geordnet und in den verschiedenen Regionen der ‰-Gehalte Mittel gezogen. Wer an den Mitteln die von uns aufgestellte Regel zur Berechnung des procentischen Stickstoffgehaltes aus dem Volum der verbrauchten Quecksilberlösung vergleicht, wird sie bestätigt finden. Zugleich ersieht man wie gross der Beobachtungsfehler eventuell werden kann, was zu wissen ein grosser Vortheil einer Methode ist.

(Physiologisches Laboratorium in Bonn.)

Verbesserung der Harnstoff-Analyse von Bunsen mit Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Extractivstoffe im menschlichen Harne.

Von

E. Pflüger und K. Bohland.

Viele Hunderte von Stickstoffbestimmungen des Harnes, welche wir in den letzten Jahren nach der von uns ausgearbeiteten Modification der Kjeldahl'schen Methode ausführten, haben uns überzeugt, dass diese zwar nicht an Allgemeinheit, aber, wo sie anwendbar ist, an Zuverlässigkeit und Schärfe allen anderen Methoden — die von Dumas nicht ausgenommen — bei Weitem überlegen ist.

Mit keiner anderen als der Kjeldahl'schen Methode lassen sich ferner in 24 Stunden so viele gute Stickstoffbestimmungen ausführen und dies ist für den Physiologen und Mediciner ein unschätzbarer Vorzug. — Nur aus ganz besonderen Gründen wird man in Zukunft zur Ermittlung des Gesamtstickstoffs im Harne eine andere Methode in Anwendung bringen.

Da nun aber nicht aller Stickstoff im Harnstoff enthalten ist,

so sind besondere Methoden zu dessen quantitativer Bestimmung nothwendig, welche eine um so grössere Genauigkeit beanspruchen, je weniger sich die in dem Harnstoff enthaltene von der gesammten Stickstoffmenge unterscheidet. Der Beobachtungsfehler darf offenbar diese Differenz nicht erreichen.

Wir setzten uns demgemäss vor, die Methode von Bunsen kritisch zu prüfen und eventuell zu verbessern.

Ist es in der That wahr, dass, wie allgemein angenommen wird, die „Extractivstoffe“ des Harnes keinen oder doch nur einen unwesentlichen Fehler bei der Bunsen'schen Methode bedingen?

Bunsen¹⁾ erkannte bereits selbst, dass Harnsäure und Kreatinin beim Erhitzen auf 220—230° C. Kohlensäure abspalten. Erstere werde, so meint Bunsen, durch seine ammoniakalische Chlorbariumlösung vor der Erhitzung vollständig ausgefällt und letzteres sei in zu geringer Menge vorhanden, um einen wesentlichen Fehler zu bedingen. Beide Behauptungen Bunsens sind nicht ganz unbedenklich. Die quantitative Analyse des Kreatinins ist sogar heute noch, wie Salkowsky neuerdings nachwies, ganz unsicher und ausserdem kommen im Harn für Harnsäure und wohl auch deren Salze unbekannte und gute Lösungsmittel vor. — Von den anderen bekannten etwa in Betracht kommenden Körpern prüfte Bunsen Hippursäure und Benzoesäure, welche in dessen keine Kohlensäure beim Erhitzen lieferten.

Um sich noch weiter zu überzeugen, fällte Bunsen mit basisch essigsaurem Bleioxyd die „Extractivstoffe“ aus und fand, dass der Harn nun allerdings weniger Kohlensäure beim Erhitzen lieferte.

Nicht ausgefällter Harn:

2,446

2,442

Mittel 2,449 Harnstoff.

Ausgefällter Harn:

2,374 Harnstoff.

Bunsen hält die Differenz für irrelevant. Sie entspricht in dessen einem Beobachtungsfehler von 3,0 % im Stickstoff. — Wir haben ausserdem durch besondere Versuche gefunden, dass von den stickstoffhaltigen Körpern, die neben dem Harnstoff im Harn enthalten sind, nur der kleinere Theil durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wird.

1) Liebig, Ann. 66, 375.

Da Bunsen ferner die Frage nur an **einem** Harne geprüft hat und die Harne unter verschiedenen physiologischen Bedingungen sehr verschiedene Zusammensetzung zeigen, so wäre es immerhin möglich, dass in anderen Fällen die Extractivstoffe einen grösseren nicht mehr zu vernachlässigenden Beobachtungsfehler bedingen.

Bunsen suchte nun allerdings noch auf anderem Wege den eventuellen Einfluss der „Extractivstoffe“ zu widerlegen.

„Zur Entscheidung der Frage, ob die Gegenwart leicht zersetzbarer thierischer Stoffe die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen könnte“, sagt Bunsen, „wurde als Lösungsmittel für den zu bestimmenden Harnstoff der wässrige Auszug eines Gemenges von Milch, Eiweiss, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefelsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak benutzt, nachdem die durch alkalische Chlorbariumlösung entstandene Fällung von der klar durch das Filter gehenden Flüssigkeit getrennt war“.

Was die Beweiskraft dieser Versuche einigermaassen beeinträchtigt ist, dass Bunsen nicht einmal so viel Kohlensäure wiederfindet als dem zugesetzten Harnstoff entsprach und dass Harn eine Zusammensetzung hat, die in keiner anderen thierischen Flüssigkeit wiederkehrt. Denn die Niere häuft gewisse, in anderen Organen nur in Spuren vorkommende Stoffe im Harne auf, sodass hier Substanzen in grossen Mengen vorkommen können, die in den thierischen Säften in nicht oder kaum nachweisbarer Menge enthalten sind. Man denke nur an den Harnstoff selbst.

Der Weg, den wir betraten, war principiell der von Bunsen bereits gewählte, unterschied sich aber darin, dass wir statt mit Bleiessig mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure den Harn ausfällten und nach Neutralisation im zugeschmolzenen Rohr 4—5 Stunden auf 220° bis 230° C. erhitzten. In einem Parallelversuch wurde derselbe nicht durch Phosphorwolframsäure ausgefällte Harn nach Bunsen auf seinen Harnstoffgehalt untersucht. Da wir aber nicht bloss die durch die Erhitzung entstandene Kohlensäure, sondern auch das Ammoniak bestimmen wollten, führten wir die Analysen in der von Salkowsky vorgeschriebenen Weise aus und benutzten nicht eine durch Zusatz von Ammoniak, sondern von Natron alkalisch gemachte Chlorbaryumlösung. Jedesmal bestimmten wir auch den Gesamtstickstoff nach Kjeldahl.

I. Vorversuche¹⁾.

Unsere erste Aufgabe war die Ermittlung, ob bei den beabsichtigten Fällungen der Harnstoff selbst nicht mitgefällt werde.

Versuch I.

1. Je 5 ccm Harnstofflösung wurden nach unserer Modification der Kjeldahl'schen Methode auf ihren Stickstoffgehalt untersucht. Vorlage am Destillationsapparat = 40 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . — Gebraucht in 2 Versuchen 3,03 ccm und 3,05 ccm $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung,

entsprechend: 0,05191 und 0,05188 gr Stickstoff

Mittel: 0,05189 gr Stickstoff = 5 ccm Lösung.

2. 25 ccm dieser Harnstofflösung,
2,5 ccm Salzsäure (1,124 sp. Gew.),
+ 25 ccm Phosphorwolframsäure

wurden über Nacht in wohl verschlossenem Kölbchen stehen gelassen. Es tritt keine Trübung ein. Die Flüssigkeit wird mit lufttrocknem Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bis zur alkalischen Reaction zerrieben, und in je 5 ccm des Filtrates nach Kjeldahl der Stickstoff bestimmt.

Destillationsvorlage 20 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfit: 2,16 ccm und 2,15 ccm, entsprechend 0,02505 gr und 0,02506 gr Stickstoff.

Mittel: 0,025055 gr Stickstoff.

Die uncorrectirte Rechnung ergibt, dass die theoretische Zahl sein sollte: 0,02471 gr Stickstoff.

Um die Correctur auszuführen, ist das Volum des Niederschlags sowie eine etwaige Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens (durch Wasserbildung) festzustellen.

10 ccm obiger Mischung von Harnstoff, Salzsäure und Phosphorwolframsäure,
2 ccm verdünnte Natronlauge (zum Neutralisiren der Salzsäure, gibt mit Wasser keine Volumänderung),

150,24 ccm Kalkwasser,

37,86 ccm Kalkwasser,

200,10 ccm.

Der Inhalt des Kolbens ergab sich genau geaicht zu 200,1 ccm. Es fand also bei der Neutralisation der Säure keine Volumänderung statt.

Nun wurde der Niederschlag abfiltrirt, das Filter auf einem ebenen Bausch Fliesspapier ausgebreitet, ein zweites Filter auf den Niederschlag gelegt und in die Presse gebracht. Dann legt man die Filter einige Zeit in absoluten Alkohol. Bald hebt sich leicht das eine Papier ab vom Niederschlag und dieser lässt sich vollständig auf ein Uhrglas schütten, auf dem man ihn schnell völlig trocknet. Nun füllt man ein calibrirtes Rohr mit

1) In dieser Abhandlung ist überall 1 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 äquivalent 1 ccm $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung und entspricht 1,404 mgr Stickstoff.

Petroleumäther, liest ab, füllt den Niederschlag ein, aus dem alle Luftbläschen rasch entweichen, und liest wieder ab, um wie viel sich das Niveau des Petroleumäthers gehoben hat. Unter Benutzung eines trocknen Trichters mit kurzem weiten Rohr lässt sich die Ueberführung des Pulvers, wenn es nur recht trocken ist, ohne Verlust vollziehen. Im Maassrohr muss so viel Petroleumäther sein, als die Umstände erlauben.

Es ergab sich so das Volum des Niederschlags für 10 ccm Mischung = 0,2 ccm, für 52,5 ccm Mischung, welche wir ja oben angewandt hatten, beträgt der Niederschlag 1,05 ccm.

Die Correctur ergibt also: $(52,5 - 1,05) : 25 = 5 : x$. $x = 2,4295$ ccm Harnstofflösung in 5 ccm alkalischem Filtrat, 5 ccm Filtrat also = 0,02521 gr Stickstoff.

Also gefunden:

0,02506

Berechnet:

0,02521 corrigirt,

0,02471 nicht corrigirt.

Es wird demnach kein Harnstoff durch Phosphorwolframsäure, Salzsäure und nachherige Neutralisation mit Kalk gefällt.

Obige Correctionsrechnung lehrt zugleich, dass die Unterlassung der Correctur nur einen Fehler von 1,4 % im Stickstoff zur Folge haben würde.

Versuch II.

Aus einem später erhellenden Grunde stellten wir noch solche Versuche an, bei denen in 100 ccm Harnstofflösung 2 gr Chlornatrium enthalten waren.

1. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in 5 ccm Lösung. Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . $\frac{1}{10}$ Hypersulfatlösung gebraucht 6,96 ccm und 7,0 ccm.

entsprechend: 0,04639 gr und 0,04633 gr Stickstoff.

Mittel: 0,04636 gr Stickstoff.

2. 25 ccm der in II. 1. analysirten Chlornatrium-Harnstofflösung + 2,5 ccm Salzsäure + 25 ccm Phosphorwolframsäure werden, nachdem sie über Nacht gestanden, mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) neutralisirt und je 5 ccm des Filtrates nach Kjeldahl analysirt. Vorlage 20 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 , gebraucht $\frac{1}{10}$ Hypo-sulfatlösung 3,85 ccm und 3,80 ccm

entsprechend: 0,02267 gr und 0,02275 gr Stickstoff.

Mittel: 0,02271 gr Stickstoff.

Also Gefunden:

wirklicher Werth

5 ccm = 0,04761 gr Stickstoff (uncorrigirt) }
 „ = 0,04672 gr „ (corrigirt) } 0,04636 gr Stickstoff.

Zur Correctur ist zu bemerken:

In ein 200 ccm Kölbchen wurden eingefüllt bis zur Marke:

10 ccm obiger Harnstoff-Phosphorwolframsäure-Mischung,

2 „ Natronlauge,

150,24 ccm Kalkwasser,

37,86 „ Kalkwasser.

200,10 ccm.

Der Inhalt des Fläschchens war aber beim Aichen = 200,1 ccm gefunden worden.

Beim Neutralisiren mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erwies sich also die Expansion gleich Null; das Volum des Niederschlags betrug 1,05 ccm für 52,5 ccm Mischung.

Es kann also als sicher gelten, dass bei den beschriebenen Operationen kein Harnstoff mitgefällt wird.

Versuch III.

Warum wir die saure Harnstoffmischung nicht mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisirten, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Versuch A.

25 ccm Harnstofflösung (die gemäss Versuch I enthielten 0,25960 gr Stickstoff) + 2,5 ccm Salzsäure + 12,5 ccm Phosphorwolframsäure werden mit Barytpulver ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) neutralisirt. Nach Kjeldahl je 5 ccm des Filtrats analysirt. Vorlage 26 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 3,85 ccm: 0,03110 gr Stickstoff, also 5 ccm = 0,04976 gr Stickstoff (uncorrigirt).

Wegen Ermittlung der Correctur wurde festgestellt:

25 ccm Harnstofflösung,
2,5 ccm Salzsäure,
12,5 ccm Phosphorwolframsäure.
<hr/>
40,10 ccm Mischung

ergab bei Neutralisation mit Barytwasser eine Expansion von 0,36 ccm und einen Niederschlag von 0,435 ccm Volum. Das macht auf die 40 ccm Mischung eine Contraction des Flüssigkeitsvolumens von 0,075 ccm, die vernachlässigt werden darf.

Also:

Berechnet:	Gefunden:
0,0519 gr Stickstoff,	0,04976,
also über 4 % des vorhandenen Harnstoffs durch den Barytniederschlag mitgefällt.	

Versuch B.

25 ccm Harnstofflösung (0,2596 gr Stickstoff enthaltend),
0,25 cm Salzsäure
50,0 ccm Phosphorwolframsäure,
<hr/>
50,25 ccm Mischung

mit Barytwasser neutralisirt. — 50 ccm dieser Mischung mit Barytwasser neutralisirt gaben eine Expansion von 0,4 ccm und einen Niederschlag von 0,87 ccm Volum. Die Flüssigkeit erleidet also eine Contraction von 0,47 ccm.

5 ccm Filtrat müssten also enthalten: 0,02608 gr Stickstoff.

Je 5 ccm nach Kjeldahl analysirt: Vorlage 20 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 1,9 ccm und 2,0 ccm,

entsprechend: 0,02541 gr und 0,02527 gr Stickstoff;

Mittel: 0,02534 gr Stickstoff.

Also:

Berechnet:

0,02608 gr Stickstoff.

Gefunden:

0,02534 gr Stickstoff.

Es sind also 2,9 % des vorhandenen Stickstoffs resp. Harnstoffs durch den Barytniederschlag mit eingeschlossen worden.

Da der Harnstoff mit Chloriden sich verbindet und Barytniederschläge Chloride gern einschliessen, so glaubten wir auch bei der Fällung mit Kalk dem Chlor Beachtung schenken zu müssen, wie der Leser sich erinnert.

Unsere fernere Aufgabe bestand darin, Harnstofflösungen nach Bunsen zu analysiren, indem wir sonst genau so verfahren, wie wir es mit dem wirklichen Harne thun wollten.

Versuch IV.

Analyse einer bekannten Harnstofflösung nach Bunsen.

1. 5,014 kleine ccm = 5 gewöhnliche ccm einer 1⁰/₁₀igen Harnstofflösung mussten enthalten: 0,02344 gr Stickstoff.

Die Bestimmung nach Kjeldahl ergab: 0,02350 gr Stickstoff;

Vorlage war 21 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht wurde in 2 Bestimmungen $\frac{1}{10}$ Hypersulfatlösung 4,26 ccm.

2. Diese Harnstofflösung wurde mit gleichem Volum durch Natronhydrat alkalisirter BaCl_2 -Lösung¹⁾ versetzt, je 15 ccm der Mischung eingeschmolzen und 4 Stunden auf 220 bis 230° C. erhitzt.

a) Rohr I dient zur Bestimmung des entstandenen Ammoniaks, das abdestillirt wird. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfatlösung 5,03 ccm,

also: 0,03506 gr Stickstoff gefunden.

Theorie: 0,03515 gr Stickstoff.

b) Rohr II dient zur Bestimmung der entstandenen Kohlensäure.

Der Recipient der Pflüger'schen evacuirten Blutgaspumpe enthält eine geeignete Menge von Citronensäurelösung. Am tiefsten Theil des Recipienten ist ein mit Hahn versehenes Rohr angebracht, über welches ein dickwandiger Gummischlauch gezogen ist. Nachdem das Spitzchen des eingeschmolzenen Rohres abgesprengt, schiebt man den conischen Theil desselben leicht in den Gummischlauch und bindet mit Schnur hermetisch zu. Der Recipient ist durch Schliff so mit den Trockenräumen verbunden, dass durch eine Drehung der tiefste Theil desselben zum höchsten gemacht werden kann. Es gelingt deshalb leicht, nicht bloss das Rohr in den Recipienten zu ent-

1) Alle hier gebrauchten alkalischen Chlorbariumlösungen sind nach Salkowsky's Vorschrift dargestellt.

leeren, sondern es auch unter Erwärmung mit Citronensäure auszuspülen. Mit grosser Sorgfalt muss darauf geachtet werden, ob die im Rohr enthaltenen Partikelchen bei Umspülung der Säure und besonders bei Erhitzung mit der Flamme noch Glasbläschen entwickeln. Die entwickelte Kohlensäure wird in bekannter Weise in ein Absorptionsrohr gepumpt und mit Kalilauge von 1,36 spec. Gew. absorbirt. Da das Gas trocken in das Absorptionsrohr gelangt, in welches man den vorschriftsmässigen Tropfen Wasser gebracht hat, so dauert es immer eine Reihe von Stunden, bis das Gas gesättigt ist. — Ganz Analoges gilt nach Einführung der Kalilauge, die langsam die Wassertension herabsetzt. Man hat also durch nach längeren Zeiträumen (Stunden) wiederholte Ablesungen sich von der Constanz der Niveau's zu überzeugen. Diese Methode ist zwar mühsam, aber höchst genau und zuverlässig.

Die Analyse¹⁾ der Kohlensäure aus Rohr II:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 67,02 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 39,15 \text{ cm} = 84 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,22 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 7,4^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 749,2 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{Hgo} = 39,31 & & \\ V = 84,58 \text{ ccm; } P = 463,81 \text{ mm} \end{array}$$

Reducirtes Gesamtgas = 50,252 ccm.

Nach der Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 67,10 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 23,85 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 6,5^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 767,6 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{Hgo} = 25,15 & & \\ \text{KOH} = 23,70 & & \\ V = 50,68 \text{ ccm; } P = 343,22 \text{ mm.} \end{array}$$

Reducirtes restirendes Gas = 22,355 ccm.

Folglich $27,897 \text{ ccm CO}_2 = 54,862 \text{ mgr CO}_2 : 74,82 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,03491 \text{ gr Stickstoff.}$

Also:

Berechnet:	Gefunden aus	
	Ammoniak:	Kohlensäure:
0,03510 gr Stickstoff.	0,03506 gr Stickstoff.	0,03491 gr Stickstoff.

Versuch V.

Analyse einer bekannten Harnstofflösung nach Bunsen, wobei aber dieselben fällenden Reagentien zugesetzt werden, welche auch beim Harne Anwendung finden sollen.

40 ccm der in Versuch IV verwandten Harnstofflösung,
 4 „ Salzsäure,
 20 „ Phosphorwolframsäure,
 —————
 64 ccm Mischung.

1) Die Abkürzungen bei den Analysen bedeuten:

Hgu = die Ablesung des Quecksilberniveaus der Wanne an dem untern Theil des Absorptionsrohrs,

Hgo = die Ablesung des Quecksilber-Meniscus am Absorptionsrohr,

KOH = die Ablesung des Kalilauge-Meniscus am Absorptionsrohr.

Steht über Nacht, bleibt klar; Neutralisation mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Filtration. Das Volum des Niederschlags = 1,03 ccm.

Ferner in ein 200 ccm Kölbchen gemessen:

10 ccm Harnstoff-Phosphorwolframsäure-Salzsäuremischung,
2 ccm verdünnte Natronlauge,
150,24 ccm Kalkwasser,
37,86 ccm Kalkwasser,

200,10 ccm Mischung.

200,1 ccm war aber der geaichte Inhalt des Fläschchens. Durch Neutralisation der sauren Mischung findet also eine Contraction der Flüssigkeit statt. Das alkalische Filtrat wird nun mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und bleibt völlig klar. Es ergibt sich also, dass 15 ccm eingeschmolzene Mischung, wenn man auf Grund obiger Versuche die Contraction der Flüssigkeit berechnet, enthalten müssen:

0,02239 gr Stickstoff.

Die Bunsen'sche Analyse ergibt nun:

Rohr I. Ammoniakbestimmung.

Vorlage: 17 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung: 4,5 ccm,
entsprechend: 0,01755 gr Stickstoff.

Da aber für die Ammoniakbestimmung nur 12 ccm Mischung eingeschmolzen wurden, so folgt für 15 ccm

0,02194 gr Stickstoff.

Rohr II. Kohlensäurebestimmung:

Hgu = 67,07 Kaliber } 35,00 cm = 75 ccm T = 8,0° C.
Hgo = 35,50 } 1 cm = 2,14 ccm Ba = 765,0 mm.
V = 76,28 ccm; P = 440,67 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 42,97 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,55 Kaliber } 25,25 cm = 54 ccm T = 5,9° C.
Hgo = 27,35 } 1 cm = 2,14 ccm Ba = 764,6 mm.
KOH = 24,80

V = 53,04 ccm; P = 366,75 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 25,06 ccm,

folglich 17,91 ccm CO_2 = 35,222 mgr CO_2 : 48,03 mgr U^+

0,02241 gr Stickstoff.

Also:

Berechnet:	Gefunden nach Bunsen aus	
	Ammoniak:	Kohlensäure:
0,02239 gr Stickstoff.	0,02194 gr Stickstoff.	0,02241 gr Stickstoff.

Versuch VI.

Wiederholung des blinden Versuchs V.

a) 5 ccm Harnstofflösung nach Kjeldahl auf den Stickstoffgehalt untersucht; mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure gekocht.

Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 6,13 ccm und 6,10 ccm.

Mittel: 6,115 ccm : 0,04757 gr Stickstoff,

also: 2,039 % Harnstoff resp. 0,952 % Stickstoff.

b) Harnstoffanalyse nach Bunsen.

50 ccm Harnstofflösung (0,952 % N oder 2,039 % U^+),

5 „ Salzsäure,

25 „ Phosphorwolframsäure,

80 ccm Mischung (bleibt klar über Nacht).

Mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) neutralisirt; vom Filtrat 45 ccm mit 45 ccm BaCl_2 -Lösung gemischt; je 15 ccm eingeschmolzen. Volum des Kalkniederschlags = 1,05 ccm. Also enthalten 15 ccm eingeschmolzene Mischung : 4,75 ccm Harnstofflösung = 0,04519 gr Stickstoff.

c) Ammoniakbestimmung aus dem eingeschmolzenen Rohr I.

Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 ; Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hypersulfitlösung 8,03 ccm, entsprechend: 0,04489 gr Stickstoff.

d) Kohlensäurebestimmung. Eingeschmolzenes Rohr II.

Hgu = 64,27 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 40,95 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,206 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 16^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 758,5 \text{ mm.} \end{array}$

V = 88,633 ccm; P = 516,98 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 56,96 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,52 $\left\{ \begin{array}{l} 22,70 \text{ cm} = 48 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,13 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 15,6^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,5 \text{ mm.} \end{array}$

Hgo = 24,19

KOH = 22,72

V = 48,043 ccm; P = 349,24 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 20,885 ccm.

Also:

36,075 ccm CO_2 = 70,945 mgr CO_2 = 96,75 mgr U^+
= 0,04514 gr Stickstoff.

Also:

Berechnet:

Nach Bunsen gefunden:

aus Ammoniak berechnet: aus Kohlensäure berechnet:

0,04519 gr Stickstoff

0,04489 gr Stickstoff

0,04514 gr Stickstoff.

Versuch VII.

Aus einem später einleuchtenden Grunde wiederholten wir Versuch VI mit der Modification, dass wir die Harnstofflösung mit Phenol im zugeschmolzenen Rohr erhitzen.

- a) 50 ccm Harnstofflösung (0,952% Stickstoff resp. 2,039% $\overset{+}{U}$)
 5 ccm Salzsäure,
 25 ccm Phosphorwolframsäure,

80 ccm Mischung.

Mit Kalkpulver neutralisirt; 45 ccm Filtrat + 45 ccm alkalische $BaCl_2$ -Lösung + 2 gr Phenol = 92,04 ccm. Denn 98,06 ccm Wasser + 2 gr von diesem Phenol = 100,1 ccm Lösung. Demnach 15 ccm eingeschmolzene Lösung = 4,645 ccm Harnstofflösung von 0,952% Stickstoff; also = 0,04412 gr Stickstoff.

- b) Ammoniakbestimmung. Rohr I.

Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10} SO_4H_2$; Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 8,4 ccm, entsprechend: 0,04437 gr Stickstoff.

- c) Kohlensäurebestimmung. Rohr II.

Hgu = 65,15 Kaliber } 39,15 cm = 84 ccm T = 16,0° C.
 Hgo = 39,84 } 1 cm = 2,22 ccm Ba = 758,5° mm.
 V = 85,75 ccm; P = 490,48 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 52,28 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,40 Kaliber } 19,64 cm = 42 ccm T = 16,0° C.
 Hgo = 21,60 } 1 cm = 2,13 ccm Ba = 760,5 mm.
 KOH = 20,10
 V = 42,98 ccm; P = 314,42 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 16,80 ccm.

Folglich: 35,48 ccm CO_2 = 69,775 mgr CO_2 = 95,15 mgr $\overset{+}{U}$
 = 0,04440 gr Stickstoff.

Also:

Berechnet:

Gefunden nach Bunsen:

aus Ammoniak

aus Kohlensäure

0,04412 gr Stickstoff

0,04437 gr Stickstoff

0,0440 gr Stickstoff.

II. Analysen des menschlichen normalen Harnes nach Bunsen.

Versuchsserie I.

Harn III.

I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl.

75 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Destillationsvorlage: 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 8,11 ccm und 8,00 ccm,
entsprechend: 0,02933 gr und 0,02948 gr Stickstoff;

Mittel: 0,02941 gr Stickstoff.

Harn enthält also 0,588% Stickstoff in toto.

II. Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen in dem nicht seiner „Extractivstoffe“ beraubten Harne.

70 ccm Harn mit 30 ccm Wasser verdünnt. 50 ccm dieser Mischung mit 50 ccm durch Natronhydrat alkalisirter BaCl_2 -Lösung versetzt, je 15 ccm vom Filtrat = 5,25 ccm Harn eingeschmolzen und 4 Stunden bei 220° bis 230° C. erhitzt.

a) Rohr I. Bestimmung des entstandenen Ammoniaks durch Destillation mit 30 ccm Natronlauge von 1,25 spec. Gew., dem noch circa 500 ccm Wasser zugefügt wurden. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 9,17 ccm und 9,25 ccm,
entsprechend: 0,02924 gr und 0,02913 gr Stickstoff;

Mittel: 0,2919 gr Stickstoff.

Also 5 ccm Harn = 0,02781 gr Stickstoff.

Der Harn enthält im Harnstoff also 0,556% Stickstoff.

b) Rohr II. Bestimmung der gebildeten Kohlensäure.

Ablesung am Absorptionsrohr:

Hgu = 67,0	Kaliber {	36,4 = 78 ccm	T = 8,0° C.
Hgo = 36,3		1 cm = 2,14 ccm.	Ba = 762,7;
Volum (V) = 78 ccm; Druck (P) = 447,06 mm;			
Reducirtes Gesamtgas = 44,58 ccm.			

Nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge, deren Wasserspannung 42% entspricht:

Ablesung am Absorptionsrohr:

Hgu = 67,15
 Hgo = 24,95 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 23,85 \text{ cm} = 51,00 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm.} \end{array} \right. \begin{array}{l} T = 8,2^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 759,5 \text{ mm.} \end{array}$
 KOH = 23,95
 V = 51,21; P = 332,63 mm.
 Reducirtes Volum 21,76 ccm.

Also: Gefunden 22,82 ccm $\text{CO}_2 = 44,878 \text{ mgr } \text{CO}_2 = 61,20 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}}$
 = 0,02855 gr Stickstoff.

5 ccm Harn enthalten also N in $\overset{+}{\text{U}} = 0,0272 \text{ gr}$ oder der Harn enthält in Harnstoff gebundenen Stickstoff:

0,544%.

III. Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen in dem Harne, nachdem durch Phosphorwolframsäure, Salzsäure und nachherige Neutralisation die Extractivstoffe ausgefällt sind.

1.	200,38 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	60,00 „ Phosphorwolframsäure
	<hr/> 280,38 ccm Mischung.

Controlversuch ergibt, dass das Volum der Mischung gleich der Summe der Volumina der einzelnen Bestandtheile. Es ist bei der Correctur also nur das Volum des Niederschlags zu berücksichtigen, welcher 0,27 ccm ist. Wo bei der Beschreibung der folgenden Versuche analoge Verhältnisse obwalten, wird einfach das gemessene Volum des Niederschlags angegeben und in Rechnung gestellt. 100 ccm dieser Mischung enthalten also 71,52 ccm Harn. Vom sauren Filtrat werden 200,21 ccm = 143,32 ccm Harn abgemessen und mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben, d. h. alkalisch gemacht. Das durch besonderen Versuch festgestellte Volum des Niederschlags = 0,6 ccm. Folglich enthalten 5 ccm des Filtrates jetzt 3,589 ccm Harn.

Es soll nun zunächst untersucht werden, wie viel Stickstoff wohl durch Phosphorwolframsäure u. s. w. ausgefällt worden ist.

2. Je 5 ccm des durch Ca(OH)_2 alkalischen Filtrates nach Kjeldahl untersucht. Vorlage 20 ccm $\frac{1}{10} \text{ SO}_4 \text{ H}_2$.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 5,55 ccm und 5,49 ccm,
 entsprechend: 0,02029 gr und 0,02036 gr Stickstoff;
 Mittel: 0,02032 gr Stickstoff.

5 ccm Harn enthalten also noch 0,02832 gr Stickstoff; und der ausgefällte Harn enthält noch 0,566% Stickstoff.

3. Das durch Ca(OH)_2 alkalische Filtrat wird mit gleichem Volumen alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt, je 15 ccm Filtrat eingeschmolzen und 4 Stunden auf 220° erhitzt.

a) Rohr I. Bestimmung des gebildeten Ammoniaks.

Vorlage 25 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 . $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 4,14 ccm und 4,07 ccm,

entsprechend: 0,02929 gr und 0,02939 gr Stickstoff;

Mittel: 0,02934 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,02721 gr Stickstoff, oder der Harn enthält im Harnstoff 0,544% Stickstoff.

b) Rohr II. Bestimmung der gebildeten Kohlensäure.

Ablesung am Absorptionsrohr:

Hgu = 66,65	Kaliber {	37,79 cm = 81,0 ccm	T = 8,8° C.
Hgo = 37,02		1 cm = 2,158 ccm.	Ba = 758,8 mm.

V = 79,56 ccm; P = 453,35 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 45,98 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Ablesungen am Absorptionsrohr:

Hgu = 66,75	Kaliber {	23,85 cm = 51,0 ccm	T = 7,7° C.
Hgo = 27,35		1 cm = 2,14 ccm.	Ba = 758,2 mm.
KOH = 23,69			

V = 50,66 ccm; P = 356,73 mm.

Reducirtes Gas = 23,12 ccm.

Folglich 22,86 ccm CO_2 = 44,96 mgr CO_2 = 61,31 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,02861 gr Stickstoff. Demnach 5 ccm Harn = 0,02657 gr Stickstoff oder der Harn enthält in Harnstoff 0,531% Stickstoff.

IV. Bei der Versetzung der durch Kalk alkalischen Harnmischung mit der alkalischen BaCl_2 -Lösung war ein allerdings nicht starker Niederschlag entstanden. Es soll gezeigt werden, dass hierdurch kein Stickstoff gefällt worden ist.

Je 5 ccm des Filtrates, welches auch zum Einschmelzen diente, nach Kjeldahl untersucht. Vorlage 10 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht Hyposulfitlösung 2,58 ccm und 2,59 ccm,

entsprechend: 0,01042 gr und 0,01040 gr Stickstoff;

Mittel: 0,01041 gr Stickstoff.

Nun hatte die durch Kalk alkalische Harnmischung vor Versetzung mit dem gleichen Volum BaCl_2 -Lösung laut den sub III, 1 mitgetheilten Versuchen 0,02032 gr Stickstoff ergeben, so dass 0,01016 gr Stickstoff hätte gefunden werden müssen; es sind aber 0,01041 gr gefunden.

Also ist kein Stickstoff durch die Barytfällung niedergeschlagen worden.

Tabelle für Versuchserie I.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Stickstoff- gehalt im ausge- fällten Harn in %	Stickstoffgehalt in Harnstoff nach Bunsen im nicht ausgefällten Harn in %		Stickstoffgehalt in Harnstoff nach Bunsen im aus- gefällten Harn in %		% des Stickstoff nicht im Harnstoff. Ge- samt- stickstoff = 100	Fehler der Methode in % des Stickstoff	Durch Säuren ausge- fällter Stickstoff in %
		nach der NH ₃ -be- stimmung	nach der CO ₂ -be- stimmung	nach NH ₃ - bestim- mung	nach CO ₂ - bestim- mung			
0,588	0,566	0,556	0,544	0,544	0,531	9,7	+2,4	3,8

Dieser Versuch ergibt also ein Resultat, welches ganz übereinstimmt mit demjenigen, das Bunsen erhielt, als er die „Extractivstoffe“ mit Bleiessig ausfällte. — Auffallend ist aber hier die grosse Menge stickstoffhaltiger Körper, die neben dem Harnstoff im Harne enthalten ist, sowie, dass also von diesen stickstoffhaltigen Extractivstoffen noch nicht einmal die Hälfte durch Phosphorwolframsäure u. s. w. ausgefällt worden ist. Diese müssen dafür verantwortlich gemacht werden, dass die Menge des Ammoniaks, welche im zugeschmolzenen Rohr auftritt, ein wenig grösser ist, als es der Theorie entspricht und als dies bei reinen Harnstofflösungen gefunden wird.

Versuchsserie II.

Harn IV.

I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 4,68 ccm und 4,62 ccm,
entsprechend: 0,05942 und 0,05950 gr Stickstoff;

Mittel: 0,05946 gr Stickstoff.

Harn enthält also 1,189% Stickstoff.

II. Bestimmung des Harnstoffs im ausgefällten Harne nach Bunsen.

1. 200,1 ccm Harn
 20,0 „ Salzsäure
 100,0 „ Phosphorwolframsäure

 320,1 ccm Mischung.

Volumen des entstandenen Niederschlags = 0,71 ccm.

Von dieser filtrirten Mischung wurden 200,26 ccm = 125,46 ccm Harn mit Kalkpulver alkalisch gemacht, vom Filtrat 50 ccm mit 50 ccm alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und vom Filtrat je 15 ccm = 4,66 ccm Harn eingeschmolzen. Bei der Neutralisation mit Ca(OH)_2 fand eine Expansion von 2,6 ccm statt; Volum des Niederschlags war 0,93 ccm; folglich bleibt eine Volumzunahme von 1,67 ccm. Demgemäss enthalten 100 ccm der alkalischen einzuschmelzenden Flüssigkeit 31,07 ccm Harn.

2. a) Rohr I. Inhalt wird zur Bestimmung des Ammoniaks abdestillirt mit 30 ccm Natronlauge (1,25 sp. Gew.), der noch circa 500 ccm Wasser zugesetzt wurden. Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10} \text{SO}_4\text{H}_2$.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 4,39 ccm,
entsprechend: 0,04998 gr Stickstoff;
also 5 ccm Harn = 0,05363 gr Stickstoff.

b) Rohr II. Ammoniak nach Zusatz von Magnesia destillirt. Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10} \text{SO}_4\text{H}_2$.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 5,35 ccm, entsprechend: 0,04865 gr Stickstoff;

also 5 ccm Harn = 0,05220 gr Stickstoff

Mittel = 0,05291 „ „

Harn enthält Stickstoff in Harnstoff 1,085 %.

c) Rohr III. Bestimmung der Kohlensäure.

Hgu = 66,50 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 43,25 \text{ cm} = 93 \text{ cm} \\ 1 \text{ cm} = 2,206 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 7,7^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 755,8 \text{ mm;} \end{array}$

V = 92,05 ccm; P = 509,45 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 60,011 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,65 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 23,85 \text{ cm} = 51 \text{ cm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 6,6^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 744,5 \text{ mm;} \end{array}$

Hgo = 27,30

KOH = 23,53

V = 50,315 ccm; P = 343,78 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 22,22 ccm.

Nochmalige Ablesung am nächsten Tage:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,65 & & \\ \text{Hgo} = 27,64 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 23,85 = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 6,6^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 735,9; \end{array} \\ \text{KOH} = 23,85 & & \end{array}$$

$$V = 51,00 \text{ ccm}; P = 338,72 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 22,24.$$

$$\text{Also: } 37,79 \text{ ccm CO}_2 = 74,318 \text{ mgr CO}_2 = 101,34 \text{ mgr Harnstoff} \\ = 0,04729 \text{ gr Stickstoff.}$$

d) Rohr IV. Kohlensäurebestimmung.

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,76 & & \\ \text{Hgo} = 41,36 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 41,89 \text{ cm} = 90 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,16 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 6,5^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 765,9 \text{ mm;} \end{array} \\ & & V = 89,08; P = 504,09. \end{array}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 57,71 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,86 & & \\ \text{Hgo} = 23,70 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 22,45 \text{ cm} = 48 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 8,0^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 764,5 \text{ mm;} \end{array} \\ \text{KOH} = 22,10 & & \end{array}$$

$$V = 47,25 \text{ ccm}; P = 327,47 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 19,78 \text{ ccm.}$$

$$\text{Folglich } 37,93 \text{ ccm CO}_2 = 74,593 \text{ mgr CO}_2 = 101,72 \text{ mgr Harnstoff} \\ = 0,04747 \text{ gr Stickstoff.}$$

Mittel aus beiden CO₂-Analysen: 0,04738 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,05084 gr Stickstoff.

Der Harn enthält im Harnstoff 1,017% Stickstoff.

3. Beweis, dass der Barytniederschlag keinen Stickstoff gefällt hat.

a) Je 5 ccm der mit Kalk alkalisirten Harnmischung mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 5,45 ccm und 5,48 ccm,

entsprechend im Mittel: 0,03445 gr Stickstoff;

also 5 ccm Harn = 0,05544 gr Stickstoff

oder der Harn enthielt nach Ausfällung mit den Säuren und Neutralisation:

1,110% Stickstoff.

b) Je 5 ccm der nach Zusatz der alkalischen Ba Cl₂-Lösung entstandenen Mischung ergeben:

Vorlage 15 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 2,78 ccm und 2,68 ccm,

entsprechend im Mittel: 0,01726 gr Stickstoff.

Nach II, 3 a müsste es sein: 0,01722 gr Stickstoff.

Tabelle zu Versuchserie II.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Stickstoffgehalt im ausgefällten Harn in %	Stickstoffgehalt in Harnstoff nach Bunsen in % berechnet im ausgefällten Harn		% - Gehalt des nicht in Harnstoff enthaltenen Stickstoffs. Gesamtstickstoffs = 100	Durch Säuren ausgefällter Stickstoff in %
		aus der NH_3 -bestimmung	aus der CO_2 -bestimmung		
1,189	1,110	1,058	1,017	15,9	6,6

Versuchsserie III.

Harn IV.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage am Destillirapparat: 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 6,17 ccm; 6,04 ccm; 6,13 ccm;
entsprechend Stickstoff 0,05733 gr; 0,05751 gr; 0,05739 gr.

Mittel: 0,5741 gr Stickstoff.

Der Harn enthält: 1,148 % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen in dem Harne ohne Ausfällung mit Phosphorwolframsäure.

1. 40 ccm Harn mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm dieser Mischung mit 50 ccm alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt, filtrirt und vom Filtrat je 15 ccm = 3 ccm Harn eingeschmolzen. Die Alkaleszenz dieser 15 ccm betrug = 14,0 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Rohr I. Destillirt mit 30 ccm Natronlauge (1,25 sp. G.) und Wasser:
Hyposulfitlösung: 7,29 ccm entsprechend 0,03189 gr Stickstoff.

Rohr II. Destillirt mit MgO :

Hyposulfitlösung: 7,3 ccm entsprechend 0,03187 gr Stickstoff.

Mittel: 0,03188 gr Stickstoff.

Für 5 ccm = 0,05313 gr Stickstoff.

Der Harn enthält also 1,063 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,60 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 38,15 \text{ cm} = 81 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 7,0^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 753,0 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{Hgo} = 38,00 & & \\
 V = 80,89 \text{ ccm}; P = 468,94 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes Gesamtgas} = 48,664 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,72 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 24,11 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 6,4^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 755,6 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{Hgo} = 25,27 & & \\
 \text{KOH} = 24,00 & & \\
 V = 50,77; P = 347,43 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes restirendes Gas} = 22,678 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Folglich: $25,986 \text{ ccm CO}_2 = 51,104 \text{ mgr CO}_2 = 69,687 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,03252 \text{ gr Stickstoff.}$

5 ccm Harn also = 0,05420 gr Stickstoff in Harnstoff.

Rohr IV,

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,00 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 35,35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,19 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 9,0. \\ Ba = 749,42 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{Hgo} = 34,70 & & \\
 V = 73,795 \text{ ccm}; P = 447,15 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes Gas} = 42,033 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,20 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 19,85 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,08 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 8,3^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 760,05 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{Hgo} = 20,70 & & \\
 \text{KOH} = 18,85 & & \\
 V = 39,92 \text{ ccm}; P = 309,35 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes restirendes Gas} = 15,77 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Folglich: $26,263 \text{ ccm CO}_2 = 51,649 \text{ mgr CO}_2 = 70,42 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,03287 \text{ gr Stickstoff.}$

5 ccm Harn also = 0,05478 gr Stickstoff in Harnstoff.

Mittel: 0,05449 gr Stickstoff im Harnstoff.

Der Harn enthält also: 1,090 % Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Entfernung der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Extractivstoffe.

1.	200,26 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	100,00 „ Phosphorsäure
	<hr/>
	320,26 ccm Mischung.

Das Volum des entstandenen Niederschlags betrug 0,76 ccm.

200,26 ccm des Filtrates = 125,5 ccm Harn wurden mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben und alkalisch gemacht. Bei der Ausfällung mit Ca(OH)_2 fand eine Expansion von 4,2 ccm statt, das Volum des Niederschlags betrug 1,5 ccm, sodass ein Plus von 2,7 ccm Expansion bleibt. Das Filtrat wurde mit

gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und je 15 ccm eingeschmolzen. 100 ccm dieser Mischung = 30,915 ccm Harn. 15 ccm = 4,64 ccm. (Uncorrigirt: 4,69 ccm.)

2. a) Ammoniakbestimmung.

Rohr I. Vorlage 44 ccm $\frac{1}{10} \text{SO}_4\text{H}_2$.

Destillation mit 30 ccm Natronlauge (1,24 sp. G.) und Wasser:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,48 ccm : 0,04706 gr Stickstoff.

Rohr II.

Destillation mit MgO :

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,30 ccm : 0,04731 gr Stickstoff.

Mittel = 0,04719 gr Stickstoff;

5 ccm Harn also: 0,05085 gr Stickstoff in Harnstoff;

Harn enthält also: 1,0170 % " " "

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 66,36	Kaliber }	40,50 cm = 87 ccm	T = 7,0° C.
Hgo = 40,35		1 cm = 2,22 ccm	Ba = 759,8 mm.

V = 86,90; P = 491,61 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 54,807 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,62	Kaliber }	21,05 cm = 45 ccm	T = 7,5° C.
Hgo = 22,65			
KOH = 21,05			

V = 45,0 ccm; P = 315,10 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 18,158 ccm.

Folglich: 36,649 ccm CO_2 = 72,074 mgr = 98,28 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04587 gr Stickstoff.

Also 5 ccm Harn = 0,04943 gr Stickstoff in Harnstoff.

Rohr IV.

Hgu = 66,11	Kaliber }	40,50 = 87 ccm	T = 9,4° C.
Hgo = 40,45		1 cm = 2,22 ccm	Ba = 759,31 mm.

V = 87,11 ccm; P = 493,09 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 54,638 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,37	Kaliber }	21,05 cm = 45 ccm	K = 9,3° C.
Hgo = 23,31			
KOH = 20,60			

V = 44,04 ccm; P = 321,41 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 18,012.

Folglich: 36,626 ccm CO_2 = 72,03 mgr CO_2 = 98,223 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04589 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,04940 gr Stickstoff.

5 ccm Harn im Mittel also = 0,04942 gr Stickstoff in Harnstoff.

Der Harn enthält also 0,988 % „ „ „

Tabelle von Versuchserie III.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Stickstoffgehalt in Harnstoff nach Bunsen im nicht ausgefällten Harn in % berechnet nach		Stickstoffgehalt in Harnstoff nach Bunsen im ausgefällten Harn in % berechnet nach der Bestimmung		Fehler der Methode von Bunsen	% - Gehalt des nicht in Harnstoff gebundenen Stickstoffs Gesamtstickstoff = 100
	der NH_3 -bestimmung	der CO_2 -bestimmung	des NH_3	des CO_2		
1,148	1,063	1,090	1,017	0,988	+9,4	13,8

Versuchsserie IV.

Harn III.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung: 5,09 ccm und 5,03 ccm;

entsprechend: 0,05884 gr und 0,05893 gr Stickstoff;

Mittel = 0,5888 gr Stickstoff;

Harn enthält: 1,1777 % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen ohne Ausfällung der „Extractivstoffe“.

1. 40 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm dieser Mischung mit 50 ccm alkalischer Ba_2Cl -Lösung versetzt und vom Filtrat je 15 ccm = 3 ccm Harn eingeschmolzen. Die Alkaleszenz der 15 ccm entspricht 14,4 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Rohr I. Mit 37 ccm Natronlauge (1,24 sp. G.) und Wasser destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 6,12 ccm : 0,03353 gr Stickstoff.

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 6,00 ccm : 0,3370 gr Stickstoff;

Mittel = 0,03361 gr Stickstoff;

5 ccm Harn also = 0,05602 gr Stickstoff.

Also Harn enthält 1,120 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 66,61	Kaliber {	33,60 cm = 72 ccm	T = 6,4° C.
Hgo = 33,70		1 cm = 2,14 ccm	Ba = 755,6 mm.

V = 72,42; P = 418,84 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 39,00 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,75	Kaliber {	16,83 cm = 36 ccm	T = 7,1° C.
Hgo = 18,19		1 cm = 2,113 ccm	Ba = 755,6 mm.
KOH = 16,25			

V = 34,78; P = 264,57.

Reducirtes restirendes Gas = 11,797 ccm.

Folglich: 27,2 ccm CO₂ = 53,492 mgr CO₂ = 72,96 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,03404 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,05673 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 65,96	Kaliber {	39,15 cm = 84 ccm	T = 9,0° C.
Hgo = 38,35		1 cm = 2,21 ccm	Ba = 759,62.

V = 82,46 ccm; P = 474,01 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 49,791 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,16	Kaliber {	23,85 cm = 51 ccm	T = 8,3° C.
Hgo = 25,80		1 cm = 2,14 ccm	Ba = 760,05 mm.
KOH = 23,80			

V = 50,9 ccm; P = 350,55 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 22,78 ccm.

Folglich: 27,01 ccm CO₂ = 53,12 mgr CO₂ = 72,44 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,03380 gr Stickstoff.

Also 5 ccm Harn = 0,05635 gr Stickstoff;

Mittel = 0,05654 „ „

Harn enthält also: 1,131 % Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen mit Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

1.	200,38 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	120,00 „ Phosphorwolframsäure
	<hr/> 340,38 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlags = 0,82 ccm. 200,38 ccm des Filtrates = 118,244 ccm Harn und Kalkpulver alkalisch gemacht, das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer Chlorbariumlösung veretzt und von dem Filtrat hiervon je 15 ccm eingeschmolzen. Bei der Ausfällung mit $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ betrug die Expansion 5,7 ccm; das Volum des Niederschlags 2,0 ccm, folglich Plus an Expansion = 3,7 ccm, 15 ccm der alkalischen BaCl_2 -Harnmischung also = 4,3455 ccm Harn.

2. a) Ammoniakbestimmung. Vorlage 40 ccm $\frac{1}{10} \text{SO}_4\text{H}_2$.

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt;

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 7,3 ccm : 0,04591 gr Stickstoff.

Rohr II. Mis MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 7,1 ccm : 0,04619 gr Stickstoff.

Mittel: 0,04605.

5 ccm Harn also = 0,05299 gr Stickstoff.

Harn enthält 1,0598 = 1,060 % Stickstoff an Harnstoff gebunden.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 64,97	Kaliber {	40,95 cm = 87 ccm	T = 7,0° C.
Hgo = 40,00		1 cm = 2,143 ccm	Ba = 759,8 mm.

V = 85,18 ccm; P = 502,00 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 54,858 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,25	Kaliber {	21,27 cm = 45 ccm	T = 7,5° C.
Hgo = 22,85		1 cm = 2,11 ccm	Ba = 760,5 mm.
KOH = 21,05			

V = 44,54 ccm; P = 330,57.

Reducirtes restirendes Gas = 18,855 ccm.

Folglich: 36,003 ccm CO_2 = 70,804 mgr CO_2 = 96,55 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04506 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,05185 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 65,96	Kaliber {	51,45 cm = 111 ccm	T = 11,5° C.
Hgo = 51,56		1 cm = 2,22 ccm	Ba = 763,1 mm.

V = 111,46 ccm; P = 607,8 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 85,54 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,05	Kaliber {	37,79 cm = 81 ccm	T = 11,4° C.
Hgo = 39,06		1 cm = 2,158 ccm	Ba = 762,3 mm.
KOH = 37,60			

V = 80,6 ccm; P = 485,8 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 49,46 ccm.

Folglich: 36,08 ccm CO_2 = 79,955 mgr CO_2 = 96,76 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04515 gr Stickstoff.

5 ccm also = 0,05192 gr Stickstoff.

Mittel = 0,05188 gr Stickstoff.

Der Harn enthält also 1,038 % Stickstoff an Harnstoff gebunden.

Tabelle für Versuchsserie IV.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Stickstoff in Harnstoff nach Bunsen im nicht ausgefällten Harn in % berechnet nach der Bestimmung von		Stickstoff in Harnstoff nach Bunsen im ausgefällten Harn in % berechnet nach der Bestimmung von		Fehler der Methode von Bunsen	Wie viel Stickstoff nicht in Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
1,178	1,120	1,131	1,060	1,038	+8,96	11,9

Versuchsserie V.

Harn IV.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht.

Vorlage: 66 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,19 ccm und 10,13 ccm
entsprechend: 0,07836 gr und 0,7844 gr Stickstoff.

Mittel: 0,07840 gr Stickstoff.

Harn enthält also: 1,568 % Stickstoff in toto.

II. Harnbestimmung nach Bunsen ohne Ausfällung der Extractivstoffe.

1. 30 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm der Mischung mit 50 ccm alkalischer BaCl₂-Lösung versetzt und vom Filtrat je 15 ccm = 2,25 ccm Harn eingeschmolzen. Alkalescenz für diese 15 ccm = 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage: 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 6,65 ccm : 0,03278 gr Stickstoff.

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 6,43 ccm : 0,03309 gr Stickstoff.

Mittel = 0,03294 gr Stickstoff.

Also 5 ccm Harn = 0,07319 gr Stickstoff;

Harn enthält: 1,464 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 65,57 Kaliber { 35 cm = 75 ccm T = 10,6° C.

Hgo = 35,49 { 1 cm = 2,14 ccm Ba = 762,5.

V = 76,26 ccm; P = 451,32 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 43,59 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,79 Kaliber { 21,05 cm = 45 ccm T 10,8° C.

Hgo = 21,56 { 1 cm = 2,128 ccm Ba 764,5 mm.

KOH = 20,00

V = 42,77 ccm; P = 315,99 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 17,10 ccm.

Folglich: 26,493 ccm CO₂ = 52,10 mgr CO₂ = 71,05 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,03316 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 64,25 Kaliber { 33,98 cm = 72 ccm T = 10,6° C.

Hgo = 33,90 { 1 cm = 2,11 ccm Ba = 762,5 mm.

V = 72,04 ccm; P = 448,62 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 40,93 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,47 Kaliber { 16,99 cm = 36 ccm T = 10,8° C.

Hgo = 19,20 { 1 cm = 2,112 ccm Ba = 764,5.

KOH = 17,66

V = 37,42 ccm; P = 305,63 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 14,476 ccm.

Folglich: 26,45 ccm CO₂ = 52,02 mgr CO₂ = 70,93 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,03310 gr Stickstoff.

Mittel: 0,03314 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,07364 gr Stickstoff.

Der Harn enthält: 1,473 % Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

200,1 ccm Harn

20,0 „ Salzsäure

150,0 „ Phosphorwolframsäure

370,1 ccm Mischung.

1. Volum des entstandenen Niederschlags = 2,2 ccm. — 200,21 ccm des Filtrats = 108,894 Harn mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung versetzt und von diesem Filtrat je 15 ccm = 4,0793 ccm Harn eingeschmolzen. Bei der Ausfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hatte die Expansion 4,32 ccm betragen, das Volum des Niederschlags ebenfalls 4,32 ccm.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 50 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 :

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,15 ccm : 0,05595 gr Stickstoff.

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,28 ccm : 0,05577 gr Stickstoff.

Mittel = 0,05586 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,06847 gr Stickstoff.

Harn enthält also = 1,369% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 66,15 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 43,25 \text{ cm} = 93 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,7^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 758,6 \text{ mm.} \end{array}$

V = 93,518 ccm; P = 518,08 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 60,71 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,45
Hgo = 22,85 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 21,05 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,5^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,0 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 20,40

V = 43,62 ccm; P = 315,95 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 17,282 ccm.

Folglich 43,43 ccm CO_2 = 85,41 mgr CO_2 = 116,47 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,05435 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 64,67 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 45,1 \text{ cm} = 96 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,7^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 758,6 \text{ mm.} \end{array}$

V = 96,971 ccm; P = 553,39 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 67,24 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,97
Hgo = 26,53 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 24,11 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,5^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,0 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 24,42

V = 51,65 ccm; P = 367,79 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 23,818 ccm.

Folglich 43,424 ccm CO_2 = 85,398 mgr CO_2 = 116,45 mgr $\overset{+}{U}$ = 0,054344 gr Stickstoff.

Mittel = 0,054345 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,06661 gr Stickstoff.

Der Harn enthält also 1,332% Stickstoff in Harnstoff.

Tabelle für Versuchsserie V.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Procentgehalt an Stickstoff, der in Harnstoff enthalten ist, nach Bunsen				Fehler der Methode von Bunsen in %	Wie viel Stickstoff ist nicht in Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	im nicht ausgefällten Harn berechnet aus		im ausgefällten Harn berechnet aus			
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
1,568	1,464	1,473	1,369	1,332	+10,6	15,0%

Versuchsserie VI.

Harn III.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 11,75 ccm und 11,82 ccm,

entsprechend: 0,04949 gr und 0,04939 gr Stickstoff.

Mittel = 0,04944 gr Stickstoff.

Harn enthält also: 0,989% Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen ohne Ausfällung der Extractivstoffe.

1. 40 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm dieser Mischung mit 50 ccm alkalischer BaCl₂-Lösung versetzt und vom Filtrat je 15 ccm = 3 ccm Harn eingeschmolzen. Alkaleszenz für diese 15 ccm = 13,5 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,08 ccm : 0,02797 gr Stickstoff

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 9,9 ccm : 0,02822 „ „

Mittel = 0,02809 gr Stickstoff.

5 ccm Harn enthalten also: 0,04682 gr Stickstoff.

Der Harn enthält: 0,936% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,26 & & \\
 \text{Hgo} = 34,09 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 33,98 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,19 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,6 \text{ mm.} \end{array} \\
 & V = 72,460 \text{ ccm}; & P = 445,54 \text{ mm.} \\
 & \text{Reducirtes Gesamtgas} & 40,22 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,46 & & \\
 \text{Hgo} = 21,91 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 21,27 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,0^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,0 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{KOH} = 20,60 & & \\
 & V = 43,585 \text{ ccm}; & P = 326,76 \text{ mm.} \\
 & \text{Reducirtes restirendes Gas} & = 17,888 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Folglich $22,634 \text{ ccm CO}_2 = 44,512 \text{ mgr CO}_2 = 60,7 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} = 0,02832 \text{ gr Stickstoff.}$

Rohr IV.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,08 & & \\
 \text{Hgo} = 33,76 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 33,6 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,142 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,6 \text{ mm} \end{array} \\
 & V = 72,557 \text{ ccm}; & P = 434,09 \text{ mm.} \\
 & \text{Reducirtes Gesamtgas} & = 39,534 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,29 & & \\
 \text{Hgo} = 21,66 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 19,64 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,0^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,0 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{KOH} = 19,70 & & \\
 & V = 42,128 \text{ ccm}; & P = 315,32 \text{ mm.} \\
 & \text{Reducirtes restirendes Gas} & = 16,686 \text{ ccm.}
 \end{array}$$

Folglich $22,848 \text{ ccm CO}_2 = 44,933 \text{ mgr CO}_2 = 61,27 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} = 0,02859 \text{ gr Stickstoff.}$

Mittel = 0,02845 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,04742 gr Stickstoff.

Harn enthält = 0,948% Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination an durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

1.	200,21 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	120,00 „ Phosphorwolframsäure
	<hr/> 340,21 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlags = 1,4 ccm. — 200,1 ccm des Filtrats = 118,243 ccm Harn mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt. Je 15 ccm = 4,412 ccm Harn eingeschmolzen. Expansion bei Ausfällung mit

Ca(OH)_2 betrug 4,87 ccm; Volum des entstandenen Niederschlags 3,97 ccm; folglich ein Plus an Expansion von 0,9 ccm.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 35 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 7,0 ccm : 0,03931 gr Stickstoff,

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 7,4 ccm : 0,03875 „ „

Mittel: 0,03903 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,04423 gr Stickstoff.

Harn enthält = 0,885% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 65,49 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 36,4 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ T = 14,0^0 \text{ C.} \end{array} \right.$

Hgo = 36,40 $\left\{ \begin{array}{l} 36,4 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ \text{Ba} = 760,6 \text{ mm.} \end{array} \right.$

V = 78,216 ccm; P = 456,67 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 44,708 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,76

Hgo = 20,11 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 18,25 \text{ cm} = 39 \text{ ccm} \\ T = 13,9^0 \text{ C.} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right.$

KOH = 18,33

Ba = 762,0 mm.

V = 39,17 ccm; P = 298,03 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 14,617 ccm.

Folglich 30,09 ccm CO_2 = 59,18 mgr CO_2 = 80,70 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,03766 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 64,05 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 35,35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ T = 14,0^0 \text{ C.} \end{array} \right.$

Hgo = 35,50 $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \\ \text{Ba} = 760,6 \text{ mm.} \end{array} \right.$

V = 75,536 ccm; P = 462,06 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 43,685 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,31

Hgo = 19,05 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 16,99 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \\ T = 13,9^0 \text{ C.} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right.$

KOH = 17,16

Ba = 762,0 mm.

V = 36,359 ccm; P = 301,8 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 13,739 ccm.

Folglich 29,95 ccm CO_2 = 58,90 mgr CO_2 = 80,32 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,03748 gr Stickstoff.

Mittel = 0,03757 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,04257 gr Stickstoff.

Der Harn enthält: 0,851% Stickstoff in Harnstoff.

Tabelle für Versuchsserie VI.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Procentgehalt an Stickstoff, der enthalten ist in Harnstoff nach Bunsen				Fehler der Methode von Bunsen	Wie viel Stickstoff ist nicht in Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	berechnet im nicht ausgefallten Harn nach		berechnet im ausgefallten Harn nach			
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
0,989	0,936	0,948	0,885	0,851	+11,3	13,9%

Versuchsserie VII.

Harn VII.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 34 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 9,9 ccm und 9,98 ccm,
entsprechend: 0,03384 gr und 0,03372 gr Stickstoff;

Mittel = 0,03378 gr Stickstoff.

Harn = 0,676% Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen ohne Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Extractivstoffe.

1. 60 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm dieser Mischung mit 50 ccm alkalischer BaCl₂-Lösung versetzt und je 15 ccm des Filtrats = 4,5 ccm Harn eingeschmolzen. Alkaleszenz für diese 15 ccm = 13,5 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 9,9 ccm : 0,02822 gr Stickstoff.

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 9,9 ccm : 0,02822 „ „

Mittel = 0,02822 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03136 gr Stickstoff.

Harn enthält: 0,627% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

$$\begin{aligned}
 \text{Hgu} &= 66,31 & \text{Kaliber} & \left\{ \begin{array}{l} 33,60 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,206 \text{ ccm} \end{array} \right. & T &= 13,7^{\circ} \text{ C.} \\
 \text{Hgo} &= 33,34 & & & \text{Ba} &= 762,8 \text{ mm.} \\
 V &= 71,65 \text{ ccm; } P &= 420,42 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes Gesamtgas} &= 37,743 \text{ ccm.}
 \end{aligned}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{aligned}
 \text{Hgu} &= 66,50 \\
 \text{Hgo} &= 21,24 & \text{Kaliber} & \left\{ \begin{array}{l} 19,64 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. & T &= 13,2^{\circ} \text{ C.} \\
 \text{KOH} &= 19,68 & & & \text{Ba} &= 758,2 \text{ mm.} \\
 V &= 42,085 \text{ ccm; } P &= 298,61 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes restirendes Gas} &= 15,773 \text{ ccm.}
 \end{aligned}$$

Folglich $21,97 \text{ ccm CO}_2 = 43,206 \text{ mgr CO}_2 = 58,917 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} = 0,02750 \text{ gr Stickstoff.}$

Rohr IV.

$$\begin{aligned}
 \text{Hgu} &= 64,94 & \text{Kaliber} & \left\{ \begin{array}{l} 32,56 \text{ cm} = 69 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. & T &= 13,7^{\circ} \text{ C.} \\
 \text{Hgo} &= 32,88 & & & \text{Ba} &= 762,8 \text{ mm.} \\
 V &= 69,887 \text{ ccm; } P &= 429,5 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes Gesamtgas} &= 37,609 \text{ ccm.}
 \end{aligned}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{aligned}
 \text{Hgu} &= 65,14 \\
 \text{Hgo} &= 20,35 & \text{Kaliber} & \left\{ \begin{array}{l} 19,85 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,08 \text{ ccm} \end{array} \right. & T &= 13,2^{\circ} \text{ C.} \\
 \text{KOH} &= 18,85 & & & \text{Ba} &= 758,2 \text{ mm.} \\
 V &= 39,92 \text{ ccm; } P &= 303,35 \text{ mm.} \\
 \text{Reducirtes restirendes Gas} &= 15,199 \text{ ccm.}
 \end{aligned}$$

Folglich $22,41 \text{ ccm CO}_2 = 44,069 \text{ mgr CO}_2 = 60,094 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} = 0,02804 \text{ gr Stickstoff.}$

Mittel = 0,02777 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03086 gr Stickstoff.

Harn enthält: 0,617% Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

1.	200,29 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	80,00 „ Phosphorwolframsäure
	<hr/> 300,29 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlags 0,35 ccm.

200,29 ccm des Filtrates = 133,745 ccm Harn mit Kalkpulver $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt; von dieser Mischung je 15 ccm = 4,971 ccm Harn ein-

geschmolzen. Die Expansion bei der Ausfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hatte betragen 3,00 ccm; das Volum des entstandenen Niederschlages 1,5 ccm, so dass ein Plus an Expansion von 1,5 ccm bleibt.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Rohr I. Mit Natronlauge destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 8,6 ccm : 0,03005 gr Stickstoff,

Rohr II. Mit MgO destillirt:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 8,36 ccm : 0,03038 „ „

Mittel = 0,03026 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03044 gr Stickstoff.

Harn enthält: 0,609% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

Hgu = 66,70 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 33,60 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,142 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 15,1^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,5 \text{ mm.} \end{array}$

V = 73,82 ccm; P = 422,10 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 38,852 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,80
Hgo = 20,76 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 19,64 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 15,6^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,5 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 19,40

V = 41,48 ccm; P = 291,41 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 15,046 ccm.

Folglich 23,806 ccm CO_2 = 46,817 mgr CO_2 = 63,84 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,02979 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 64,94 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 36,75 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,4^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 747,8 \text{ mm.} \end{array}$

V = 78,75 ccm; P = 455,03 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 44,79 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,13
Hgo = 24,34 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 24,11 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,6^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 750,7 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 23,30

V = 49,276 ccm; P = 336,09 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 20,758 ccm.

Folglich 24,032 ccm CO_2 = 47,262 mgr CO_2 = 64,447 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,03007 gr Stickstoff.

Mittel = 0,02993 gr Stickstoff.

5 ccm Harn enthalten: 0,03014 gr Stickstoff in Harnstoff.

Der Harn enthält: 0,603% Stickstoff in Harnstoff.

Tabelle zu Versuchsserie VII.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Procentgehalt an Stickstoff, der nach Bunsen in Harnstoff enthalten ist, berechnet				Fehler der Methode von Bunsen	Wie viel Stickstoff ist nicht in Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	im nicht ausgefällten Harn aus		im ausgefällten Harn aus			
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
0,676	0,627	0,617	0,609	0,603	+2,3	10,8%

Versuchsserie VIII.

Harn X.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 55 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 5,10 ccm und 5,22 ccm,
entsprechend: 0,07006 gr und 0,06989 gr Stickstoff.

Mittel: 0,06998 gr Stickstoff.

Harn enthält 1,3996 % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen ohne Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

1. 35 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm der Mischung mit 50 ccm alkalischer Cl₂Ba-lösung versetzt; vom Filtrat je 15 ccm = 2,625 ccm Harn eingeschmolzen. Die Alkaleszenz dieser 15 ccm war = 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO₄H₂.

Rohr I. Mit MgO destillirt: 5,52 $\frac{1}{10}$ Hyposulfit
entsprechend: 0,03437 gr Stickstoff.

Rohr II. Mit Natronlauge destillirt

$\frac{1}{10}$ Hyposulfit: 5,4 ccm entsprechend: 0,03454 gr „

Mittel = 0,03445 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,06563 gr Stickstoff.

Der Harn enthält 1,313 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr III.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,36 & & \\
 \text{Hgo} = 35,05,5 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 35,35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,19 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,7^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 766,0 \text{ mm.} \end{array} \\
 & & V = 74,56 \text{ ccm}; P = 459,25 \text{ mm.} \\
 & & \text{Reducirtes Gesamtgas} = 42,755.
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,59 & & \\
 \text{Hgo} = 20,35 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 18,41 \text{ cm} = 39 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,083 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,1^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 763,1 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{KOH} = 18,90 & & \\
 & & V = 40,02 \text{ cm}; P = 313,44 \text{ mm.} \\
 & & \text{Reducirtes restirendes Gas} = 15,695.
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Folglich } 27,06 \text{ ccm CO}_2 &= 53,216 \text{ mgr CO}_2 = 72,567 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\
 &= 0,03386 \text{ gr Stickstoff.}
 \end{aligned}$$

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,06450 \text{ gr Stickstoff.}$$

Der Harn enthält 1,290 % Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe.“

$$\begin{array}{rcl}
 1. & 200,18 \text{ ccm Harn,} & \\
 & 20,00 \text{ „ Salzsäure,} & \\
 & 110,00 \text{ „ Phosphorwolframsäure,} & \\
 & \hline
 & 330,18 \text{ ccm Mischung.} &
 \end{array}$$

Volum des entstandenen Niederschlages = 1,65 ccm. 200,18 ccm des sauren Filtrates = 121,97 ccm Harn mit Kalkpulver $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt. Von dieser Mischung je 15 ccm eingeschmolzen.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Die Expansion bei Ausfällung mit } \text{Ca}(\text{OH})_2 & \text{betrug} & 3,52 \text{ ccm.} \\
 \text{Das Volum des entstandenen Niederschlages} & \text{betrug} & 3,30 \text{ „} \\
 \text{Folglich bleibt ein Plus an Expansion} & & = 0,22 \text{ „} \\
 15 \text{ ccm der eingeschmolzenen Mischung also} & & 4,575 \text{ ccm Harn.}
 \end{array}$$

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 50 ccm $\frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2$.Rohr I. Mit MgO destillirt:

$$\frac{1}{10} \text{ Hyposulfitlösung} = 10,3 \text{ ccm: } 0,05574 \text{ gr Stickstoff.}$$

Rohr II. Mit Natronlauge destillirt:

$$\frac{1}{10} \text{ Hyposulfitlösung} = 10,2 \text{ ccm: } 0,05588 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$\text{Mittel} = 0,05581 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,06099 \text{ gr Stickstoff.}$$

Harn enthält = 1,220 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung:

Rohr III.

Hgu = 65,27 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 40,95 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,206 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 16,0^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 757,5 \text{ mm.} \end{array}$
Hgo = 41,71
V = 88,90 ccm; P = 506,94 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 56,019 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,63
Hgo = 18,71 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 16,99 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,8^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 760,0 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 17,44
V = 36,95 ccm; P = 283,53.
Reducirtes restirendes Gas = 13,077 ccm.

Folglich $42,942 \text{ ccm CO}_2 = 84,45 \text{ mgr CO}_2 = 115,15 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}}$
= 0,0537 gr Stickstoff.

Rohr IV.

Hgu = 66,25 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 41,89 \text{ cm} = 90 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 16,0^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 758,0 \text{ mm.} \end{array}$
Hgo = 41,76
V 89,936 ccm; P = 498,15 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 55,689 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,61
Hgo = 18,60 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 16,83 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,113 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,8^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 760,0 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 17,29
V = 36,97 ccm; P = 272,61 mm.
Reducirtes restirendes Gas = 12,58 ccm.

Folglich: $43,11 \text{ ccm CO}_2 = 84,78 \text{ mgr CO}_2 = 115,61 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}}$
= 0,05395 gr Stickstoff.

Mittel: 0,05382 gr Stickstoff.

5 ccm = 0,0588 gr Stickstoff.

Harn enthält 1,176 % Stickstoff in Harnstoff.

Tabelle zu Versuchsserie VIII.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Procentgehalt an Stickstoff, der nach Bunsen in Harnstoff enthalten ist, berechnet				Fehler der Methode von Bunsen	Wie viel Stickstoff ist nicht in Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	im nicht ausgefällten Harne aus		im ausgefällten Harne aus			
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
1,3996	1,313	1,290	1,220	1,176	+9,7	16,0%

Generaltabelle.

Reagens zur Ausfällung der Extractivstoffe war Phosphorwolframsäure.

Nummer des Versuchs	Gesamtstickstoff nach Kjeldahl in %	Prozentgehalt an Stickstoff, der nach Bunsen in Harnstoff enthalten ist, berechnet				Fehler der Methode von Bunsen	Wie viel Stickstoff nicht in Harnstoff, wenn Ge- samtstick- stoff = 100
		für den nicht aus- gefällten Harn aus:		für den ausge- fällten Harn aus:			
		NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂		
1	0,588	0,556	0,544	0,544	0,531	+ 2,4	9,7%
2	1,189			1,058	1,017		15,9 „
3	1,148	1,063	1,090	1,017	0,988	+ 9,4	13,8 „
4	1,178	1,120	1,131	1,060	1,038	+ 8,96	11,9 „
5	1,568	1,464	1,473	1,369	1,332	+ 10,6	15,0 „
6	0,989	0,936	0,948	0,885	0,851	+ 11,3	13,9 „
7	0,676	0,627	0,617	0,609	0,603	+ 2,3	10,8 „
8	1,3996	1,313	1,290	1,220	1,176	+ 9,7	16,0 „
		Mittel = 0,9703 0,9440				+ 7,8	13,4%
Differenz + 2,9 %.							

Unsere Untersuchung hat somit ergeben, dass die Methode von Bunsen bei manchen an gewissen Extractivstoffen ärmeren Harnen einen mässigen Beobachtungsfehler von 2 bis 3% aufweist. Die Regel ist das aber nicht. Gewöhnlich ist der Fehler viel mal grösser und erreicht 11% und mehr.

Durch die Verbesserung der Methode von Bunsen sind wir zu der wichtigen Entdeckung geführt worden, dass neben dem Harnstoff sehr viel mehr stickstoffhaltige Substanzen im menschlichen Harn vorkommen, als man bisher wusste. Im Mittel sind 13,4% des gesamten im Harn enthaltenen Stickstoffs nicht in Harnstoff gebunden.

Diese Resultate sind offenbar von solcher Wichtigkeit und

so unerwartet, dass es uns geboten schien, dieselben noch auf einem andern Wege sicher zu stellen.

Ein Reagens zur Fällung vieler „Extractivstoffe“, welches jeden Verdacht ausschliesst, dass doch ein Theil des Harnstoffs mit niedergeschlagen worden sein könne, ist absoluter Alkohol oder ein Gemenge von gleichen Volumina absoluten Aethers und Alkohols. Diese Reagentien leisten in der Elimination der störenden „Extractivstoffe“ nicht ganz so viel, wie die Phosphorwolframsäure. Die Versuche genügten aber, um die mit jener Säure gewonnenen wichtigen Resultate als principiell richtig zu erweisen.

Versuchsserie IX.

Harn IV.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht.

Vorlage 60 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 10,9 ccm : 0,06894 gr Stickstoff.

do. = 10,75 ccm : 0,06915 gr „

Mittel: 0,069045 gr Stickstoff.

Harn enthält 1,3809 % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen ohne Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe.“

1. 32 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; 50 ccm der Mischung mit gleichem Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung versetzt; und vom Filtrate je 15 ccm = 2,4 ccm Harn eingeschmolzen. Alkaleszenzbestimmung: 15 ccm = 12,9 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Rohr I. Mit MgO destillirt.

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 7,79 ccm : 0,03118 gr Stickstoff,

auf 5 ccm Harn berechnet = 0,06496 gr „

Harn enthält 1,299 % Stickstoff in Harnstoff.

a) Kohlensäurebestimmung.

Rohr II.

Hgu = 65,80

Hgo = 36,65

Kaliber } 36,40 cm = 78 ccm T = 13,9° C.
1 cm = 2,16 ccm Ba = 752,1 mm.

V = 78,76 ccm; P = 447,67 mm.

Reducirtes Gesamtgas 44,15 mm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} \text{Hgu} = 66,04 \\ \text{Hgo} = 22,60 \\ \text{KOH} = 21,65 \end{array} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 21,05 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,7^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 753, \text{ mm.} \end{array}$$

$$V = 46,28 \text{ ccm}; P = 311,99 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 18,09 \text{ cm.}$$

$$\begin{array}{l} \text{Folglich: } 26,06 \text{ ccm CO}_2 = 51,25 \text{ mgr CO}_2 = 69,88 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\ = 0,03261 \text{ gr Stickstoff.} \end{array}$$

$$\text{Für 5 ccm Harn berechnet} = 0,06794 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$\text{Der Harn enthält } 1,359\% \text{ Stickstoff in Harnstoff.}$$

III. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe.“

$$\begin{array}{l} 1. \quad 200,3 \text{ ccm Harn,} \\ \quad 20,0 \text{ „ Salzsäure,} \\ \quad 120,0 \text{ „ Phosphorwolframsäure,} \\ \hline \quad 340,3 \text{ ccm Mischung.} \end{array}$$

Volum des entstandenen Niederschlages = 1,5 ccm, vom sauren Filtrat 200,3 ccm = 118,42 ccm Harn abgemessen und mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) alkalisch gemacht und filtrirt; dann mit gleichem Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung versetzt und vom Filtrat je 15 ccm eingeschmolzen.

$$\begin{array}{l} \text{Die Expansion bei Ausfällung mlt } (\text{Ca(OH)}_2) \text{ betrug} = 4,5 \text{ ccm,} \\ \text{das Volum des entstandenen Niederschlages} = 2,83 \text{ „} \\ \text{folglich Plus an Expansion} = 1,67 \text{ „} \end{array}$$

$$15 \text{ ccm der alkalischen } \text{Cl}_2\text{Ba-Harnmischung} = 4,397 \text{ ccm Harn.}$$

2. a) Ammoniakbestimmung.

$$\text{Vorlage } 50 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2.$$

Rohr I. Mit MgO destillirt.

$$\begin{array}{l} \frac{1}{10} \text{ Hyposulfitlösung} = 11,53 \text{ ccm} : 0,05401 \text{ gr Stickstoff,} \\ \text{auf 5 ccm Harn berechnet} = 0,06142 \text{ gr } \quad \text{„} \end{array}$$

$$\text{Harn enthält } 1,228\% \text{ Stickstoff in Harnstoff.}$$

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr II.

$$\begin{array}{l} \text{Hgu} = 65,85 \\ \text{Hgo} = 40,29 \end{array} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 40,50 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,22 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,0^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 747,9 \text{ mm.} \end{array}$$

$$V = 86,75 \text{ ccm}; P = 479,21 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 52,03 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} \text{Hgu} = 66,20 \\ \text{Hgo} = 16,39 \\ \text{KOH} = 15,16 \end{array} \quad \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 15,41 \text{ cm} = 33 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,13 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,6^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 757,4 \text{ mm.} \end{array}$$

$$V = 32,47 \text{ ccm}; P = 252,59 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 10,28 \text{ ccm.}$$

Folglich: $41,75 \text{ ccm CO}_2 = 82,106 \text{ mgr CO}_2 = 111,96 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}}$
 $= 0,05225 \text{ gr Stickstoff.}$

Rohr III.

Hgu = 64,42 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 40,95 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,0^\circ \text{ C.} \\ Ba = 747,9 \text{ mm.} \end{array}$
Hgo = 40,12
V = 85,44 ccm; P = 491,78 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 52,59 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,80
Hgo = 16,28 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 15,55 \text{ cm} = 33 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,069 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,6^\circ \text{ C.} \\ Ba = 757,4 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 15,03
V = 31,92 ccm; P = 265,44 mm.
Reducirtes restirendes Gas = 10,62 ccm.

Folglich: $41,97 \text{ ccm CO}_2 = 82,54 \text{ mgr CO}_2 = 112,56 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}}$
 $= 0,05252 \text{ gr Stickstoff.}$

Mittel = 0,05238 gr „

auf 5 ccm Harn berechnet = 0,05957 gr „

Harn enthält 1,1914 % Stickstoff in Harnstoff.

IV. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Aether-Alkohol fällbaren „Extractivstoffe.“

1. 20 ccm Harn in ein 400 ccm-Kölbchen gemessen und bis zur Marke mit einer Mischung ausgleichen Volumina wasserfreien Alkohols und wasserfreien Aethers bis zur Marke aufgefüllt, und über Nacht stehen gelassen; dann abfiltrirt in ein 400 ccm Kölbchen und aus einer Bürette 8,2 ccm der Alkohol- und Aethermischung zugesetzt, so dass abermals 400 ccm Flüssigkeit. Nun in einen Kolben gegossen, ausgespült und im Exsiccator an der Strahlpumpe verdunstet, dann bei Zimmertemperatur im absolut trocknen Vacuum (Quecksilberpumpe) getrocknet; der Trockenrückstand mit 60 ccm Wasser aufgenommen, gleiches Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung zugesetzt, filtrirt und je 15 ccm = 2,449 ccm Harn eingeschmolzen.

2. a) Ammoniakbestimmung:

Vorlage 25 ccm $\frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2$.

Rohr I. Mit MgO destillirt.

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 2,84 ccm: 0,03111 gr Stickstoff,

auf 5 ccm Harn berechnet = 0,06354 gr „

Harn enthält also 1,2708 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung:

Rohr II.

Hgu = 65,61 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 35,00 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,1^\circ \text{ C.} \\ Ba = 762,8 \text{ mm.} \end{array}$
Hgo = 35,81
V = 76,95 ccm; P = 451,62 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 43,48 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 65,81 & & \\ \text{Hgo} = 23,11 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 21,05 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 762,8 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 21,90 & & \end{array}$$

$$V = 46,82 \text{ ccm}; P = 328,71 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 19,25 \text{ ccm.}$$

$$\begin{aligned} \text{Folglich: } 24,24 \text{ ccm CO}_2 &= 47,65 \text{ mgr CO}_2 = 64,96 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\ &= 0,03032 \text{ gr Stickstoff.} \end{aligned}$$

Rohr II.

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,28 & & \\ \text{Hgo} = 35,50 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 35,35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,1^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 762,8 \text{ mm.} \end{array} \end{array}$$

$$V = 75,535 \text{ ccm}; P = 461,86 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 43,65 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,48 & & \\ \text{Hgo} = 22,97 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 22,70 \text{ cm} = 48 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,098 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 762,8 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 21,70 & & \end{array}$$

$$V = 45,90 \text{ ccm}; P = 340,51 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 19,55 \text{ ccm.}$$

$$\begin{aligned} \text{Folglich: } 24,10 \text{ ccm CO}_2 &= 47,395 \text{ mgr CO}_2 = 64,63 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\ &= 0,03016 \text{ gr Stickstoff.} \end{aligned}$$

$$\text{Mittel} = 0,03024 \text{ gr} \quad "$$

$$\text{auf 5 ccm Harn berechnet} = 0,06174 \text{ gr} \quad "$$

Der Harn enthält also 1,235 % Stickstoff in Harnstoff.

V. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Alkohol fällbaren Extractivstoffe.

1. 20 ccm Harn in ein 400 ccm-Kölbchen gemessen und mit wasserfreiem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, über Nacht stehen gelassen; dann in ein 400 ccm-Kölbchen abfiltrirt und aus einer Bürette 6,32 ccm wasserfreien Alkohols zugesetzt, so dass wieder 400 ccm Flüssigkeit; jetzt in einen grösseren Kolben gegossen und in diesen nachgespült, im Exiccator an der Strahlpumpe verdunstet und im absolut trockenen Vacuum der Quecksilberpumpe bei Zimmertemperatur getrocknet; der Trockenrückstand mit 60 ccm Wasser aufgenommen, ein gleiches Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung zugesetzt, filtrirt und je 15 ccm = 2,461 ccm Harn eingeschmolzen.

2. a) Ammoniakbestimmung.

Vorlage 25 ccm $\frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2$.

Rohr I. Mit MgO destillirt.

$$\frac{1}{10} \text{ Hyposulfidlösung} = 2,80 \text{ ccm} : 0,03117 \text{ gr Stickstoff,}$$

$$\text{auf 5 ccm Harn berechnet} = 0,06333 \text{ gr} \quad "$$

Der Harn enthält also 1,2666 % Stickstoff.

b) Kohlensäurebestimmung:

Rohr II.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,60 & & \\
 \text{Hgo} = 30,50 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 30,85 \text{ cm} = 66 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,206 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 761,6 \text{ mm.} \end{array} \\
 & V = 65,45 \text{ ccm; } P = 397,55 \text{ mm.} & \\
 & \text{Reducirtes Gesamtgas} = 32,55 \text{ ccm.} &
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 65,83 & & \\
 \text{Hgo} = 14,55 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 14,00 \text{ cm} = 30 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,098 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 761,5 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{KOH} = 13,05 & & \\
 & V = 28,01 \text{ ccm; } P = 241,52 \text{ mm.} & \\
 & \text{Reducirtes restirendes Gas} = 8,46 \text{ ccm.} &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Folglich: } 24,09 \text{ ccm CO}_2 = 47,376 \text{ mgr CO}_2 = 64,60 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\
 \qquad \qquad \qquad = 0,03015 \text{ gr Stickstoff.}
 \end{array}$$

Rohr III.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,23 & & \\
 \text{Hgo} = 35,75 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 36,75 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 761,6 \text{ mm.} \end{array} \\
 & V = 76,07 \text{ ccm; } P = 463,59 \text{ mm.} & \\
 & \text{Reducirtes Gesamtgas} = 44,11 \text{ ccm.} &
 \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Hgu} = 64,45 & & \\
 \text{Hgo} = 23,19 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 21,27 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,098 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,2^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 761,5 \text{ mm.} \end{array} \\
 \text{KOH} = 21,85 & & \\
 & V = 46,22 \text{ ccm; } P = 341,63 \text{ mm.} & \\
 & \text{Reducirtes restirendes Gas} = 19,75 \text{ ccm.} &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Folglich: } 24,36 \text{ ccm CO}_2 = 47,91 \text{ mgr CO}_2 = 65,34 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\
 \qquad \qquad \qquad = 0,03049 \text{ gr Stickstoff.}
 \end{array}$$

$$\text{Mittel} = 0,03032 \text{ gr} \quad "$$

$$\text{auf 5 ccm Harn berechnet} = 0,06160 \text{ gr} \quad "$$

Der Harn enthält also: 1,232 % Stickstoff in Harnstoff.

Zwei Bedenken gegen Versuchsserie IX müssen kurz besprochen werden.

Der trockne Rückstand des aetherisch-alkoholischen, resp. des alkoholischen Harnextractes wurde mit 60 ccm Wasser aufgenommen und in der Rechnung vorausgesetzt, dass sich das Volum der Flüssigkeit nicht ausdehne durch Auflösung des Rückstandes. Wir haben desshalb direkt die Grösse des Fehlers untersucht. Der Rückstand des aetherisch-alkoholischen Extractes von 20 ccm des Harns wog 0,9 gr und veranlasste bei der Lösung in Wasser eine Volumzunahme von 0,5 ccm. Führt man nun die Rechnung aus, so

Tabelle zu Versuchsserie IX.

Gesamtstickstoff- des Harns nach Kjeldahl in %	Procentgehalt an Stickstoff, der nach Bunsen in Harnstoff enthalten ist, je nachdem der Versuch angestellt wird										Beobachtungs- fehler der Methode Bunsen in % nach Ausfällung mit			Wie viel Stickstoff nicht in Harnstoff, wenn Gesamt- stickstoff = 100, gemäss der Ver- suche mit		
	mit nicht ausge- fälltem Harn und berechnet nach	durch Phosphor- wolframsäure; berechnet in % nach		durch eine Mischung von Aether und Alko- hol; berechnet in % nach		durch absoluten Alkohol; berechnet in % nach		Phosphorwolfram- säure	Aether und Alkohol	Alkohol	Phosphorwolfram- säure	Aether-Alkohol	Alkohol			
1,381	1,299	1,359	1,228	1,191	1,271	1,235	1,267	1,232	+14,1	+10,0	+10,3	13,8	10,6	10,8		

erhält man in 15 cem der eingeschmolzenen Flüssigkeit 2,440 cem Harn, während die uncorrigirte Rechnung 2,449 cem Harn ergeben hätte. Die weitere Calculation zeigt, dass die Vernachlässigung der vorliegenden geringen Expansion für den Stickstoff einen Fehler von nur 0,5 % ausmachte, der füglich hier vernachlässigt werden kann.

Das zweite Bedenken ist folgendes: Man könnte behaupten, dass bei der Abdunstung des alkoholisch-aetherischen Extractes der Rückstand immer wasserreicher werde und deshalb Fermentationen schliesslich nicht mehr ausgeschlossen seien. Sobald der Harnstoff in Folge dessen in kohlensaures Ammoniak übergegangen sei, müsse dieses mit den Dämpfen des Aethers, Alkohols und Wassers entweichen und der Rückstand bei der Analyse nach Bunsen einen geringeren Gehalt an Harnstoff vortäuschen. Wir haben nun aber den Rückstand, nachdem er mit Wasser wieder gelöst worden war, auf seine Reaction geprüft und diese stark sauer gefunden. Wenn nun trotzdem ein Theil des Harnstoffs Ammoniumcarbonat gebildet hätte, so würde wegen der Zerlegung desselben durch die vorhandenen Säuren, wohl Kohlensäure aber doch kein Ammoniak haben verloren gehen können. Denn wir dunsteten ja im Vacuum und ohne Erwärmung ab. Was deshalb ein starkes Argument gegen diese Bedenken darstellt, liegt in dem Verhältniss der Kohlensäure zu dem Ammoniak, die bei der Analyse nach Bunsen gefunden worden sind. Es ergab sich für den %-Gehalt an in Harnstoff enthaltenem Stickstoff, je nachdem aus Kohlensäure oder Ammoniak berechnet war, für den alkoholisch-aetherischen Extract das Verhältniss $\frac{1235 (\text{CO}_2)}{1271 (\text{NH}_3)}$, was einer Differenz von 2,9 %, und für den alkoholischen Extract das Verhältniss $\frac{1232 (\text{CO}_2)}{1267 (\text{NH}_3)}$, was einer Differenz von 2,8 % entspricht.

Ja derselbe Harn ergab nach Ausfällung mit **Phosphorwolframsäure** das Verhältniss $\frac{1191 (\text{CO}_2)}{1228 (\text{NH}_3)}$, was abermals einer Differenz von 2,9 % entspricht.

Nun hat die Gesammtheit unserer Versuche, 'in denen' wir die Extractivstoffe mit Phosphorwolframsäure ausfällten, ganz dieselbe Differenz 2,9 % ergeben. (Siehe die Generaltabelle.)

In Anbetracht der Wichtigkeit der Verhältnisse haben wir

aber doch noch eine Serie angestellt, ganz so wie die Serie IX, nur mit dem Unterschied, dass dem alkoholisch-aetherischen Extract von circa 20 ccm Harn schon vor dem Verdunsten 1 gr Phenol zugefügt wurde, das sicher alle Fermentation ausschliesst.

Versuchsserie X.

Harn III.

I. Gesamtstickstoff.

Nach Kjeldahl je 5 ccm Harn 10 Stunden mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure gekocht. Vorlage 45 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung: 9,36 ccm und 9,41 ccm,
entsprechend: 0,05004 gr „ 0,04997 gr Stickstoff.

Demnach enthält der Harn 1,00% Stickstoff in toto.

II. Harnstoffanalyse nach Bunsen ohne Ausfällung der Extractivstoffe.

1. 45 ccm Harn auf 100 ccm verdünnt; mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt. 15 ccm alkalischer Mischung also = 3,375 ccm Harn.

2. a) Rohr I. Ammoniakbestimmung.

Mit MgO destillirt. Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 7,26 : 0,03193 gr Stickstoff.

5 ccm Harn: 0,0473 gr Stickstoff.

Harn enthält also 0,946% Stickstoff in Harnstoff.

b) Kohlensäurebestimmung.

Rohr II.

Hgu = 66,17 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 39,15 \text{ cm} = 84 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,22 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 12,4^\circ \text{ C.} \\ Ba = 754,2 \text{ mm.} \end{array}$

V = 84,51 ccm; P = 473,54 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 50,371 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,25
Hgo = 27,15 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 25,55 \text{ cm} = 54 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,0^\circ \text{ C.} \\ Ba = 750,3 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 25,90

V = 55,391 ccm; P = 352,18 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 24,417 ccm.

Folglich 25,954 ccm CO_2 = 51,04 mgr CO_2 = 69,60 mgr U^+
= 0,03248 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,0481 „ „

Harn enthält also 0,963% Stickstoff in Harnstoff.

III. Harnstoffanalyse nach Bunsen mit dem Harne, nachdem durch Phosphorwolframsäure die „Extractivstoffe“ ausgefällt wurden.

1)	200,38 ccm Harn
	20,00 „ Salzsäure
	80,00 „ Phosphorwolframsäure

300,38 ccm Mischung.

Der Niederschlag hat das Volum von 0,82 ccm. — In 200,1 ccm Filtrat sind also 133,85 ccm Harn.

Der Kalkniederschlag = 0,4 } für 30 ccm

Die Expansion bei Neutralisation mit Kalkwasser = 0,33 } Filtrat.

Also Contraction = 0,07

Dies macht für 200,1 ccm Filtrat 0,466 ccm Contraction.

In 15 ccm der alkalischen Cl_2Ba -Harnmischung müssen also sein 5,0286 ccm Harn.

2. a) Rohr I. Ammoniakbestimmung.

Vorlage 35 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfatlösung = 2,93 : 0,04503 gr Stickstoff.

Harn enthält 0,895 % Stickstoff in Harnstoff.

b) Rohr II. Kohlensäurebestimmung.

Hgu = 64,40 Kaliber { 40,95 cm = 87 ccm T = 14,0° C.

Hgo = 41,30 { 1 cm = 2,206 ccm Ba = 750,5 mm.

V = 87,993 ccm; P = 506,34 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 55,767 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 64,60
Hgo = 24,49 Kaliber { 22,7 cm = 48 ccm T = 13,7° C.

KOH = 22,15 { 1 cm = 2,1 ccm Ba = 754,0 mm.

V = 46,845 ccm; P = 344,82 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 20,239 ccm.

Folglich: 35,528 ccm CO_2 = 69,87 mgr CO_2 = 95,28 mgr U^+
entsprechend 0,04445 gr Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,0442 gr „

Der Harn enthält also 0,884 % Stickstoff in Harnstoff.

IV. Harnstoffanalyse nach Bunsen in dem Harne, nachdem durch eine Mischung von gleichen Volumina wasserfreien Alkohols und wasserfreien Aethers die Extractivstoffe ausgefällt worden sind.

1. 20 ccm Harn in einen 400 ccm-Kolben. Zusatz der Mischung von gleichen Volumina Aether und Alkohol bis zur Marke. 24 Stunden stehen lassen. Filtration in ein anderes 400 ccm-Kölbchen. Es sind noch 9,8 ccm Aether-Alkohol-Zusatz nöthig in das Kölbchen, um wieder 400 ccm = 19,51 ccm

Harn zu haben. Nun wird in einen grösseren Kolben ausgegossen, nachgespült mit Aether-Alkohol und 1 gr Phenol auch noch der Flüssigkeit zugefügt. Nach der Verdunstung in Vacuo und Trocknung: Aufnahme des Rückstandes mit 45 ccm Wasser. Nach Lösung: Zusatz von 45 ccm der alkalischen BaCl_2 -Lösung. Da der Rückstand und das Phenol eine Expansion von 1,5 ccm bedingten, hat man also 91,5 ccm alkalische Mischung = 19,51 ccm Harn. Darauf je 15 ccm der alkalischen Mischung = 3,1984 ccm Harn in zugeschmolzenen Röhren auf 220° bis 230° C. 4 Stunden erhitzt.

Kohlensäurebestimmung:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,55 & & \\ \text{Hgo} = 34,90 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 33,98 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,19 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 17,8^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 752,1 \text{ mm.} \end{array} \\ V = 74,234 \text{ ccm}; P = 439,05 \text{ mm.} \\ \text{Reducirtes Gesamtgas} = 40,262 \text{ ccm.} \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,72 & & \\ \text{Hgo} = 22,19 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 19,85 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,11 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 17,3^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 750,1 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 20,90 \\ V = 44,216 \text{ ccm}; P = 316,37 \text{ mm.} \\ \text{Reducirtes restirendes Gas} = 17,31 \text{ ccm.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Folglich: } 22,952 \text{ ccm CO}_2 = 45,188 \text{ mgr CO}_2 = 61,551 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\ = 0,028724 \text{ gr Stickstoff.} \end{array}$$

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,04493 \text{ gr } "$$

Harn enthält also 0,898% Stickstoff in Harnstoff.

V. Harnstoffanalyse nach Bunsen in dem Harne, nachdem durch wasserfreien Alkohol Extractivstoffe ausgefällt worden sind.

1. 20 ccm Harn in einem 400 ccm-Kolben mit Alkohol zu 400 ccm verdünnt; nach 24 Stunden in einen zweiten 400 ccm-Kolben 393 ccm filtrirt und 7 ccm Alkohol zugefügt. Diese 400 ccm enthalten also jetzt 19,65 ccm Harn. Im Uebrigen wurde genau so verfahren wie vorher bei IV. 1. Die durch Lösung des Rückstandes und des Phenols bedingte Expansion betrug 1,5 ccm; also 91,5 ccm alkalische Cl_2 -Baryumharnmischung = 3,2213 ccm Harn.

Kohlensäurebestimmung:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 65,41 & & \\ \text{Hgo} = 34,90 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 17,8^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 752,1 \text{ mm.} \end{array} \\ V = 75 \text{ ccm}; P = 430,48 \text{ mm.} \\ \text{Reducirtes Gesamtgas} = 39,883 \text{ ccm.} \end{array}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 65,60 & & \\ \text{Hgo} = 21,65 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 19,64 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 17,3^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 750,1 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 20,23 \\ V = 43,256 \text{ ccm}; P = 302,09 \text{ mm.} \\ \text{Reducirtes restirendes Gas} = 16,17 \text{ ccm.} \end{array}$$

Folglich: $23,713 \text{ ccm CO}_2 = 46,634 \text{ mgr CO}_2 = 63,591 \text{ mgr U}$
entsprechend $0,02968 \text{ gr Stickstoff.}$

$5 \text{ ccm Harn} = 0,04605 \text{ gr } "$

Der Harn enthält also $0,921 \%$ Stickstoff in Harnstoff.

Tabelle zu Versuchsserie X.

Gesamtstickstoff des Harns nach Kjeldahl in %	Harnstoffanalyse nach Bunsen im Harn ohne Ausfällung der Extractivstoffe. Stickstoff berechnet in % aus		Harnstoffanalysen nach Bunsen im Harn, nach dem Extractivstoffe ausgefällt wurden		Fehler von Bunsens Methode je nach Fällung mit			Wie viel Stickstoff ist nicht im Harnstoff, wenn Gesamtstickstoff = 100
	NH ₃	CO ₂	durch Phosphorwolframsäure. Der Stickstoff berechnet in % aus	durch Aether-Alkohol. Der Stickstoff berechnet in % aus	durch Alkohol. Der Stickstoff berechnet in % aus	Phosphorwolframsäure	Aether-Alkohol	Alkohol
1,00	0,946	0,963	0,895	0,884	0,898	+8,9	+7,2	+4,5
					0,921			11,6

Wiewohl dieser Harn nicht reich an den Extractivstoffen war, welche den Beobachtungsfehler der Bunsen'schen Methode vergrößern, so glauben wir hiermit doch principiell die Richtigkeit der durch Phosphorwolframsäure gewonnenen Ergebnisse bewiesen zu haben.

Da die von uns im zugeschmolzenen Rohr erhitzte Flüssigkeit nicht unbedeutend mehr Stickstoff enthält, als dem durch die Bunsen'sche Analyse gefundenen Harnstoff entspricht, da zweitens das entwickelte Ammoniak sich zu der Kohlensäure nicht genau wie $2\text{NH}_3 : 1\text{CO}_2$ verhält, sondern den entsprechenden Werth um im Mittel $2,9\%$ ausnahmslos übertrifft; da endlich durch die vorliegende Arbeit das Vorkommen nicht unbedeutender Mengen stickstoffhaltiger Substanzen im menschlichen Harn nachgewiesen wurde,

von denen man bisher nichts wusste, so folgt, dass auch unser Verfahren nur einen Maximalwerth für den Harnstoff liefert, dessen Menge durch fortgesetzte Untersuchungen in Zukunft vielleicht noch weit herabgesetzt werden wird.

Wir möchten uns das Studium dieser Frage, sowie die Erforschung der von uns aufgefundenen unbekannten stickstoffhaltigen Körper für die nächste Zeit vorbehalten.

Wir stellen endlich die Vorschriften zusammen, nach denen die Analyse auszuführen ist:

Vorab prüfe man die Reagentien: 25 ccm Harnstofflösung (2 bis 4% ig) + 2,5 ccm Salzsäure von 1,124 sp. Gew. + 25 ccm Phosphorwolframsäure in ein Kölbchen abgemessen und den eingeschliffenen hermetisch schliessenden Stöpsel aufgesetzt. Die Mischung muss dauernd klar bleiben.

Hierauf bestimmt man den annähernden Stickstoffgehalt des Harns nach der Methode, welche wir in dem vorhergehenden Aufsatz beschrieben haben. Dies ist nützlich, um die Harnstoffmenge annähernd zu wissen, welche sich in dem eingeschmolzenen Rohre befindet, resp. um die Menge $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure beurtheilen zu können, welche man am Destillationsapparat vorlegen muss, um das entwickelte Ammoniak zu binden.

Zur Anstellung des Vorversuchs misst man 10 ccm Harn + 1 ccm Salzsäure in ein Becherglas ab und fügt so lange Phosphorwolframsäure zu, bis eine filtrirte Probe bei erneutem Zusatz von Phosphorwolframsäure wenigstens 2 Minuten klar bleibt. Eine später eintretende Trübung ist nicht zu beachten¹⁾.

1) Diese nachträgliche Trübung hat ihren Grund einmal in der Langsamkeit, mit der die letzten Mengen des Niederschlags überhaupt sich abscheiden, sowie wohl auch darin, dass im Harn Körper vorkommen, die erst durch höhere Concentration der Säure gefällt werden. Wollte man die Erscheinung der nachträglichen Trübung ganz vermeiden, so müssten so grosse Volumina Phosphorwolframsäure angewandt werden, dass dadurch die Methode in Frage gestellt würde.

Nunmehr misst man aus einem auf Ausguss gut geachteten Kolben 200 ccm Harn ab, giesst in einen grösseren Kolben aus, fügt 20 ccm Salzsäure von 1,124 sp. Gew., sowie die nach dem Vorversuch berechnete Menge von Phosphorwolframsäure zu, verschliesst hermetisch und lässt wenigstens 24 Stunden stehen. Das Volum dieser Mischung erwies sich immer als gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile.

Hierauf filtrirt man durch ein trocknes Filter und misst von dem Filtrat in einem gut geachteten Kolben 200 ccm ab. Nach vollständigem Abtropfen des Filters misst man das Volum des durch die Phosphorwolframsäure entstandenen Niederschlags nach dem oben pg. 578 angegebenen Verfahren und berechnet daraus die stattgehabte Contraction der Flüssigkeit. Vernachlässigung dieser Operation bedingt einen nur sehr kleinen Fehler.

Jene 200 ccm saures Filtrat werden nun mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zerrieben, bis deutlich alkalische Reaction auftritt. Dann wird in ein Kölbchen filtrirt.

Es handelt sich nun darum zu wissen, ob durch die Fällungen und Salzbildungen das Volum der Flüssigkeit sich verändert hat. Zu dem Ende misst man 30 ccm des sauren Filtrats in ein 200 ccm Kölbchen, dann soviel verdünnte Natronlauge, dass die Salzsäure neutralisirt wird und lässt endlich ein genau gekanntes Volum gesättigtes Kalkwasser bis zur Marke einfließen, um die etwaige Contraction oder Expansion der Mischung zu bestimmen. Selbstverständlich muss die Temperatur der Flüssigkeit hierbei beachtet werden. Dann filtrirt man den Niederschlag ab und bestimmt nach dem oben pg. 578 beschriebenen Verfahren sein Volum, sodass die Rechnung, um wieviel die Flüssigkeit ihr Volum geändert hat, leicht ausgeführt werden kann. Diese Correcturen sind sehr lästig. Wenn man sie vernachlässigt, begeht man einen im Mittel irrelevanten Fehler¹⁾.

Das durch Kalk alkalische Filtrat wird nun mit alkalischer

1) Um uns hierüber Klarheit zu verschaffen, haben wir von den ersten
E. Pfäuger, Archiv für Physiologie. Bd. XXXVIII.

Chlorbaryumlösung nach Salkowsky versetzt und im Einzelnen so verfahren, wie dieser Forscher es in seiner Abhandlung über die Harnstoffbildung¹⁾ vorgeschrieben hat. Doch sei hier betont, dass wir die 15 eingeschmolzenen cem nie mit Pipette, sondern mit Bürette abmaassen, sowie dass wir die Veränderung der Alkalinescenz der eingeschmolzenen Flüssigkeit nicht prüften, da alle unsere Röhren in blinden Versuchen, bei denen sie nur destillirtes Wasser enthielten, bald mehr, bald weniger, aber immer beträchtliche Mengen Alkali abgaben, wenn auf 220 bis 230° 4 Stunden erhitzt wurde. Auch die Röhren, welche wir nach Salkowsky's Empfehlung durch Dr. Geissler's Fabrik von Kawalier aus Satzawa kommen liessen, erwiesen sich nicht besser.

Das durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr gebildete Ammoniak wird mit MgO oder NaOH in $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure destillirt und deren Ueberschuss mit JK,JO₃K und Natriumhyposufit bestimmt, die Kohlensäure durch Auspumpen, wie es oben pg. 581 beschrieben ist.

Da die Kohlensäure für den Harnstoff einen kleineren Werth ergibt als das Ammoniak, so ist dieser der maassgebende. Die Kohlensäureanalyse ist aber höchst mühsam und zeitraubend. Will man einen kleinen Fehler zulassen, so berechnet man den Harnstoff aus dem Ammoniak und zieht von dem erhaltenen Werth 3 % ab.

8 Serien den procentischen Stickstoffgehalt uncorrectirt und correctirt berechnet und geben die betreffenden Werthe:

	correctirt:	uncorrectirt:
I. Serie	0,531 % N	0,534 % N
II. "	1,017 "	1,011 "
III. "	0,988 "	0,978 "
IV. "	1,038 "	1,024 "
V. "	1,332 "	1,340 "
VI. "	0,851 "	0,851 "
VII. "	0,603 "	0,598 "
VIII. "	1,176 "	1,184 "
Mittel: 0,942 % N		0,940 % N.

1) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. IV, p. 54 (62 etc.)