 geprüften Harnen (s. Tab. I, Kol. 4).

Daß gleichwohl ein positives Resultat nicht mit jedem einzelnen Harn erhalten wird, dürfte, abgesehen von den auf S. 445 erwähnten vereinzelt Ausnahmefällen, wesentlich dem ungenügendem Kalkgehalt, eventuell — bei in sich genügendem Kalkgehalt — einem hypernormalen Gehalt an Chlornatrium, d. h. einer besonders ungünstigen Relation zwischen dem Kalk- und Chlornatriumgehalt, zuzuschreiben sein. Wenigstens hat es sich bei Kontrollversuchen gezeigt, daß Zusatz von CaCl_2 Dicalciumphosphatsediment in Harn hervorrufen kann, der ohne solchen sich negativ verhalten hat, und daß andererseits Harn, der positives

¹⁾ Die auf S. 445 erwähnten reinen Monocalciumphosphatlösungen c und d — die bei bloßer Anilinbehandlung keine Dicalciumphosphatkrystalle ausschieden — gaben nach Zusatz auch von Alkohol ($\frac{1}{5}$ Volumen, 90%ig) im Laufe von 24 Stunden ein schönes derartiges Sediment (aus rhombischen Tafeln bestehend).

²⁾ Bei etwas größerem Zusatz von Alkohol zeigen die abgesetzten Krystalle weniger schöne Ausbildung (kompakte Drusen mit wenig hervortretenden Elementarkrystallen).

³⁾ A. a. O., S. 488.

Resultat ergeben, nach Zusatz von Chlornatrium nicht weiter das fragliche Sediment ausgeschieden hat.

Die Dicalciumphosphatkrystalle setzen sich hauptsächlich an den Wänden des Versuchsgefäßes ab¹⁾ und sind, nach Abgießen der Flüssigkeit, schon dem bloßen Auge als ein glitzernder Belag sichtbar, wovon mit Leichtigkeit Material zur Bereitung mikroskopischer Präparate genommen werden kann. Alle die einzelnen Proben in Serie I sind während eines weiteren Tages (also nach insgesamt 48 Stunden) beobachtet worden. Eine Veränderung der Situation, verglichen mit der nach dem ersten Tage beobachteten, hat dieser zweite Tag nur ausnahmsweise mit sich gebracht.²⁾

Die Analyse des von den Gefäßwänden aufgesammelten, mit destilliertem Wasser leicht gewaschenen krystallinischen Sediments hat mit Bestimmtheit seine Natur als Dicalciumphosphat ergeben.³⁾

Bei Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens — Zusatz von 3 ccm Anilin (Umschütteln!) und 20 ccm Alkohol (90%ig) zu 100 ccm frischem, nicht alkalischem Harn — an einigen verschiedenen Harnproben zur Ausführung gebracht, kann es auf keine Schwierigkeit stoßen, sobald es zu Demonstrationszwecken gewünscht wird, schon für den folgenden Tag über das erforderliche Material von krystallisiertem Dicalciumphosphatsediment zu disponieren.

¹⁾ Auch in dem weißen, locker flockigen Bodensatz, der meistens bei den mit kombinierten Anilin-Alkoholverfahren behandelten Harnproben vorhanden gewesen ist, können Dicalciumphosphatkrystalle angetroffen werden. Die betreffenden Flocken bilden sich erst nach Zusatz von Alkohol zu dem mit Anilin versetzten (klaren oder fast klaren) Harn. Sie bestehen wahrscheinlich aus amorphem Phosphat und scheinen sich später zum Teil in Krystalle von Dicalciumphosphat umbilden zu können.

²⁾ Die einzigen Proben, die nach 2-tägiger Beobachtung Dicalciumphosphatsediment zeigten, obwohl solches bei der 1-tägigen Beobachtung nicht vorhanden gewesen war, waren: Nr. 10, Kol. 2 und 4; Nr. 34, Kol. 4; Nr. 42, Kol. 2; Nr. 43, Kol. 3; Nr. 48, Kol. 2 und Nr. 49, Kol. 2.

³⁾ Man könnte a priori auf Grund des Anilinzusatzes an die Möglichkeit eines dem Ammoniummagnesiumphosphat analogen Anilinmagnesiumphosphats, auf Grund des Alkoholzusatzes an die von Calciumsulfat denken.
