X. Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, des Kalis und Ammoniaks im Harn, und über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs; von W. Heintz.

Die Methoden der quantitativen Abscheidung des Harnstoffs aus dem Harn, welche man bisher angewendet hat, sind, wie schon eine oberflächliche Betrachtung derselben vermuthen läßt, nichts weniger als genau. Der Wunsch, auch in die Analyse thierischer Flüssigkeiten eben so scharfe quantitative Bestimmungsmethoden der näheren Bestandtheile derselben einzuführen, wie wir sie in der unorganischen Chemie besitzen, veranlaßte mich, zuerst den in physiologischer und pathologischer Hinsicht wichtigsten Stoff im Harn, den Harnstoff, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Zuerst scheint es mir nöthig, die Gründe anzuführen, wodurch ich den früher angewendeten oder vorgeschlagenen Methoden die erforderliche Genauigkeit abzusprechen berechtigt bin.

Berzelius ¹⁾ Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs besteht darin, daß nach Abscheidung der in käuflichem, so wie in absolutem Alkohol unlöslichen und der in Aether löslichen Stoffe aus dem Rückstande mit Oxalsäure der Harnstoff gefällt, das oxalsäure Salz abgeprefst und nun mit kohlensaurem Kalk zersetzt wird. Die Auflösung des Harnstoffs wird eingedampft und gewogen. Diese Methode ist schon ihrer Umständlichkeit wegen für die meisten Fälle unbrauchbar. Berzelius stellt ja auch selbst seinen Gang der Analyse des Harns mehr als eine Idee, denn als eine unverbesserliche Methode hin. Auf der anderen Seite ist es aber nicht zu läugnen, daß sie auch hinsichtlich

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, Bd. 9, S. 511.

ihrer Genauigkeit manche Mängel hat. Erstens ist es die bekannte Zersetzbarkeit geringer Mengen Harnstoffs beim Abdampfen verdünnter wässriger Lösungen, dann aber die nicht vollständige Unlöslichkeit des oxalsauren Harnstoffs im Wasser, ein Umstand, der es unmöglich macht, einerseits die ganze Quantität des Harnstoffs niederzuschlagen, andererseits aber die durch Alkohol und Aether nicht abscheidbaren Extractivstoffe durch Auswaschen vollständig zu entfernen, endlich die nicht vollständige Unlöslichkeit des Harnstoffs in Aether, was dazu beitragen möchte, diese Methode ungenau zu machen.

Schon seit sehr langer Zeit wurde die Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure zur Bestimmung der Menge des im Harn enthaltenen Harnstoffs angewendet, ohne daß die Genauigkeit dieser Methode erwiesen worden wäre. Doch schied man anfangs den Harnstoff aus dieser Verbindung rein ab, und wog ihn als solchen.

Lecanu ¹⁾ hat zuerst die unmittelbare Wägung des salpetersauren Harnstoffs dazu angewendet, und hat einige Versuche gemacht, welche die hinreichende Genauigkeit seiner Methode darthun sollten. Es würde eine unnütze Arbeit seyn, wollte ich seine Versuche einzeln prüfen, da es mir auf eine andere Weise gelungen ist, die Ungenauigkeit seiner Methode darzuthun. Sie war kurz folgende: Der Harn wurde abgedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingedampft, und der Rückstand mit einem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde abgeprefst, getrocknet, gewogen, und aus seinem Gewicht das des darin enthaltenen Harnstoffs berechnet.

Später haben Simon ²⁾ und Lehmann ³⁾ ihre

1) *Journal de Pharmacie*, T. XXV, p. 686.

2) *Physiologische und pathologische Chemie*, Bd. 2, S. 348.

3) *Journal für practische Chemie*, Bd. 25, S. 8. (1842.)

Methoden, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen, genauer beschrieben. Sie sind im Wesentlichen nicht von der von Lecanu angegebenen verschieden. Beide beruhen gleichfalls auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure und auf der constanten Zusammensetzung seiner Verbindung mit dieser Säure. Selbst im Einzelnen weichen sie kaum von der Methode von Lecanu ab, nur in den Manipulationen sind sie etwas verschieden. Lehmann fand schon, daß der so abgeschiedene Harnstoff nie weiß erhalten wird, und daß er noch Salze enthält, und schließt daraus mit Recht auf die Ungenauigkeit der Methode, welche er dadurch zu umgehen sucht, daß er den erhaltenen salpetersauren Harnstoff nochmals auflöst, eindampft und mit Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht fällt, indem er voraussetzt, daß er in dieser Säure ganz unlöslich ist, obgleich er in der von dem so erhaltenen reineren salpetersauren Harnstoff abfiltrirten Flüssigkeit noch, wenn auch, wie er sagt, kaum Spuren von Harnstoff fand.

Um die Methode zu prüfen, nach welcher aus der Menge des abgeschiedenen salpetersauren Harnstoffs die Quantität des Harnstoffs bestimmt wird, war es vor allen Dingen nöthig, die noch schwebende Frage über die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erledigen. Bekanntlich hat zuerst Prout ¹⁾ ihre Zusammensetzung zu bestimmen gesucht. Er glaubt dargethan zu haben, sie bestände aus einem Atom Salpetersäure und einem Atom Harnstoff ohne Wasser. Die Bestimmung des Gehalts an Salpetersäure hat er auf doppelte Weise ausgeführt. Zuerst bestimmte er die Quantität kohlensaurer Kalkerde, welche vermittelst einer gewogenen Menge salpetersauren Harnstoffs aufgelöst wurde, indem er diesen mit einem gleichfalls gewogenen Quantum derselben digerirte und den ungelösten kohlensauren Kalk auswusch und wog. Hieraus war die Quantität der Salpetersäure leicht

1) *Medico-Chirurgical Transactions*, Vol. VIII, p. 535.

zu berechnen. Daun aber versuchte er diejenige Menge Salpetersäure zu bestimmen, welche eine gewogene Quantität Harnstoff aufzunehmen im Stande ist. Letztere Methode nennt Prout selbst ungenau. Das Resultat, welches er nach der ersteren erhielt, möchte aber auch nicht großes Vertrauen, in Beziehung auf die Frage, um welche es sich hier handelt, nämlich ob der salpetersaure Harnstoff ein Atom Wasser enthält, oder nicht, verdienen. Denn er hat nur einen einzigen Versuch gemacht. Es ist also gar keine Controle für die Richtigkeit seines Resultates vorhanden. Dieses steht aber in der Mitte beider Ansichten, obgleich freilich der seinig-nen näher. Nach ihm hat Lecanu ¹⁾ einige Versuche gemacht, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen. Er löste nämlich eine gewogene Quantität derselben in Wasser, und setzte dieser Lösung so viel einer Auflösung von kohlensaurem Natron von bekannter Concentration hinzu, bis die anfangs intensiv saure Reaction verschwand. Aus der Menge der angewendeten Auflösung berechnete er den Gehalt des salpetersauren Harnstoffs an Säure. Bei Anwendung dieser Methode möchte man, so bequem und einfach sie scheint, Schwierigkeiten begegnen, die gerechte Zweifel an ihrer Genauigkeit aufkeimen lassen. Auch stimmt das Resultat derselben mit den vielfachen Versuchen, welche ich, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu ermitteln, angestellt habe, nicht überein.

Später hat sich Regnault ²⁾ die Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs zur Aufgabe gemacht. Er wendete dazu die Elementaranalyse an, und fand durch dieselbe von denen Prout's abweichende Resultate. Nach ihm besteht diese Verbindung aus einem Atom Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser.

1) *Journal de pharmacie*, T. *XXII*, p. 651.

2) *Annal. de chimie et de physique*, T. *LXVIII*, p. 155. (1838.).

Lehmann's ¹⁾ Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs stimmt dagegen wieder mit der von Prout überein. Er hat jedoch auch nur eine Analyse gemacht. Es fehlt daher gleichfalls die Controle für ihre Richtigkeit, obgleich gegen die Methode, welche er anwendete, wohl schwerlich a priori etwas möchte eingewendet werden können. Er digerirte nämlich eine gewogene Quantität des Salzes mit kohlensaurer Baryterde, filtrirte die Auflösung des salpetersauren Baryts und des Harnstoffs ab, dampfte ab, und zog den Rückstand mit Alkohol aus. Das Ungelöste wurde gewogen und daraus die Quantität der Salpetersäure berechnet. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wurde durch Abdampfen der Harnstoff erhalten. Auffallend ist es, daß Lehmann im ersten Bande seiner physiologischen Chemie, welche in demselben Jahre herausgekommen ist, wie der so eben citirte Aufsatz: »Ueber den menschlichen Harn etc.,« nichts von seiner Untersuchung der Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs erwähnt, und daß er darin, dieser entgegen, die von Regnault aufgefundene aufstellt.

Diese verschiedenen Resultate verschiedener Forscher veranlaßten mich bereits vor einem Jahre, die Untersuchung dieser Verbindung von Neuem aufzunehmen. Die beste und sicherste Methode schien mir die von Regnault angewendete Elementaranalyse zu seyn. Ich verbrannte den salpetersauren Harnstoff mit Kupferoxyd, mit der Vorsicht, daß am nicht zugeschmolzenen Ende des Verbrennungsrohrs eine bedeutende Schicht zuerst in der Luft, dann in Kohlenoxydgas geglühter Kupferdrehspäne angebracht wurde, um die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff zu bewirken. Den Stickstoffgehalt bestimmte ich gleichfalls durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Kupfer in einem Strom von Kohlensäure auf eine ähnliche Weise, als ich sie in meiner Abhandlung »Ueber die Zucker-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 25, S. 13.

säure“ bei Untersuchung der Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxyd ¹⁾ beschrieben habe; nur mit dem Unterschiede, daß ich das Verbrennungsröhr nicht am hinteren Ende abschmolz, sondern in steter Communication mit dem Kohlensäureapparate liefs. Dadurch wurde die Anwendung des kohlensauren Bleioxyds unnöthig.

Das Material zu den Analysen war einestheils aus Harn dargestellter, schön krystallisirter, fast vollkommen weißer salpetersaurer Harnstoff, anderentheils aber hatte ich mir diese Verbindung aus künstlich dargestelltem, vollkommen reinem und weißem Harnstoff bereitet. Beide waren mehrmals umkrystallisirt worden.

Der aus Harn erhaltene gab, bei 110° getrocknet, folgende Zahlen:

Aus 0,6723 Grm. dieser Verbindung erhielt ich 0,2465 Grm. Kohlensäure und 0,2488 Grm. Wasser. Diefs entspricht 10,01 Proc. Kohlenstoff und 4,11 Proc. Wasserstoff.

0,2972 Grm. desselben gaben 85 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 0,7621 M. Barometerstand und 12° C. Diefs beträgt 80,5 Kubikcentimeter des trocknen Gases bei 0,760 M. Barometerstand und 0° C., d. h. 0,10207 Grm. oder 34,34 Proc. Stickstoff.

Das Resultat der Analyse der aus künstlichem Harnstoff erhaltenen Verbindung ist folgendes:

0,9716 Grm. desselben gaben 0,3494 Grm. Kohlensäure und 0,3606 Grm. Wasser. Diefs entspricht 9,82 Proc. Kohlenstoff und 4,12 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,2527 Grm. Substanz erhielt ich 77,5 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 22° C. und 0,750 M. Barometerstand. Hieraus ergibt sich ein Volumen von 68,9 Kubikcentimetern trocknen Stickstoffs bei 0° C. und 0,760 M. Barometerstand. Diefs beträgt 0,08748 Grm. oder 34,57 Proc. Stickstoff.

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 341.

Zum Vergleich der Resultate setze ich Regnault's Analysen den meinigen bei:

	Aus Harn dargest. Verbind.	Aus künstl. Harnstoff dargest.	I.	Regnault.	
				—	Berechnet.
Kohlenstoff	10,01	9,82	10,04	—	9,74 2C
Wasserstoff	4,11	4,12	4,09	—	4,04 5H
Stickstoff	34,34	34,57	34,03	34,29	34,40 3N
Sauerstoff	51,54	51,49	51,84	—	51,82 8O
	100	100	100	100.	

Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen so gut überein, daß mir kein Zweifel übrig blieb, daß die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs die von Regnault angegebene ist, d. h. daß er aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht.

In dem 4. Heft des Journals für practische Chemie vom Jahre 1845 hat dagegen Marchand ¹⁾ eine Arbeit über die Zusammensetzung des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffs publicirt, nach welcher derselbe zu Resultaten gelangt ist, welche von den bisher angeführten so sehr abweichen, daß ich mich um so mehr veranlaßt sah, meine früheren Versuche nochmals aufzunehmen, als, wenn die Richtigkeit jener unbezweifelbar wäre, die Unsicherheit bei Bestimmung des Harnstoffs als salpetersaures Salz dadurch nur noch vergrößert erscheinen mußte. Marchand giebt nämlich an, er habe die aus saurer Lösung krystallisirte, bei 110° bis 120° C. getrocknete Verbindung, selbst wenn sie mehrmals aus wässriger Lösung umkrystallisirt worden war, aus zwei Atomen Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser zusammengesetzt gefunden. Nur durch Zusatz von Harnstoff zu einer Auflösung dieser Verbindung und durch Abdampfen zur Krystallisation ist es Marchand gelungen, Verbindungen des Harn-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 34, S. 249.

stoffs mit weniger Salpetersäure darzustellen. Er erhielt auf diese Weise noch zwei solcher Verbindungen, von denen die eine, nach seiner Untersuchung, aus drei Atomen Salpetersäure, zwei Atomen Harnstoff und einem Atom Wasser, die zweite aus je einem Atom dieser Bestandtheile zusammengesetzt seyn soll.

Da ich gewifs wufste, dafs die von mir analysirten Verbindungen aus sehr sauren Lösungen erhalten, und dafs sie nur einige Male umkrystallisirt worden waren, so konnten mir schon um deswillen Marchand's Resultate nicht richtig scheinen. Um mich aber bestimmt davon zu überzeugen, habe ich seine Versuche nachgemacht, bin jedoch abermals zu anderen Resultaten gelangt als er. Marchand hat nämlich seine Verbindungen nicht mittelst der Elementaranalyse untersucht, sondern er hat die Salpetersäure mittelst kohlensauren Baryts an diese Basis zu binden gesucht, und aus der Quantität des aus der Lösung gefällten schwefelsauren Baryts die der Salpetersäure berechnet.

Dieselbe Methode wendete ich bei den folgenden Versuchen an, indem ich die möglichste Sorgfalt auf Zersetzung der etwa entstandenen sauren kohlensauren Baryterde verwendete. Die zu den Versuchen benutzte Substanz war vor jedem Versuche besonders dargestellt, und zwar aus einer sehr sauren Lösung krystallisirt worden. Sie wurde von derselben nur abgepresst und zuerst sehr gelinde, dann bei 100° bis 110° getrocknet.

So erhielt ich aus 0,6648 Grm. der Verbindung 0,6295 Grm. schwefelsaure Baryterde, was 0,2923 Grm. oder 43,97 Proc. Salpetersäure entspricht.

0,831 Grm. salpetersauren Harnstoffs gaben 0,790 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 44,14 Proc. Salpetersäure.

Diese Resultate weichen von denen von Marchand sehr ab. Dieser fand nämlich etwa 61 Proc. Salpetersäure in dem auf gleiche Weise dargestellten Salze. Sie

stimmen aber mit der Rechnung vollkommen überein, wenn man annimmt, daß diese Verbindung die aus der Elementaranalyse abgeleitete Zusammensetzung habe. Danach wären nämlich die Verhältnisse ihrer Bestandtheile folgende:

Harnstoff	48,86	754,23
Salpetersäure	43,85	677,04
Wasser	7,29	112,48
	<hr/> 100	<hr/> 1543,75.

Da Marchand seine zur Analyse bestimmten Substanzen bei 110° bis 120° getrocknet hat, so vermuthete ich, daß dadurch eine partielle Zersetzung des Salzes bedingt seyn möchte, und daß durch dieselbe seine Resultate erklärt werden könnten. Daher trocknete ich einige Proben aus saurer Lösung krystallisirten salpetersauren Harnstoffs anhaltend bei 120° C., nachdem sie bei 110° C. nicht mehr an Gewicht verloren hatten. Das Gewicht der Verbindung verringerte sich dadurch fortwährend, und die rückständige Masse enthielt, wie ich bei allen Versuchen mittelst Platinchlorid nachzuweisen Gelegenheit hatte, Ammoniak. Es ist also gewiß, daß Marchand durch die Steigerung der Temperatur bis 120° C. eine Zersetzung einleitete, wodurch ich die Verschiedenheit unserer Resultate erklären zu können glaubte. Dieß ist aber dennoch nicht der Fall; denn bei der Untersuchung einer Probe dieser Verbindung, welche so lange bei 120° getrocknet war, bis kaum noch eine geringe Gewichtsveränderung bemerkt werden konnte, auf ihren Gehalt an Salpetersäure mittelst kohlsauren Baryts, fand ich nicht, wie Marchand, mehr von dieser Säure, sondern bedeutend weniger, als in dem unzersetzten salpetersauren Harnstoff.

0,3813 Grm. dieser Substanz gaben nämlich nur 0,2928 Grm. schwefelsaure Baryterde. Sie enthielt also 35,66 Proc. Salpetersäure.

Da es mir demnach nicht gelungen war, den Grund

der abweichenden Resultate unserer Versuche aufzufinden, so suchte ich nach einem Mittel, die Unmöglichkeit der Existenz einer Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff, die mehr als ein Atom Säure auf ein Atom Harnstoff enthielte, bei mehr als 100° C. direct zu beweisen. Diefs ist mir auf folgende Weise gelungen.

Eine in einem Platintiegel gut getrocknete, gewogene Quantität künstlich bereiteten Harnstoffs wurde nämlich mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur sehr langsam eingedampft. Nachdem alle Flüssigkeit bei etwa 60° bis 80° C. verdampft war, wurde der Rückstand bei 100° anhaltend getrocknet und gewogen. Existirte nun eine Verbindung von einem Atom Harnstoff mit mehr als einem Atom Salpetersäure bei einer Temperatur von 100° und selbst noch darüber, wie aus Marchand's Versuchen hervorzugehen scheint, so müßte sie sich gewifs auf die oben angegebene Weise gebildet haben; ich hätte daher einen bedeutend größeren Zuwachs des Gewichts erhalten müssen, als der durch die Elementaranalyse gefundenen Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs entspricht. Diefs war aber nicht der Fall; im Gegentheil war der Gewichtszuwachs stets, wenn auch nur sehr unbedeutend, geringer, als er nach dieser Formel seyn müßte. Der Grund davon ist, dafs selbst bei so niedriger Temperatur eine geringe Menge des Harnstoffs durch die Salpetersäure zersetzt wird. Es bildet sich ein wenig salpetersaures Ammoniak, welches ich mittelst Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Auflösung der so erzeugten Verbindung leicht nachweisen konnte. Jedoch war stets nur so wenig davon vorhanden, dafs erst nach längerer Zeit sich wenige Krystallchen von Ammoniumplatinchlorid an den Wänden des Gefäßes ansetzten. Es konnte daher das Resultat des Versuchs dadurch nur unbedeutend verändert werden, wie auch aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2558 Grm. Harnstoff nahmen, auf diese Weise be-

handelt, um 0,263 Grm. zu. Der salpetersaure Harnstoff besteht danach aus 49,31 Proc. Harnstoff und 50,69 Proc. Salpetersäure und Wasser.

0,317 Grm. Harnstoff gaben 0,641 Grm. salpetersauren Harnstoff. Die Zusammensetzung desselben wäre, hiernach berechnet, 49,45 Proc. Harnstoff und 50,55 Proc. Salpetersäure.

Aus 0,3708 Grm. Harnstoff erhielt ich auf die angegebene Weise 0,7544 Grm. salpetersauren Harnstoff. Diefs würde einer Verbindung von 49,15 Proc. Harnstoff, und 50,85 Proc. Salpetersäure und Wasser, entsprechen.

Um auch den letzten Zweifel zu zerstreuen, bestimmte ich die Quantität Salpetersäure in dem salpetersauren Harnstoff, welcher nach diesem letzten Versuche erhalten worden war. Nach Behandlung desselben mit kohlensaurem Baryt erhielt ich aus der abfiltrirten Flüssigkeit 0,7074 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 43,54 Proc. Salpetersäure oder 50,77 Proc. Salpetersäure und Wasser. Der hiernach aus dem Verlust bestimmte Harnstoff würde also 49,23 Proc. betragen, also fast genau eben so viel, als nach der obigen Rechnung in der Verbindung enthalten seyn mußte.

Es ist durch diese Versuche also bewiesen, daß die Salpetersäure sich mit dem Harnstoff nur in Einem Verhältniß verbindet, und daß diese Verbindung aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht. Es muß daher auch die Quantität des Harnstoffs, welche in dem bei der Analyse gewonnenen salpetersauren Salze enthalten ist, nach der Formel $\ddot{\text{N}} + \text{C}_2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2 + \text{H}$ berechnet werden. 100 Theile desselben enthalten also 48,86 Proc. Harnstoff. Da Simon sowohl wie Lehmann die Bestimmung dieses Stoffs auf die Annahme gegründet haben, daß die salpetersaure Verbindung in 100 Th. 52,78 Th. Harnstoff enthielte, so müssen sämtliche Zahlen, welche sie

erhalten haben, zu groß seyn, und zwar in den meisten Fällen um mehr als 2 p.M. des angewendeten Harns.

Da es nun bekannt ist, daß der salpetersaure Harnstoff in Wasser und in Salpetersäure nicht unlöslich ist, wie aus Lehmann's ¹⁾ Versuchen unzweifelhaft hervorgeht, der fand, daß aus einer Lösung von einem Theil Harnstoff in 100 Theilen Wasser durch Zusatz selbst eines gleichen Volumens Salpetersäure von 1,322 spec. Gew. durchaus nicht Krystalle von salpetersaurem Harnstoff erhalten werden können, so schien mir die Genauigkeit der Methode der Bestimmung des Harnstoffs mit Salpetersäure sehr zweifelhaft. Ich machte daher folgende Versuche:

Eine gewogene Menge bei 100° C. getrockneten Harnstoffs wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und mit etwa dem zweifachen Volumen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., die frei von salpetriger Säure war, versetzt und mehrere Stunden in Eis gestellt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und das in der Schale Zurückbleibende mit der vom Filtrum abtropfenden Flüssigkeit vollständig auf dasselbe hinaufgespült. Dann wurde das Filtrum vorsichtig ausgepresst, der salpetersaure Harnstoff getrocknet und gewogen.

So erhielt ich aus 0,4387 Grm. Harnstoff 0,8075 Grm. salpetersaures Salz. Dieses enthält 0,3945 Grm. Harnstoff. Es sind also 0,0442 Grm. oder 10,08 Proc. der angewendeten Menge Harnstoff verloren gegangen.

0,5074 Grm. Harnstoff gaben eben so 0,9492 Grm. salpetersauren Harnstoff. Diefs entspricht 0,4638 Grm. oder 91,40 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es waren also 8,60 Proc. desselben verloren gegangen.

Bei einem dritten Versuche presste ich das Filtrum nicht aus, sondern trocknete es mit aller Flüssigkeit, welche in dasselbe eingezogen war. So erhielt ich aus 0,3665

1) Journal für practische Chemie, Bd. 25, S. 10.

Grm. Harnstoff 0,7132 Grm. salpetersaures Salz. Diefes enthält 0,3485 Grm. Harnstoff oder 95,09 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es mußten also 4,91 Proc. in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten seyn. Diese hinterliefs beim Abdampfen und Trocknen 0,042 Grm. Rückstand, welcher nach der Rechnung 0,0205 Grm. oder 5,60 Proc. Harnstoff enthalten mußte.

Diese Versuche zeigen, wie wenig man hoffen darf, nach dieser Methode zu richtigen Resultaten zu gelangen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, dafs der salpetersaure Harnstoff, selbst in überschüssiger starker Salpetersäure, nicht unlöslich ist, wird freilich durch einen zweiten in Etwas compensirt, da man den Extractivstoff des Harns nicht vollständig von dem salpetersauren Harnstoff abscheiden kann; allein diese Compensation wird nie vollständig seyn können, und man bleibt stets ungewiß über die wahre Menge des Harnstoffs in dem untersuchten Harn. Da etwa 10 Proc. des in demselben enthaltenen Harnstoffs verloren gehen können, und ungefähr 30 p. M. desselben im concentrirten Harn enthalten seyn mag, so wird der Fehler, der dadurch entsteht, bis auf 3 p. M. $\frac{1}{2}$ und darüber steigen können; ein Fehler, der viel zu groß ist, als dafs er diese analytische Methode empfehlenswerth erscheinen liesse.

Allein aufer dem angeführten Grunde und dem längst bekannten, dafs der Harnstoff, wenn seine verdünnten Lösungen abgedampft werden, sich zum Theil zersetzt, giebt es noch einen anderen, welcher gegen die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs nach der von Lecanu, Simon und Lehmann angewendeten Methode spricht. Es ist nämlich neuerdings durch Werther ¹⁾ bekannt geworden, dafs die Verbindung von Kochsalz mit Harnstoff, welche ohne Zweifel im Harn enthalten ist, wenn man sie in concentrirter Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, nicht zersetzt wird,

1) Journal für practische Chemie, Bd. 35, S. 62.

sondern daß sich das Kochsalz mit dem Harnstoff auflöst, und daß es nur dann fast ungelöst zurückbleibt, wenn man die trockne Verbindung mit absolutem Alkohol behandelt. Da man nun befürchten muß, daß, wenn man alles Wasser beim Abdampfen des Harns entfernen wollte, in der trocknen festen Masse, welche man dabei erhält, noch Harnstoff, durch absoluten Alkohol unausgezogen, zurückbleiben möchte, so muß man das Harnextract noch feucht mit demselben behandeln. Dann aber wird auch das Kochsalz mit in die Auflösung eingehen, und wird von dem salpetersauren Harnstoff nicht vollständig getrennt werden können. Eben so ist es, eben weil der salpetersaure Harnstoff in Salpetersäure nicht unlöslich ist, nicht möglich, ihn von den Extractivstoffen vollständig abzuscheiden.

Es ist daher augenscheinlich, daß eine bessere Methode der Bestimmung des Harnstoffs sehr wünschenswerth, ja nothwendig ist. Ich bemühte mich daher eine solche aufzufinden.

Unter den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren und Basen, welche man bis jetzt kennt, ist keine, deren Eigenschaften zu der Hoffnung berechtigte, durch Darstellung derselben den Harnstoff vollständig niederschlagen zu können. Es blieb mir daher nichts übrig, als zu versuchen, ihn aus den Zersetzungsproducten, welche mittelst starker Agentien aus ihm erhalten werden, zu bestimmen.

Es war nicht zu hoffen, daß es möglich seyn würde den Harnstoff mittelst kaustischer Alkalien vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zu zersetzen, ohne zugleich aus den Extractivstoffen Ammoniak zu bilden. Ich suchte daher die zersetzende Einwirkung starker Säuren auf den Harnstoff zu dem Zweck zu benutzen.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche ¹⁾: »Concentrirte Säuren mit Harnstoff vermischt bewirken sogleich

1) 3. Auflage, Bd. 9, S. 439.

seine Zersetzung; die Säure verbindet sich mit Ammoniak und Kohlensäure geht unter Aufbrausen fort.« Hier- nach hatte ich die Hoffnung beim Abdampfen des Harns mit irgend einer concentrirten Säure den Harnstoff in Kohlensäure und ein Ammoniaksalz der angewendeten Säure verwandelt zu sehen. Ich machte, um mich davon zu überzeugen, folgende Versuche.

Chemisch reiner Harnstoff wurde mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure versetzt. Es zersetzte sich derselbe in der Kälte durchaus nicht. Ja er konnte mit der rauchenden Salzsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich unter Aufbrausen zu zersetzen. In der Auflösung fand sich zwar nach anhaltendem Kochen ziemlich viel Ammoniak; doch war immer noch zu viel unzersetzter Harnstoff in derselben enthalten, als dafs ich dahin zu gelangen hoffen durfte, dadurch die ganze Quantität Harnstoff endlich in Ammoniak und Kohlensäure zu zersetzen.

Die Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Harnstoff habe ich nicht weiter untersucht, da sich, wenn sie mit Harn eingedampft wird, ohne Zweifel etwas salpetrichen Säure bilden kann, welche auf den Harnstoff heftig einwirkt, ohne ihn doch in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen. Es bildet sich vielmehr durch ihre Einwirkung auf denselben Stickstoff und Kohlensäure, wie schon Vauquelin ¹⁾ angiebt.

Daher suchte ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff näher zu studiren. Schon Dumas ²⁾ hat nachgewiesen, dafs derselbe durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Durch einen Versuch mit künstlich dargestelltem Harnstoff überzeugte ich mich von der Wahrheit dieser Angabe. Auch gelang es mir auf
keine

1) *Annales de chimie*, T. XXXII, p. 110.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. XLIV, p. 274.

keine Weise, Kohlenoxydgas in dem so erzeugten Gase nachzuweisen. Im Rückstande konnte das Ammoniak beim Zusatz von Kali leicht durch den Geruch erkannt werden, und das entweichende Gas wurde in Menge von kaustischem Kali absorbirt. Es kam daher nur darauf an, nachzuweisen, daß der Harnstoff durch Schwefelsäure wirklich so zerlegt wird, daß aus der Menge des Ammoniaks oder der Kohlensäure die des Harnstoffs berechnet werden könnte.

Zu dem Ende construirte ich folgenden Apparat: Ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gasometer wurde mit einem hohen Cylinder, welcher mit sehr concentrirter Kalilösung gefüllt war, so verbunden, daß das aus demselben ausströmende Gas durch diese Auflösung streichen mußte. Aus diesem Cylinder führte ein Rohr die Luft durch den Tubulus einer kleinen, etwa 6 Loth Wasser fassenden Retorte, welche zur Aufnahme der Mischung von Harnstoff mit Schwefelsäure bestimmt war, so ein, daß sie erst dicht über der Oberfläche dieser Mischung aus dem Rohre trat. Mit der Retorte war eine kleine tubulirte Vorlage, in welcher das Ueberdestillirte (Wasser und etwas Schwefelsäure) sich ansammeln sollte, in der Weise luftdicht verbunden, daß das Ende des Retortenhalses nur sehr wenig in dieselbe hineinragte. In dem Tubulus war ein gebogenes Rohr angebracht, welches die durch den Apparat strömenden Gase in ein Glasrohr von böhmischem Glase leitete, welches zur Hälfte mit geglühtem Kupferoxyd, zur anderen Hälfte aber mit geglühtem Chlorcalcium gefüllt war. Beide Stoffe waren durch einen langen Asbestpfropf von einander getrennt. Dieses Rohr lag in einem Liebig'schen Ofen, doch natürlich so, daß das Chlorcalcium, sobald geheizt wurde, nicht heiß werden konnte. Das Kupferoxyd diente zur Aufnahme der etwa noch fortgehenden Schwefelsäure und der sich vielleicht bildenden schweflichten Säure. Ich habe mich nämlich durch Versuche

überzeugt, daß diese Säure, wenn sie, mit einem Ueberschuß von atmosphärischer Luft gemengt, langsam über schwach glühendes Kupferoxyd streicht, Sauerstoff aufnimmt und Schwefelsäure bildet, die sich mit dem Kupferoxyd verbindet.

Die Versuche geschahen auf folgende Weise: In einem Platintiegel wurde der zu denselben bestimmte künstlich dargestellte, vollkommen reine Harnstoff bei 100° C. so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm. Dann wurde er mit Vorsicht aus dem Tiegel in die Retorte geschüttet, und dieser mit dem darin noch rückständigen Harnstoff wieder gewogen. Darauf brachte ich zu dem somit dem Gewichte nach bekannten Harnstoff etwas Wasser, um ihn darin aufzulösen, und zu dieser Auflösung concentrirte Schwefelsäure, und zwar etwa 6 bis 8 Grammen.

Nachdem nun der Apparat in der oben angegebenen Weise zusammengestellt war, überzeugte ich mich zuerst davon, daß er vollkommen luftdicht war. Dann wurde ein gewogener, mit concentrirter Lösung von kautischem Kali gefüllter Liebig'scher Kaliapparat und ein gleichfalls gewogenes, mit geschmolzenem Kalihydrat gefülltes Rohr an dem freien Ende des Kupferoxyd und Chlorcalcium enthaltenden Rohrs befestigt. Jetzt leitete ich mittelst des Gasometers einen langsamen Strom atmosphärischer Luft durch den Apparat, brachte das Kupferoxyd zum sehr schwachen Rothglühen, und erhitzte langsam die Mischung in der Retorte so gelinde, daß sie kaum kochte, bis das Wasser abdestillirt war, und daß dann die Temperatur des Inhalts nicht über 180° C. steigen konnte. Bei dieser Temperatur wurde die Retorte erhalten, bis sich nicht die geringste Spur mehr von Blasen aus der darin enthaltenen Flüssigkeit entwickelte und Dämpfe von Schwefelsäure sich in derselben zu bilden anfangen. Dann liefs ich den Apparat erkalten, setzte aber das Durchleiten von Gas noch mehr

als zwei Stunden lang fort, um mit Sicherheit alle Kohlensäure aus dem Apparate auszutreiben. Bei dem ersten Versuche war es schon früher abgebrochen worden, und ich erkläre mir daraus, daß die durch denselben erhaltene Kohlensäuremenge zu gering ausgefallen ist.

Die Menge der Kohlensäure konnte nun unmittelbar durch die Gewichtszunahme des Kaliapparats und Kalirohrs bestimmt werden. Der Rückstand in der Retorte aber wurde in eine Schale ausgegossen, mit Wasser der Rest herausgespült und die Flüssigkeit vorsichtig wieder eingedampft. Dann setzte ich zu der stark concentrirten, wieder erkalteten Flüssigkeit etwas Salzsäure, darauf die gehörige Menge Platinchlorid, und endlich eine Mischung von Alkohol und Aether. Da aber die Flüssigkeit der Hauptmasse noch aus concentrirter Schwefelsäure bestand, so brauchte ich die Vorsicht, die Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge vorsichtig übereinander zu gießen, und sie dann erst schnell durcheinander zu mischen. Dadurch wurde eine allzugroße Erwärmung leicht vermieden. Wenn es mir begegnete, daß ich nicht hinreichend Platinchlorid zugesetzt hatte, was sehr leicht an dem entstandenen Niederschlag erkannt werden konnte, der schnell und schwer zu Boden sinkt, wenn hinreichend Platinchlorid hinzugesetzt worden ist, dagegen locker aufgeschwemmt bleibt, wenn noch schwefelsaures Ammoniak zugegen ist, so setzte ich einfach noch Platinchlorid hinzu. Dadurch verwandelte sich auch das gefällte schwefelsaure Ammoniak sogleich in Ammoniumplatinchlorid. Nachdem der Niederschlag so etwa 8 bis 10 Stunden gestanden hatte, wurde er abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln geglüht und gewogen. Ein Atom Harnstoff mußte auf die angegebene Weise zwei Atome Platin und zwei Atome Kohlensäure geben.

Wie ich schon oben erwähnte, war bei dem ersten Versuche die Menge der aufgefangenen Kohlensäure zu

gering, weil nicht lange genug atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet worden war. Bei der zweiten, dritten und vierten mißglückte die Bestimmung des Platins.

I. Aus 0,386 Grm. Harnstoff erhielt ich so 0,274 Grm. Kohlensäure und 1,257 Grm. Platin. Ersteres würde 0,3756 Grm. oder 97,31 Proc., und dieses 0,3844 Grm. oder 99,59 Proc. Harnstoff entsprechen. Der Verlust beträgt also nach ersterer Bestimmung 2,69, nach letzterer 0,51 Proc.

II. Aus 0,312 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,2273 Grm. Kohlensäure, was 0,3116 Grm. oder 99,87 Proc. Harnstoff entspricht. Es ist also 0,13 Proc. verloren gegangen.

III. 0,449 Grm. Harnstoff gaben 0,3263 Grm. Kohlensäure. Daraus berechnet man 0,4472 Grm. oder 99,60 Proc. Harnstoff. Es sind also 0,40 Proc. Harnstoff verloren gegangen.

IV. 0,4557 Grm. Harnstoff gaben 0,3322 Grm. Kohlensäure, d. h. 0,4554 Grm. oder 99,93 Proc. Harnstoff. Verlust 0,07 Proc.

V. 0,4808 Grm. Harnstoff gaben 0,349 Grm. Kohlensäure und 1,579 Grm. Platin. Ersteres entspricht 0,4784 Grm. oder 99,50 Proc., letzteres 0,4828 Grm. oder 100,42 Proc. Harnstoff.

VI. Aus 0,4665 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,339 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,4647 Grm. oder 99,61 Proc. Harnstoff und 0,1519 Grm. Platin, entsprechend 0,4645 Grm. oder 99,57 Proc. Harnstoff.

VII. 0,2382 Grm. Harnstoff gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 0,1743 Grm. Kohlensäure und 0,777 Grm. Platin. Jenes entspricht 0,239 Grm. oder 100,34 Proc., dieses 0,2376 Grm. oder 99,75 Proc. Harnstoff.

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß in der That die Quantität des Harnstoffs durch die Menge der durch Einwirkung heißer Schwefelsäure erzeugten Kohlensäure oder des Ammoniaks der Quantität nach bestimmt wer-

den kann. Aus dem Gewichte der Kohlensäure die Quantität des Harnstoffs im Harn zu bestimmen, ist wegen des dazu nöthigen complicirten Apparats nicht bequem. Auch wäre diese Methode gewiss weniger genau, da wegen des niedrigen Atomgewichts der Kohlensäure, gegen das des Platins gehalten, schon ein kleiner Fehler im Versuche einen bedeutenden Fehler des Resultats verursachen könnte. Es liegt mir daher nur ob, die Anwendbarkeit der Methode, den Harnstoff im Harn aus dem durch Schwefelsäure gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, nachzuweisen.

Zunächst handelt es sich jetzt darum, zu zeigen, ob nicht die Anwesenheit des Kalis in jedem Harn die Anwendung dieser Methode unmöglich machte. Zugleich schien es mir nothwendig, mich zu überzeugen, daß in der That, wie Liebig in seinem Aufsatz: »Ueber die Constitution des Harns des Menschen und der fleischfressenden Thiere« ¹⁾, nach einem Versuche von Schloßberger behauptet, kein Ammoniak, oder doch nur unwesentliche Spuren davon, im frisch gelassenen Harn enthalten seyen. Zu diesem letzten Zweck versetzte ich ganz frisch gelassenen Harn mit Platinchlorid, etwa dem dreifachen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt und mit ätherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen. Er konnte noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze neben Kaliumplatinchlorid und vielleicht neben Ammoniumplatinchlorid enthalten. Nachdem dieser Niederschlag getrocknet worden war, wurde er in das Filtrum eingehüllt, in einem gewogenen, gut zugedeckten Platintiegel geglüht, bis aus dem rothglühenden Tiegel keine Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde sein Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen und die Flüssigkeiten in einer Porcellanschale abfiltrirt, dann der Tiegel mit Wasser so lange ausge-

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. 50, S. 195.

waschen, bis die vom Filtrum abfließende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Der Tiegel, wie das Filtrum, wurden nun getrocknet, dieses in jenem vollständig verbrannt und gewogen. Auf diese Weise erhielt ich, nach Abzug der Asche des Filtrums, eine Menge Platin, die dem Kali und Ammoniak im Harn entsprechen würde, wenn dieses vorhanden wäre. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Abdampfen mittelst Platinchlorid und Alkohol einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthalten konnte. Ammoniumplatinchlorid war natürlich nicht mehr in dem Niederschlage vorhanden. Wurde das Filtrum mit diesem Niederschlag eben so behandelt, wie oben, so konnte die Quantität Platin, welche der Menge des Kalis im Harn entspricht, bestimmt werden. War kein Ammoniak vorhanden, so mußte das Gewicht beider erhaltenen Mengen Platin gleich seyn. Da dieß aber nicht der Fall war, wie die folgenden Versuche zeigen, so ist die Gewichts-differenz nicht anders als durch die Anwesenheit des Ammoniaks zu erklären.

Etwa 80 Grm. Harn gaben nämlich 0,509 Grm. und 0,1913 Grm. Platin, jenes dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, dieses nur dem Ammoniumplatinchlorid entsprechend.

Aus etwa 50 Grm. Harn erhielt ich 0,538 Grm. und 0,309 Grm. Platin, wovon jenes dem Kali und Ammoniak, dieses dem Kali allein entspricht. Die Differenz von 0,229 Grm. giebt das Gewicht des Platins, welches dem Ammoniak allein entspricht. Um mich mit Bestimmtheit zu überzeugen, daß diese Differenzen der beiden Quantitäten Platin wirklich in der Gegenwart von Ammoniak ihren Grund haben, fällte ich noch mehrmals von verschiedenen gesunden Personen frisch gelassenen Harn auf die angegebene Weise mit Platinchlorid, absolutem Alkohol und Aether, und behandelte den gut ausgewaschenen, mit Wasser angeschüttelten Niederschlag

in der Wärme anhaltend mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, und der trockne Rückstand in einem trocknen Reagirgläschen erbitzt. Es sublimirte stets eine nicht unbedeutende Menge Salmiak, der leicht als solcher erkannt werden konnte. Der nicht flüchtige Rückstand wurde nur grau, nicht schwarz gefärbt, ein Beweis, daß die bedeutende Menge des im Sublimat enthaltenen Ammoniaks nicht erst bei der Sublimation selbst aus organischen Stoffen gebildet seyn konnte. Ob dieses Ammoniak der schon in der Blase eingeleiteten Zersetzung des Harnstoffs seinen Ursprung verdankt, oder auf welche Weise es sonst in den Harn gelangt ist, lasse ich unentschieden.

Da nun nach diesen Versuchen sowohl Kali als Ammoniak im Harn enthalten ist, so schien es, als wenn die Methode, den Harnstoff aus dem aus ihm gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, auch nicht die gewünschte Genauigkeit haben würde. Allein ich hoffte, daß sich die Menge des Kalis und des Ammoniaks im Harn würde genau bestimmen lassen, und daß also mittelst dieser Correction, durch welche zugleich noch zwei andere Stoffe ihrer Quantität nach bestimmt würden, dennoch eine vollkommene Genauigkeit in jene Methode gebracht werden könne.

Um mich davon zu überzeugen, fällte ich drei verschiedene, gewogene Mengen desselben frisch gelassenen Harns, und bestimmte die darin enthaltenen Mengen Ammoniak und Kali auf die oben angegebene Weise. Was das Abwägen von verschiedenen Portionen desselben Harns anbelangt, so will ich hier erwähnen, wie ich dabei operirte, um die durch Verdunstung der Flüssigkeit leicht eintretenden Fehler möglichst zu vermeiden. Ich wählte dazu ein kleines, mit einer Zange leicht zu handhabendes Becherglas, welches mit dem Harn gefüllt und mit einem runden Deckglas bedeckt wurde. Es ent-

hielt die ganze Menge des zu den verschiedenen Versuchen bestimmten Harns. An einer Stelle war der Rand des Gläschens mit Talg bestrichen, und hier wurde, nachdem es auf der Waage sich in's Gleichgewicht der Temperatur mit dem umgebenden Medium gesetzt hatte und gewogen worden war, ein Theil der Flüssigkeit mittelst der Zange in das dazu bestimmte Gefäß gegossen. Dann wurde das Gläschen schnell wieder auf die Waage gebracht, zugedeckt und gewogen. Nun goß ich eine neue Portion auf dieselbe Weise aus, wog wieder und so fort, bis ich die gehörige Anzahl gewogener Portionen Harn hatte. Auf diese Weise verfuhr ich bei allen folgenden Versuchen.

Von demselben frisch gelassenen Harn gaben:

I. 17,6742 Grm. 0,1945 Grm., also 11,00 p. M. Platin, welches als Kalium- und Ammoniumplatinchlorid aus demselben niedergefallen war. Die Bestimmung des Platins, welches dem Kaliumplatinchlorid allein entsprach, mißglückte durch einen Zufall.

II. 14,0766 Grm. gaben 0,1535 Grm., also 10,90 p. M. Platin, welches dem Kali und Ammoniak im Harn entspricht, und 0,0387 Grm. oder 2,75 p. M. Platin, das dem Kali entspricht. Hieraus folgt, daß der Harn 1,315 p. M. Kali und 2,16 p. M. Ammoniak enthält.

III. 14,430 Grm. gaben 0,1595 Grm. oder 11,05 p. M. und 0,040 Grm. oder 2,77 p. M. Platin, wovon ersteres dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, letzteres nur dem Kaliumplatinchlorid seinen Ursprung verdankt. Danach enthielt der Harn 1,325 p. M. Kali und 2,19 p. M. Ammoniak.

Die Uebereinstimmung der Resultate läßt nichts zu wünschen übrig. Sie ist größer, als ich es selbst gehofft hatte. Ich stelle die Resultate zur besseren Uebersicht neben einander.

Es wurden erhalten:

	I.	II.	III.
Aus der Summe des			
Kallium- und Ammoniumplatinchlorids	11,00 p. M.	10,90 p. M.	11,05 p. M. Platin.
Aus dem Kaliumplatinchlorid	- -	2,75 p. M.	2,77 p. M. Platin.
Im Ammoniumplatinchlorid waren also	- -	8,15 p. M.	8,28 p. M. Platin.

Es waren demnach in dem Harn enthalten:

	II.	III.
Kali	1,315 p. M.	1,325 p. M.
Ammoniak	2,16 p. M.	2,19 p. M.

Nachdem ich somit die Frage, ob die Gegenwart des Ammoniaks und Kalis im Harn der Bestimmung des Harnstoffs aus dem daraus gebildeten Ammoniak so hindernd entgegengetreten müsse, daß sie dadurch unbrauchbar würde, verneinend beantwortet hatte, handelte es sich jetzt darum, ob die übrigen Stoffe, welche im Harn vorhanden sind, nicht gleichfalls, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, Ammoniak erzeugen.

Zuerst untersuchte ich, wie sich Harnsäure zu concentrirter Schwefelsäure verhält. Bekanntlich bildet sie mit derselben, nach Fritzsche ¹⁾, eine Verbindung, welche, wie dieser schon gefunden hat, ungefähr bei 150° C. zersetzt wird. Welcher Art diese Zersetzung sey, giebt er aber nicht an. Als ich vollkommen reine Harnsäure ²⁾ und Schwefelsäure mit einander bis 180° C. er-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 14, S. 243. (1838.)

2) Die Säure war analysirt worden, um ihre Reinheit bestimmt nachzuweisen. Die Resultate der Analysen sind:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,72	35,57	35,61
Wasserstoff	2,46	2,47	2,37
Stickstoff	—	—	33,57
Sauerstoff	—	—	28,45
			<hr/> 100.

hitzte, entstand ein starkes Aufbrausen, und schweflichte Säure war durch den Geruch leicht wahrzunehmen. Im Rückstande fand ich Ammoniak in nicht unbedeutender Menge. Als ich die hierbei entweichenden Gase über Quecksilber auffing, konnte ich darin neben schweflichter Säure leicht Kohlensäure und Kohlenoxydgas nachweisen.

Hiernach erschien mir anfänglich die Anwendbarkeit der Methode, aus der Quantität des aus dem Harnstoff mittelst Schwefelsäure erzeugten Ammoniaks die Menge desselben zu bestimmen, sehr zweifelhaft. Allein da einestheils die Menge der im Harn enthaltenen Harnsäure nur sehr gering ist, indem sie in der Regel nicht 1 p.M. desselben übersteigt, andererseits aber der größte Theil oder fast die ganze Menge derselben mittelst Salzsäure abgeschieden werden kann, so gab ich es dennoch noch nicht auf, diese Versuche weiter fortzusetzen.

Zunächst kam es darauf an, zu bestimmen, wie viel Ammoniak aus reiner Harnsäure gebildet werden könne, wenn man sie mit Schwefelsäure bei 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Um die Quantität des Ammoniaks zu bestimmen, wurde die dadurch erhaltene ammoniakhaltige Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrum gut ausgewaschen. Darauf dampfte ich die Flüssigkeit ein, bis kein Wasser mehr entwich, setzte etwas Salzsäure, Platinchlorid in gehöriger Menge und ätherhaltigen Alkohol hinzu, und mischte die Flüssigkeiten. Aus dem Niederschlage wurde auf die bekannte Weise durch Glühen und Verbrennen des Filtrums das Platin rein erhalten und gewogen. Aus dem Gewichte desselben wurde die Menge des Ammoniaks berechnet.

So erhielt ich aus 0,2433 Grm. Harnsäure 0,5177 Grm. Platin. Diefs entspricht 0,1372 Grm. Ammoniak, oder 0,0743 Grm., d. h. 30,54 Proc. Stickstoff. Da die Harnsäure 33,57 Procent Stickstoff enthält, so war der

größte Theil, aber nicht die ganze Menge des Stickstoffs derselben in Ammoniak verwandelt worden.

Da nun im Harn durchschnittlich 1 p. M. Harnsäure enthalten ist, so würde man unter der Voraussetzung, daß die ganze Menge des in derselben enthaltenen Stickstoffs durch Einwirkung der Schwefelsäure in Ammoniak verwandelt wird, 0,62 p. M. Ammoniak zu viel erhalten, d. h. 0,71 p. M. Harnstoff zu viel, wenn man nicht die Harnsäure vorher abschiede. Für genaue Analysen wäre es daher erforderlich, sie auf die bekannte Weise mittelst Salzsäure abzuscheiden, ehe man den Harn mit Schwefelsäure abdampfte. Die Anwesenheit jener Säure ist natürlich ohne Einfluß auf das Resultat, da auch sie den Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, obgleich weit weniger energisch, als concentrirte Schwefelsäure.

Es fragte sich nun, wie sich die Extractivstoffe des Harns gegen Schwefelsäure verhalten. Bekanntlich können wir sie nicht alle von dem Harnstoff mit vollkommener Genauigkeit scheiden. Doch durfte ich es nicht unterlassen, wenigstens zu untersuchen, ob diejenigen Extractivstoffe desselben, welche sich vollkommen von ihm scheiden lassen, dadurch kein Ammoniak bilden.

Zu dem Zweck extrahirte ich den bei der Verdampfung von 8 bis 10 Unzen frischen Harns bleibenden Rückstand mit absolutem Alkohol, und wusch das nicht Gelöste damit aus. Dieses wurde in wenigem Wasser aufgelöst, und die darin ungelöst bleibenden harnsauren und phosphorsauren Salze der alkalischen Erden abfiltrirt, endlich die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die Auflösung in absolutem Alkohol versetzte ich mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange, als dadurch noch ein Niederschlag entstand, filtrirte und wusch ihn mit Alkohol aus. Diese Bleioxydverbindung wurde noch feucht mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt

und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Abdampfen entwickelten sich zuletzt Dämpfe von Salzsäure, die ohne Zweifel dem in der alkoholischen Flüssigkeit mitgefällten Chlorblei ihren Ursprung verdanken, und die Masse färbte sich schwarz. Diese beiden so erhaltenen extractartigen Massen wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen mit einander gemischt und von Neuem im Wasserbade abgedampft. Ich hoffte so, diese Extractivstoffe zwar mit den löslichen Salzen des Harns gemischt, aber doch frei von Harnstoff erhalten zu haben.

Nachdem diese Masse unter stetem Umrühren so weit abgedampft worden war, daß sie nach dem Erkalten zwischen den Fingern geknetet werden konnte, ohne bedeutend an denselben anzukleben, wurden zwei Portionen davon abgewogen, wovon ich die eine sogleich in wenig Wasser und Salzsäure auflöste. Dann wurde Platinchlorid und ätherhaltiger Alkohol hinzugesetzt, der Niederschlag nach sechs Stunden abfiltrirt, getrocknet, geglüht und mit salzsäurehaltigem Wasser die darin löslichen Stoffe ausgezogen. Das so erhaltene Platin wurde geglüht und gewogen. Die andere Portion des Extracts wurde gleichfalls in wenig Wasser in einem großen Platintiegel gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, und damit bis zu 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dann wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrum ausgewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, mit etwas Salzsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol versetzt, und der erhaltene Niederschlag wie in dem ersten Versuche behandelt. Die Mengen des in beiden Versuchen erhaltenen Platins, auf 100 Theile berechnet, mußten gleich seyn, wenn durch Einwirkung der Schwefelsäure kein Ammoniak gebildet war.

Ich erhielt aus 0,5195 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts 0,1215 Grm. Platin, und aus 0,719

Grm. desselben, welche nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,125 Grm. Platin. Ersteres beträgt in Procenten des angewendeten Extracts 23,39, letzteres 17,39. Es war also wirklich, und zwar 6 Proc. mehr Platin aus dem mit Schwefelsäure behandelten Extract erhalten worden. Allein die zu dem Versuche mit Schwefelsäure angewendete Menge des Extracts betrug mehr als $\frac{1}{2}$ des aus 8 bis 10 Unzen erhaltenen Quantums, es würde also, wenn ich die am wenigsten günstigen Zahlen auswähle, etwa 10 Grm. Harn 0,006 Grm. Platin zu viel gegeben haben, das heisst 0,6 p.M. Diefs entspricht aber 0,18 p. M. Harnstoff, also einer so unbedeutenden Menge, dafs sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einflufs hat. Allein ich vermuthete, dafs noch etwas Harnstoff in dem Extracte enthalten seyn möchte, und dafs dieser Ueberschufs an Platin davon abzuleiten sey.

Um diefs zu untersuchen fällte ich die concentrirte wässrige Lösung der noch übrigen Menge des Extracts mit absolutem Alkohol, und schlug das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd nieder. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das überschüssig zugesetzte Bleioxyd gefällt, das Filtrat eingedampft und mit Salpetersäure versetzt. Es bildeten sich in der That nach einiger Zeit unter dem Mikroskop leicht erkennbare Krystallchen von salpetersaurem Harnstoff. Ausserdem mufsten auch Spuren von Harnsäure in diesem Extracte seyn, da sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist, und auch diese mufs zu diesem Platinüberschufs beigetragen haben.

Da ich glaubte, dafs der Grund, weshalb der Harnstoff nicht vollständig entfernt worden sey, darin liegen möchte, dafs die durch absoluten Alkohol extractartig ausgeschiedenen Stoffe den Harnstoff eingeschlossen haben möchten, so dafs sie durch absoluten Alkohol nicht ausgewaschen werden konnten, so zog ich bei einem zweiten Versuche diese extractiven Stoffe mehrfach mit heifsem absoluten Alkohol aus, nachdem sie vorher je-

desmal mittelst etwas Wasser in den syrupartigen Zustand versetzt worden waren, verfuhr aber sonst eben so wie vorher.

Aus 0,5925 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts erhielt ich 0,188 Grm. Platin, und aus 0,7945 Grm. desselben, die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,206 Grm. Platin, oder in Procenten 31,7 und 25,9 Platin. Ich hatte also auch hier 5,8 Proc. Platin zu viel aus den mit Schwefelsäure behandelten Extractivstoffen erhalten. Diefs würde, freilich nur nach ungefährender Schätzung der Gewichte der angewendeten Menge Harn und des daraus erhaltenen Extracts, etwa 0,15 bis 0,17 p. M. Harnstoff zu viel ergeben, wenn die Extractivstoffe des Harns Veranlassung zu dieser Ammoniakkbildung wären. Ich fand aber auch in diesen extractartigen Stoffen auf die oben angegebene Weise noch Spuren von Harnstoff; es ist also gewifs, dafs wenigstens noch ein Theil des Ueberschusses an Platin dem noch nicht ganz entfernten Harnstoff seinen Ursprung verdankt; im höchsten Grade wahrscheinlich ist es aber, dafs er allein dadurch und durch die Anwesenheit von Spuren Harnsäure zu erklären ist.

Ich wiederholte den Versuch jetzt noch einmal, doch so, dafs ich den in absolutem Alkohol unlöslichen Theil besonders untersuchte, und dafs ich den darin löslichen Theil aus seiner wässrigen Lösung, um das Chlorblei möglichst entfernen zu können, mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlug, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte und die Flüssigkeit zur Trockne abdampfte. Es blieb ein braunes Extract zurück, wovon ein Theil in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt, auch nach langer Zeit keinen Niederschlag gab. Die noch übrige Menge desselben wurde mit etwas Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, und auf die Weise behandelt, wie oben. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt ebenfalls bei zwei Versu-

chen keine Spur von Ammoniak. Denn als sie mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat wieder abgedampft, und mit Platinchlorid und ätherischem Alkohol versetzt wurde, schied sich auch nach langer Zeit kein Ammoniumplatinchlorid ab. Es ist also sicher, daß diejenigen Extractivstoffe des Harns, welche in absolutem Alkohol auflöslich und durch essigsaures Bleioxyd aus wässriger Lösung fällbar sind, durch die Behandlung mit Schwefelsäure kein Ammoniak bilden.

Zur Darstellung der in absolutem Alkohol unlöslichen Extractivstoffe hatte ich bei dem ersten, jetzt zu erwähnenden Versuche 280 Grm. Harn angewendet. Die ganze Menge des daraus erhaltenen Extracts betrug 1,268 Grm. Davon wurden 0,397 Grm. mit Schwefelsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol wie oben behandelt. Ich erhielt daraus 0,167 Grm. oder 42,07 Proc. Platin. 0,398 Grm. des Extracts, die nicht mit Schwefelsäure behandelt, sondern unmittelbar in Wasser gelöst, und mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol gefällt worden waren, gaben 0,136 Grm. Platin oder 34,17 Proc. 100 Th. des Extracts gaben also, mit Schwefelsäure behandelt, 7,90 Th. Platin mehr, als wenn sie nicht mit dieser Säure behandelt worden wären. Diefs beträgt auf die ganze Menge des aus 280 Grm. erhaltenen Extracts, d. h. auf 1,268 Grm. berechnet, 100,17 Grm. Platin. 280000 Th. Harn gaben also 100,17 Th. Platin, welches, wenn das durch dasselbe nachgewiesene Ammoniak wirklich nicht aus noch nicht vollständig abgeschiedenem Harnstoff oder aus Spuren von Harnsäure, sondern aus den Extractivstoffen gebildet worden wäre, einen Ueberschuß von 30,63 Th. Harnstoff auf die angegebene Menge Harn oder von 0,11 p. M. ausmachen würde. Selbst diels angenommen, würde also diese hiedurch veranlafte Differenz so gering seyn, daß sie auf die Güte der Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht von Einfluß ist. Ich bin aber der Meinung, daß auch hier noch die An-

wesenheit geringer Mengen von Harnstoff und Harnsäure die Ursache dieser Ammoniakbildung war, obgleich es mir in diesem Falle nicht gelang, sie nachzuweisen.

Als ich denselben Versuch noch einmal wiederholte, erhielt ich aus 240 Grm. Harn 1,701 Grm. eines Extractes, wovon 0,5657 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, 0,146 Grm. oder 25,81 Proc. und 0,4993 Grm., die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,0945 Grm. oder 18,93 Proc. Platin lieferten. 100 Th. des Extracts gaben also 6,88 Th. Platin mehr nach Einwirkung der Schwefelsäure, als vor derselben. 1,701 Th. des Extracts gaben also 117,03 Th. Platin, und dies würde 35,79 Th. Harnstoff entsprechen. Dieses beträgt, auf den Harn berechnet, 0,15 p. M. · Also auch hier wäre der Fehler so unbedeutend, daß er auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluß hätte, wenn ich diese Differenz auch als einen Fehler anerkennen müßte. Aber in der noch übrigen Menge des Extracts konnte ich noch eine, wenn auch höchst geringe Spur Harnstoff nachweisen. Es ist dieselbe also wenigstens nicht ganz, wahrscheinlich aber gar nicht auf Rechnung der Extractivstoffe zu schreiben.

Hiebei muß ich noch darauf aufmerksam machen, daß die hiedurch nachgewiesene Schwierigkeit, mit der man bei Abscheidung des Harnstoffs von den Extractivstoffen des Harns mittelst absoluten Alkohols zu kämpfen hat, einen neuen Grund für die Ungenauigkeit der früheren Methode der Bestimmung des Harnstoffs liefert.

Endlich habe ich noch einen Versuch gemacht mit denjenigen Extractivstoffen, welche aus frischem Harn unmittelbar durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Ich versetzte 300 Grm. Harn mit einem Ueberschuß desselben, filtrirte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser aus. Darauf rührte ich ihn mit Wasser an, und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft. Von dem noch feuchten, 1,608 Grm.

wie-

wiegenden Rückstände wurden 0,4125 Grm. und 0,551 Grm. abgewogen. Jene wurden in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und mit Platinchlorid, Alkohol und Aether versetzt. Es fiel nur ein wenig phosphorsaure Kalkerde nieder. In dem geglühten Niederschlage konnte nicht eine Spur Platin entdeckt werden.

Die andere Portion des Extracts (0,551 Grm.) wurde, wie oben, mit Schwefelsäure, Platinchlorid etc. behandelt. Ich erhielt daraus 0,0085 Grm. Platin. Diefs beträgt auf 1000 Th. des Harns 0,083 Th. Platin, und dies würde bei der Berechnung des Harnstoffs einen Fehler von 0,025 p. M. veranlassen. Es ist aber wohl keinem Zweifel unterworfen, daß diese geringe Ammoniakbildung durch die Gegenwart einer Spur Harnsäure zu erklären ist. Denn durch basisch essigsaures Bleioxyd mußte auch harnsaures Bleioxyd sich bilden, welches, nach Bensch ¹⁾, in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist. Wurde das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, so mußte sich eine geringe Spur dadurch frei gewordene Harnsäure in dem Wasser auflösen, welche also auch im Extracte enthalten seyn mußte.

Die übrigen extractartigen Materien des Harns von Harnstoff rein zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Ich konnte daher nur versuchen, es möglichst wahrscheinlich zu machen, daß bei Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn bei einer Temperatur, die nur bis 180° C. steigt, der Harnstoff und die Harnsäure allein es sind, welche die Bildung von Ammoniak veranlassen können. Ich benutzte dazu die Thatsache, daß der Harnstoff bei der angegebenen Zersetzung gleiche Atome Kohlensäure und Ammoniak liefert. Bildete ein anderer Stoff aus dem Harn bei dieser Einwirkung nur Kohlensäure oder nur Ammoniak, so konnte das Verhältniß dieser beiden Stoffe nicht das angegebene bleiben. Bildete er

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 206.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVI.

aber beides, so würde es höchst unwahrscheinlich seyn, daß sie gerade in demselben Verhältniß daraus erzeugt werden sollten, wie aus dem Harnstoff, und nur wenn dieses der Fall wäre, würde das Verhältniß der aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugten Menge Ammoniak und Kohlensäure dasselbe bleiben, wie wenn sie aus reinem Harnstoff entstanden wären. Erzeugt sich also durch Schwefelsäure aus dem Harn so viel Ammoniak und Kohlensäure, daß ihr Gewicht im Verhältniß ihrer Atomgewichte steht, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß nur der Harnstoff zur Bildung sowohl dieser Kohlensäure, als dieses Ammoniaks beigetragen hat.

Da aber aus dem Obigen hervorgeht, daß auch die Harnsäure Kohlensäure und Ammoniak bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet, so mußte entweder diese vor dem Versuche abgeschieden, oder nachgewiesen werden, daß die Kohlensäure und das Ammoniak, welche dadurch aus ihr erzeugt werden, gleichfalls im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen. Ersteres war nicht möglich, da der Harn zu dem Ende mit Salzsäure lange Zeit hätte stehen müssen, während dessen ohne Zweifel schon Harnstoff zersetzt werden, also Kohlensäure entweichen mußte. Um letzteres nachzuweisen, stellte ich mir einen Apparat zusammen, welcher im Wesentlichen eben so construirt war, wie der oben, als ich von der Einwirkung der Schwefelsäure auf reinen Harnstoff sprach, beschriebene. Nur mußte um deswillen eine Aenderung eintreten, weil bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure auch Kohlenoxydgas, welches, über glühendes Kupferoxyd geleitet, die Menge der Kohlensäure hätte vermehren müssen, gebildet wird, was bei dem Harnstoff, wie oben erwähnt, nicht der Fall ist. Deshalb schaltete ich an Stelle des mit Kupferoxyd und Chlorcalcium gefüllten Rohrs ein anderes ein, in welchem mit feuchtem Bleisuperoxyd überdeckte Glasscherben enthalten waren, mit welchem ich ein Chlorcalciumrohr verband. Jenes

war zur Aufnahme der Dämpfe von Schwefelsäure und der schweflichten Säure bestimmt.

Ich liefs nun in dem Apparate Schwefelsäure auf Harnsäure auf dieselbe Weise einwirken, auf welche ich, wie oben erwähnt, den Harnstoff durch sie zersetzte. Die Operation war ganz dieselbe wie bei den genannten Versuchen, mit der einzigen Abänderung, welche nothwendig durch die Vertauschung des mit Kupferoxyd gefüllten Rohrs mit einem anderen, das feuchtes Bleisuperoxyd enthielt, bedingt war.

Aus 0,3133 Grm. Harnsäure erhielt ich 0,2125 Grm. Kohlensäure und 0,677 Grm. Platin. Nimmt man an, dafs 1000 Th. Harn durchschnittlich einen Theil Harnsäure enthalten, so würde der Gewichtszuwachs der Kohlensäure und des Platins, welcher wegen der Anwesenheit der Harnsäure zu den aus dem Harnstoff erhaltenen Quantitäten derselben hinzukommen mufs, 0,68 und 2,16 p. M. betragen. Diese Zahlen stehen nicht ganz genau im Verhältnisse der Atomgewichte der Kohlensäure und des Platins, sie weichen aber nur wenig von diesem Verhältnifs ab, und berechnet man die diesen Mengen entsprechenden Quantitäten Harnstoff, so würde die Differenz derselben den Fehler angeben, welcher höchstens bei den beabsichtigten Versuchen durch die Anwesenheit der Harnsäure veranlafst werden würde. Diese Quantitäten Harnstoff betragen aber 0,93 und 0,66 p. M. des angewendeten Harns. Der Fehler würde also 0,27 p. M. betragen, und zwar würde so viel Harnstoff *zu viel* aus der Menge der Kohlensäure berechnet werden müssen. Wenn man aber an Harnsäure sehr armen Harn zu den Versuchen wählte, so würde dieser Fehler noch bedeutend verringert werden. Ich hielt daher dafür, dafs bei Anwendung solchen Harns die Versuche ein durchaus genügendes Resultat liefern müfsten, auch wenn die Harnsäure nicht vorher abgeschieden würde.

Noch habe ich darauf aufmerksam zu machen, dafs

die obiger Menge Platin entsprechende Quantität Stickstoff, nämlich 31,02 Proc. sehr nahe mit der übereinstimmt, welche ich nach dem weiter oben angeführten Versuche erhalten hatte. Dort betrug sie 30,54 Proc.

Außerdem aber, daß nachgewiesen werden mußte, daß die aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugte Mengen Ammoniak und Kohlensäure im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen, war es nothwendig zu zeigen, daß derselbe Harn stets dieselbe Menge Kohlensäure und Ammoniak auf die angegebene Weise lieferte. Diefes geschah auf die Weise, daß außer dem Harn, welcher in dem sogleich zu erwähnenden Apparate mit Schwefelsäure erhitzt wurde, noch eine zweite Quantität desselben auf dieselbe Weise in einem Tiegel zersetzt wurde, während die Kohlensäure verloren ging.

Der Apparat, welcher zu den jetzt zu erwähnenden Versuchen diente, war derselbe, welcher bei Zersetzung der Harnsäure durch Schwefelsäure benutzt worden war; nur mußte wegen des Gehalts des Harns an Chlormetallen, aus denen nothwendigerweise Salzsäure bei Einwirkung heißer Schwefelsäure entwickelt werden mußte, vor dem Rohr mit Bleisuperoxyd ein anderes Rohr eingeschaltet werden, welches mit von einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetzten Glasscherben gefüllt war.

Als ich mir eben diesen Apparat zusammengestellt hatte, erfuhr ich zufällig, daß Hr. Dr. Ragsky in Gießen sich schon seit dem Sommer vorigen Jahres mit derselben Arbeit beschäftigt, und daß er sie fast vollendet habe. Abgesehen davon, daß ich es bedauert hätte, eine so weit vorgeschrittene Arbeit um deswillen plötzlich abubrechen, hielt ich dafür, daß es für die Sache selbst sehr vortheilhaft sey, wenn sie von zwei Chemikern, welche durchaus von einander unabhängig sind, gleichzeitig bearbeitet würde. Ich setzte daher meine Arbeit fort. Doch sehe ich mich veranlaßt zu bemerken, daß ich, auch wenn dieselbe etwa früher erscheinen sollte, als

die des Dr. Ragsky, nicht damit beabsichtige, diesem die Priorität des Gedankens, den Harnstoff aus dem durch Schwefelsäure daraus erzeugten Ammoniak zu bestimmen, streitig zu machen. Nur muß ich für mich gleichfalls die Anerkennung vollkommener Unabhängigkeit meiner Arbeit in jedem ihrer Theile in Anspruch nehmen.

Die Versuche geschahen nun auf folgende Weise: Es wurden drei gewogene Quantitäten desselben frisch gelassenen Harns in die Retorte, in einen großen Platintiegel und in ein Becherglas gebracht. Aus der letzteren Quantität wurde mittelst Platinchlorid, absoluten Alkohol und Aether auf die oben angegebene Weise diejenige Menge Platin bestimmt, welche aus dem dadurch gefällten Kalium- und Ammoniumplatinchlorid erhalten werden konnte.

Diejenige Quantität, welche in die Retorte gebracht worden war, wurde eben so in dem neuen Apparate behandelt, wie in dem früher beschriebenen die Auflösung des reinen Harnstoffs. Jedoch gebrauchte ich stets die Vorsicht, zu beobachten, ob nicht beim Zusatz von Schwefelsäure zu dem Harn (wobei er sich natürlich stark erhitze) eine geringe Gasentwicklung bemerkt werden könnte. Ich habe nie etwas der Art beobachten können. Ferner wurde die schwarze, in Wasser unlösliche Substanz, welche übrigens, außer Kohlenstoff, noch Stickstoff, und wahrscheinlich auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthielt, wenn die Flüssigkeit aus der Retorte gespült wurde, abfiltrirt, das Filtrum ausgewaschen, und die abfiltrirte Flüssigkeit, erst nachdem sie eingedampft worden ist, auf die erwähnte Weise gefällt. Endlich liefs ich die Temperatur der Flüssigkeit, welche durch ein Thermometer regulirt wurde, nur bis 160° oder 170° steigen, wobei der Harnstoff schon vollständig zersetzt wird, während eine Kohlensäurebildung aus den Extractivstoffen des Harns weniger zu fürchten ist als bei höherer Temperatur.

Diejenige Menge Harn endlich, welche in den großen Platintiegel gegossen worden war, wurde mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und zuerst bei offenem Tiegel über einer höchst kleinen Spiritusflamme erhitzt, bis das Wasser zum größten Theil verdunstet war, ohne daß die Flüssigkeit zum Kochen gekommen wäre. Dann bedeckte ich den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitze ihn so, daß der Inhalt desselben keine höhere Temperatur als 180° C. annehmen konnte. Die Einwirkung der Schwefelsäure war vollendet, wenn sich bei dieser Temperatur aus der Flüssigkeit keine Bläschen mehr entwickelten. Jetzt wurde die Masse mit Wasser verdünnt, und zur Abscheidung der schwarzen kohleähnlichen Substanz filtrirt und diese ausgewaschen. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde aus dem Rückstande das Kali und Ammoniak auf dieselbe Weise gefällt, und das Platin eben so zur Wägung gebracht, wie es oben bei Untersuchung des Harns auf seinen Ammoniak- und Kaligehalt schon beschrieben ist. Zu den Versuchen wurde von drei verschiedenen Personen, jedesmal kurz vor dem Versuche gelassener Morgenharn benutzt. Zwei dieser Personen waren daran gewöhnt viel Wasser zu trinken, daher die starke Verdünnung ihres Harns.

Der unter I angegebene Versuch diente mir zu einer vorläufigen Probe, ob man aus verschiedenen Mengen desselben Harns einigermaßen entsprechende Mengen Platin erhalten könne. Es wurden daher beide Portionen in Tiegeln mit Schwefelsäure behandelt, und das aus dem ursprünglich im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspringende Platin nicht besonders bestimmt. Bei den übrigen Versuchen habe ich den durch die Anwesenheit der Harnsäure im Harn verursachten Fehler unberücksichtigt gelassen, und habe aus der ganzen Menge der Kohlensäure und des Platins, welche dabei erhalten wurde, die Quantität des Harnstoffs berechnet.

Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate:

I. Aus 5,831 Grm. Harn erhielt ich 0,2745 Grm. oder 47,08 p. M. Platin, und aus 6,576 Grm. desselben Harns 0,3045 Grm. oder 46,30 p. M. Platin. Der Unterschied ist also 0,78 p. M., der, da das doppelte Atomgewicht des Platins mehr als dreimal gröfser ist, als das einfache des Harnstoffs, auf weniger als ein Drittheil bei Berechnung des Harnstoffs verringert werden würde.

II. Aus 13,793 Grm. Harn erhielt ich 0,139 Grm. Kohlensäure und 0,661 Grm. oder 47,92 p. M. Platin, und aus 6,0165 Grm. desselben Harns 0,3042 Grm. oder 50,56 p. M. Platin. 9,9047 Grm. Harn, unmittelbar mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,032 Grm. Platin oder 3,23 p. M. Aus der Kohlensäuremenge werden 0,1905 Grm. oder 13,81 p. M. Harnstoff berechnet; aus dem Platin, nach Abzug der 3,23 p. M. Platin, 13,67 p. M. und 14,47 p. M.

III. 10,7045 Grm. Harn gaben 0,1705 Grm. Kohlensäure und 0,7735 Grm. oder 72,26 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung mifsglückte. Aus 14,2727 Grm. erhielt ich 0,0214 Grm. oder 1,50 p. M. Platin. Daraus ist berechnet: 21,83 p. M. und 21,64 p. M. Harnstoff.

IV. 15,958 Grm. Harn gaben 0,1967 Grm. Kohlensäure und 0,9588 Grm. oder 60,09 p. M. Platin. Aus 7,852 Grm. desselben Harns erhielt ich 0,4425 Grm. oder 56,35 p. M. Platin. Bei diesem letzten Versuche war etwas durch einen Zufall verloren gegangen. 13,2983 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,063 Grm. oder 4,74 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure findet man die Menge des Harnstoffs in diesem Harn gleich 0,2696 Grm. oder 16,89 p. M., aus dem Platin gleich 16,93 und 15,78 p. M.

V. Aus 15,8352 Grm. Harn erhielt ich 0,277 Grm. Kohlensäure und 1,355 Grm. oder 85,57 p. M. Platin. 6,9865 Grm. gaben 0,6007 Grm. oder 85,98 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 11,8763 Grm. Harn, der nicht mit Schwefelsäure behandelt war, 0,0967 Grm. oder

8,14 p. M. Platin. Hieraus wird berechnet 23,96; 23,68 und 23,80 p. M. Harnstoff.

VI. Aus 13,1785 Grm. Harn erhielt ich 0,2895 Grm. Kohlensäure und 1,308 Grm. oder 99,25 p. M. Platin. 9,3738 Grm. gaben 0,9375 Grm. oder 100,01 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 15,004 Grm. desselben Harns, der frisch mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1742 Grm. oder 11,61 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 30,11 p. M., 26,80 p. M. und 27,03 p. M. Harnstoff. Bei diesem Versuche war offenbar zu viel Kohlensäure gebildet worden.

VII. 8,4485 Grm. Harn gaben 0,1522 Grm. Kohlensäure und 0,762 Grm. oder 90,19 p. M. Platin, und 8,331 Grm. desselben Harns 0,7435 Grm. oder 89,24 p. M. Platin. 11,108 Grm., sogleich nach dem Lassen mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,0933 Grm. oder 8,40 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 24,69; 25,01 und 24,73 p. M. Harnstoff.

VIII. 9,1262 Grm. Harn gaben 0,0954 Grm. Kohlensäure und 0,469 Grm. oder 51,39 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung mißglückte. Aus 22,8155 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelten Harns erhielt ich 0,085 Grm. oder 3,73 p. M. Platin. 0,1308 Grm. oder 14,33 p. M. ist die Menge des aus der gefundenen Quantität Kohlensäure, und 14,57 p. M. die des aus dem Platin berechneten Harnstoffs.

IX. Aus 7,919 Grm. Harn erhielt ich 0,1537 Grm. Kohlensäure und 0,7215 Grm. oder 91,11 p. M. Platin; aus 8,5062 Grm. dagegen 0,7757 Grm. oder 91,19 p. M. Platin. Endlich gaben 9,924 Grm., frisch mit Platinchlorid gefällt, 0,0365 Grm. oder 3,68 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 26,61 p. M.; 26,74 p. M. und 26,76 p. M. Harnstoff.

X. Aus 10,910 Grm. Harn endlich erhielt ich 0,1544 Grm. Kohlensäure, und 0,791 Grm. oder 72,50 p. M. Platin, und aus 9,529 Grm. Harn 0,6926 Grm. oder 72,68 p. M. Platin. Aus 11,9113 Grm. desselben Harns er-

hielt ich endlich, als er im unveränderten Zustande mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1113 Grm. oder 9,34 p. M. Platin. Die Rechnung ergibt aus der gefundenen Menge Kohlensäure 0,2116 Grm. oder 19,40 p. M. Harnstoff, aus den gefundenen Mengen Platin aber 19,31 p. M. und 19,37 p. M. Harnstoff.

Die Resultate der Versuche stelle ich zur besseren Uebersicht nochmals zusammen. Ich fand:

	II.	III.	IV.	V.	VI.
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	13,81	21,83	16,89	23,98	30,11
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	13,67	21,64	16,93	23,68	26,80
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	14,47	—	15,78	23,80	27,03
	VII.	VIII.	IX.	X.	
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	24,69	14,33	26,61	19,40	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	25,01	14,57	26,74	19,31	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	24,73	—	26,76	19,37.	

Die sehr gut übereinstimmenden Resultate dieser Versuche zeigen erstens, daß in demselben Harn durch die Behandlung mit Schwefelsäure stets dieselbe Menge Ammoniak erzeugt wird, und zweitens, daß die daraus erhaltene Menge Kohlensäure zu der des Ammoniaks stets in dem Verhältniß der Atomgewichte dieser beiden Stoffe steht. Nur bei einem Versuche war die Menge der gefundenen Kohlensäure etwas zu groß. Es ist wohl anzunehmen, daß diese einzige Ausnahme durch einen nicht bemerkten Fehler in dem Versuche erklärt werden muß. Es folgt also daraus nicht allein, daß diese Methode den Harnstoff zu bestimmen, mit Sorgfalt angewendet, nicht verschiedene Resultate geben kann, sondern auch, daß nur in *dem* Fall einer der anderen im Harn enthaltenen Stoffe auch bei Einwirkung von Schwefelsäure Ammoniak

bilden könne, wenn er dabei zugleich so viel Kohlensäure bildet, daß beide im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen. Dieser Fall ist sehr unwahrscheinlich. Leider ist es mir aber nicht möglich gewesen, seine Unmöglichkeit zu beweisen. Allein ich habe wenigstens für diejenigen Extractivstoffe, welche von dem Harnstoff abscheidbar sind, oben nachgewiesen, daß sie nicht, oder, wenn überhaupt, doch so unwesentlich zu der Ammoniakbildung beitragen, die stattfindet, wenn Harn mit Schwefelsäure abgedampft wird, daß durch sie diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht unbrauchbar gemacht wird. Ich glaube mit Zuversicht annehmen zu dürfen, daß auch die übrigen, von dem Harnstoff bis jetzt nicht genau abscheidbaren Stoffe auf die angegebene Weise kein Ammoniak bilden, da das Verhältniß der Kohlensäure und des Ammoniaks, welche aus dem Harn durch Schwefelsäure erhalten werden, dasselbe ist, als wenn man reinen Harnstoff damit behandelt. Doch bin ich weit entfernt es für vollkommen bewiesen zu halten. Es ist aber bis jetzt noch nicht möglich, den letzten Zweifel zu heben. Ich glaube aber dennoch, daß diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs, an der einen Fehler zu entdecken mir nicht gelungen ist, den bisher bekannten, an denen ich leicht mehrere Fehler nachweisen konnte, für jetzt vorzuziehen ist.

Jetzt habe ich die ganze Methode, deren Theile in dem Obigen nur zerstreut aufzufinden sind, nochmals zusammenzufassen.

Um den Harnstoff nach derselben zu bestimmen, füllt man ein Gläschen, das etwa 25 Grm. Wasser faßt, mit frisch gelassenem Harn, bestreicht seinen Rand an einer Stelle mit Talg, bedeckt es mit einem Deckglase und setzt es auf die Waage, Nachdem sich die Temperatur desselben mit der der umgebenden Luft in's Gleichgewicht gesetzt hat, wägt man. Darauf gießt man, indem man das Gläschen mit einer Zange von der Waage nimmt,

etwa 6 bis 8 Grm. des Harns in ein Becherglas und wägt nun das von Neuem zugedeckte Gläschen wieder. Darauf gießt man auf dieselbe Weise die übrige Menge des Harns in ein zweites Glas und wägt das Glas nochmals.

Die erstere Quantität des Harns versetzt man mit etwa 30 Tropfen Salzsäure und läßt sie 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Dann filtrirt man die Flüssigkeit durch ein sehr kleines Filtrum in einen großen Platintiegel, oder, in Ermangelung desselben, in einen großen Porcellantiegel, wäscht Glas und Filtrum mit möglichst wenig Wasser aus, versetzt das Filtrat mit etwa 6 Grm. Schwefelsäure, und dampft die Flüssigkeit bei offenem Tiegel mittelst einer so schwachen Flamme einer kleinen Spirituslampe, daß sie nicht kocht, so weit ab, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, welche sich durch Blasenwerfen, nämlich durch Kohlensäureentwicklung, kund giebt. Dann bedeckt man den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitzt ihn so lange mit derselben kleinen Flamme, bis die Gasentwicklung aufhört, und Dämpfe von Schwefelsäure den Tiegel zu füllen beginnen. Man kann, um die Temperatur zu reguliren, ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchen. Es darf dieses ohne Gefahr bis 180° steigen. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, spritzt man das Uhrglas mit etwas Wasser ab, spült den Inhalt des Tiegels mit diesem Wasser auf ein Filtrum und filtrirt die Flüssigkeit in eine Porcellanschale. Nachdem der Tiegel und das Filtrum vollkommen ausgewaschen sind, dampft man die Flüssigkeit so weit ein, bis fast alles Wasser verdunstet ist, und fast concentrirte Schwefelsäure, die natürlich schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, phosphorsaure Salze und organische Bestandtheile enthält, zurückbleibt. Darauf gießt man auf diesen Rückstand etwa zwanzig Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Quantität Platinchlorid, endlich eine Mischung von Aether und Alkohol, wovon vier

Theile einen Theil Aether enthalten, und mischt alles gut durcheinander. Sollte die Flüssigkeit, welche über dem entstandenen Niederschlag steht, entweder farblos oder nur bläsgelb gefärbt seyn, so hat man zu fürchten, daß noch nicht alles Kali und Ammoniak als Platinsalz gefällt ist, und daß sie der Niederschlag an Schwefelsäure gebunden enthält. Man braucht dann nur noch etwas Platinchlorid hinzuzufügen, wodurch selbst die niedergeschlagenen schwefelsauren Salze von Kali und Ammoniak in die entsprechenden Platinverbindungen umgewandelt werden. Nach 8 bis 10 Stunden filtrirt man den so erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit ätherhaltigem Alkohol aus, trocknet ihn gelinde und glüht ihn in einem gut zugedeckten gewogenen Platintiegel, nachdem er in das Filtrum eingehüllt worden ist, so lange, bis aller Salmiak sowohl, wie das Chlor, aus dem Platinchlorid verjagt ist. Darauf öffnet man den glühenden Tiegel und verbrennt das Filtrum, so weit es möglich ist, läßt ihn erkalten und übergießt seinen Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit ab, und wiederholt dies so lange, bis die vom Filtrum abtropfende Flüssigkeit, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand läßt. Jetzt wird das Filtrum und der Tiegel bei gelinder Wärme getrocknet, jenes in diesem verbrannt und der Tiegel gewogen. Nach Abzug der Asche des Filtrums erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Diejenige Quantität Harn, welche in ein Becherglas eingewogen worden ist, wird sogleich mit Platinchlorid, dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether versetzt, der erhaltene Niederschlag nach 8 bis 10 Stunden abfiltrirt und in einem gut bedeckten gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis weder Salmiak noch Chlor ferner entweichen. Darauf wäscht man die geglühte Masse mit kochender ver-

dünnter Salzsäure auf dieselbe Weise aus, wie ich es oben beschrieben habe. Das Filtrum, von welchem die Waschflüssigkeit abfließt, wird, nachdem es getrocknet ist, in dem Platintiegel verbrannt und dieser gewogen. Man erhält dadurch das Gewicht derjenigen Menge Platin, welche dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns entspricht. Die Differenz der auf 100 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen giebt also diejenige Menge Platin an, welche der in 100 Th. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht. Aus einem Atom Harnstoff ($\text{C}^2\text{H}^3\text{N}^2\text{O}^2$) erhält man zwei Atome Platin. Der Versuch ist also beendet, wenn es nur darauf ankommt den Harnstoff zu bestimmen.

Auf eine einfache Weise läßt sich aber zugleich die Quantität des Ammoniaks und des Kalis in dem Harn bestimmen. Man hat nur die Flüssigkeit, welche von dem in dem zweiten Versuche erhaltenen Platin abfiltrirt ist, und welche die ganze Menge des im Harn vorhandenen Kalis enthält, einzudampfen, mit Platinchlorid und Alkohol zu fällen, und das in dem Niederschlage enthaltene Platin auf dieselbe Weise zu bestimmen, wie es oben weitläufig auseinandergesetzt ist. Aus dieser Menge Platin läßt sich unmittelbar die des Kalis berechnen. Aus der Differenz derselben und derjenigen Quantität, welche dem im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspricht, kann die Menge des letzteren durch Rechnung gefunden werden. Man bestimmt sonach nach dieser Methode durch die Wägungen von drei auf verschiedene Weise erhaltenen Mengen Platin die Quantitäten dreier verschiedener Stoffe im Harn, des Harnstoffs, des Kalis und des Ammoniaks.

Wenn es bei einer Bestimmung des Harnstoffs nicht auf eine vollkommene Genauigkeit ankommt, so kann die obige Methode sehr abgekürzt werden. Wie ich oben schon nachgewiesen habe, bildet die Harnsäure,

wenn sie mit Schwefelsäure erhitzt wird, stets ziemlich genau dieselbe Menge Ammoniak. Da nun der Gehalt des Harns an dieser Säure sehr gering ist, und also auch im Verhältniß zu der Menge des Harns betrachtet nur sehr wenig variirt, so kann man die Abscheidung derselben aus dem Harn, ehe er mit Schwefelsäure behandelt wird, füglich unterlassen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, beträgt, wenn man den durchschnittlichen Gehalt des Harns an Harnsäure zu 1,0 p. M. annimmt, noch nicht 0,7 p. M. Man kann ihn aber dadurch noch geringer machen, daß man durch Schätzung nach einem qualitativen Versuche die ungefähre Menge der Harnsäure in dem untersuchten Harn bestimmt, und danach 0,4 bis 0,8 von der in 1000 Th. Harn gefundenen Harnstoffmenge abzieht.

Auch kann man den Rückstand nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn, anstatt ihn zu verdünnen und zu filtriren, sogleich mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol fällen, da die durch jene Filtration abscheidbaren Stoffe entweder vollständig verbrennen, oder doch die geringe Menge Asche, welche sie bilden könnten, durch das nachherige Auswaschen mit kochender verdünnter Salzsäure entfernt werden würde. Man hat sich dann nur zu hüten den Niederschlag, wenn er geglüht werden soll, sogleich stark zu erhitzen; denn durch die dadurch erzeugten Gase könnte leicht eine kleine Menge Platin mechanisch mit fortgerissen werden, während dieser Verlust nicht zu befürchten ist, wenn man den Tiegel, welcher den Niederschlag enthält, zuerst schwach und erst allmähig immer stärker erhitzt.

Diejenige Correction aber, welche durch den Gehalt des Harns an Kali und Ammoniak nothwendig gemacht wird, kann man nicht fortlassen, ohne einen bedeutenden Fehler zu verursachen. Aus den obigen zahlreichen Versuchen geht hervor, daß die dem im frischen Harn enthaltenen, Kali und Ammoniak entsprechenden

Mengen Platin sehr variiren können. Ich erhielt zwischen 1,5 und 11,6 p. M. Platin. Wollte man dieß ganz vernachlässigen, so würde man also einen Fehler machen, der zwischen 0,5 und 3,5 p. M. schwankte. Man könnte ihn freilich dadurch verringern, daß man in jedem Falle 2 p. M. von der gefundenen Menge Harnstoff in Abzug brächte; allein dessen ungeachtet würde er sich hienach doch noch immer auf 1,5 p. M. belaufen können. Es wäre also nur dann diese Correction zu vernachlässigen, wenn es auf einen so großen Fehler nicht ankommt.

Wenn nun auch aus meinen Versuchen hervorgehen möchte, daß die angegebene Methode, den Harnstoff zu bestimmen, für den normalen Harn für jetzt durchaus brauchbar ist, und zu genaueren Resultaten führt, als jede andere bisher angewandte Methode, so müßte doch für den Harn von Kranken, welcher außer gewöhnliche Bestandtheile, namentlich die Bestandtheile des Blutes oder der Galle oder Zucker enthält, ihre Anwendbarkeit noch besonders nachgewiesen werden. Ich behalte mir dieß für eine spätere Arbeit vor. Bis jetzt habe ich nur diabetischen Harn nach dieser Methode untersucht.

Es stand zu erwarten, daß der in demselben enthaltene anomale Stoff, der Zucker, welcher keinen Stickstoff enthält, also auf keine Weise zu Ammoniakbildung Anlaß geben kann, die Bestimmung des Harnstoffs durch die Wägung des Platins wohl gestattete, aber veranlassen würde, daß die aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure berechnete Menge Harnstoff zu groß ausfiele, da aus ihm, durch Einwirkung der Schwefelsäure, schon unter 100° Kohlensäure erzeugt wird. Dieß wird durch die folgenden Versuche vollkommen bestätigt.

Aus 9,0132 Grm. dieses Harns erhielt ich 0,1083 Grm. Kohlensäure und 0,237 Grm. oder 26,27 p. M. Platin, ferner aus 10,6565 Grm. Harn 0,271 Grm. oder

25,43 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure würden durch Rechnung 0,1485 Grm. oder 16,47 p. M. Harnstoff gefunden werden. Die gefundenen Mengen Platin dagegen entsprechen selbst bei Vernachlässigung des abzurechnenden, von dem Kali und Ammoniak im Harn herzuleitenden Platins, dessen Menge jedoch nur gering war, und dessen Bestimmung durch einen Zufall verunglückte, nur 8,04 und 7,78 p. M. Harnstoff. Diese beiden Zahlen weichen von der obigen, aus der gefundenen Quantität Kohlensäure berechneten außerordentlich ab, stimmen aber sehr gut mit einander überein, und ich zweifle daher nicht, daß auch der in diabetischen Harne enthaltene Harnstoff nach der angegebenen Methode seiner Menge nach bestimmt werden kann.

XI. *Einfache Methode die geringsten Mengen
von schweflichter Säure nachzuweisen;
von W. Heintz.*

Schon von Pelletier dem Aelteren ¹⁾ ist ein ziemlich empfindliches Reagens für schweflichte Säure angegeben worden. Auf diese lange Zeit hindurch beinahe vergessene Methode hat im Jahre 1835 Girardin ²⁾ von Neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt. In der That ist sie sehr anwendbar, wenn es nicht darauf ankommt die geringsten Spuren dieser Säure zu entdecken. Sie beruht bekanntlich auf der Einwirkung von Zinnchlorür auf dieselbe. Wenn nämlich Zinnchlorür in Krystallen zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten zu untersuchenden Flüssigkeit, oder in dieser Säure aufgelöstes

1) *Annales de chimie*, T. XII, p. 231. (1792.)

2) *Journal für practische Chemie*, Bd. 6, S. 81. (1835.)