lantoins mit Silberlösung. O. Loewi verfährt in der Art, dass der schwach saure Harn mit Quecksilberoxydulnitrat, dem etwas metallisches Quecksilber zugefügt ist, gefällt wird, und dass dann von der Fällung abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen und in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet wird. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber, wird, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt ist, mit Magnesiumoxyd und Silbernitratlösung versetzt. Der Niederschlag sammt dem im Ueberschuss zugesetzten Magnesiumoxyd wird nach gründlichem Auswaschen entweder direct zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl weiter verarbeitet, oder zur Identificirung des Allantoins mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand mit heissem Wasser extrahirt, das Extract mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, der Quecksilberniederschlag neuerdings mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelquecksilber eingedampft, zur Trockene gebracht und gewogen. — Während somit Loewi die Gefahr der Löslichkeit des Allantoinsilbers in überschüssigem Ammoniak durch Anwendung von Magnesia vermeidet, benutzt Poduschka zu diesem Zweck einen Ueberschuss an Silbernitrat. 50—100 cc Harn werden in einem Messcylinder mit fast dem gleichen Volumen Bleiacetat gefällt, ein gemessenes Volumen des Filtrates (I) mit concentrirter Natriumsulfatlösung vom überschüssigen Blei befreit und filtrirt. Von dem neuerlichen Filtrat (II) wird wiederum ein Volumen abgemessen und mit 5—10 procentigem Silbernitrat vollständig (20—30 cc) gefällt, so dass im Filtrat (III) vom Silberniederschlag Höllestein keine Fällung mehr hervorruft. Zu diesem gemessenen Filtrat (III) wird tropfenweise eine sehr verdünnte Ammoniaklösung zugesetzt, (auf 50 cc Ausgangsharn 2 cc einer 1 procentigen Ammoniaklösung) und 50—100 cc Silbernitratlösung neuerdings hinzugefügt. Der grossflockige Niederschlag von Allantoinsilber wird auf einem Saugfilter mit 1 procentiger Natriumsulfatlösung ammoniakfrei gewaschen und mit Schwefelsäure zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zerlegt. Ein Cubikcentimeter verbrauchter $\frac{1}{10}$ -Normalsäure entspricht 0,0039 g Allantoin. Die gefundenen Werthe sind auf das ursprüngliche Harnvolumen umzurechnen.

Die neue quantitative Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn, welche Ad. Jolles¹⁾ ausgearbeitet hat, gründet sich, ebenso

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 29, 222 (1900).

wie die Hopkins'sche, auf die Oxydation der aus dem Harnе ausgeschiedenen Harnsäure mit Permanganat. Während jedoch die alte Methode nur bis zu beginnender Rothfärbung titirt, wird bei der neuen Methode stärker oxydirt, und das entstehende Endoxydationsproduct — Harnstoff — zur quantitativen Bestimmung verworhet auf Grund der folgenden Gleichung:

100 cc eventuell durch Erwärmen geklärten und filtrirten Harns werden, nachdem 10 g festen essigsäuren Ammons darin gelöst sind, mit wenigen Tropfen Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit einen schwachen Ammoniakgeruch zeigt. Nach $2\frac{1}{2}$ —3 stündigem Stehen wird der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon quantitativ auf das Filter gebracht und ausgewaschen, und dann in einem Becherglas mit $\frac{1}{10}$ g chemisch reiner Magnesia bis zum vollständigen Entweichen des Ammoniaks gekocht. Bei bedecktem Becherglase wird nunmehr zu der mit 10 cc reiner Schwefelsäure (1,4 Dichte) angesäuerten Flüssigkeit aus einer Pipette cubikcentimeterweise (ungefähr 5—10 cc) Permanganatlösung (etwa 8 g KMnO_4 pro Liter) zugefügt, bis nach $\frac{1}{4}$ stündigem, anhaltendem Erwärmen das Permanganat nicht mehr verschwindet; etwa vorhandener Ueberschuss daran wird durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäure entfernt. Der gebildete Harnstoff wird entweder im Knop-Wagner'schen Azotometer mit Bromlauge volumetrisch oder nach Gottlieb-Freund-Töpfer¹⁾ titrimetrisch bestimmt. Der volumetrischen Bestimmung liegt die Formel

$$x = V \frac{3 (b-w) 1,2540}{760 (1 + 0,00366 t)}$$

zu Grunde, an deren Stelle eine beigefügte Tabelle den Factor angibt, mit welchem bei bestimmtem Druck und Temperatur die Zahl der abgelesenen Cubikcentimeter multiplicirt werden muss. Die neue Methode gibt der Ludwig-Salkowski'schen Wägungsmethode gegenüber ungefähr ein Plus von 2 %.²⁾

Zum Nachweis der Phosphorsäure im Kothe neben Kieselsäure benutzen G. Marcuse³⁾ und F. Steinitz⁴⁾ das folgende Verfahren:

1) Diese Zeitschrift, **38**, 396 (1899).

2) Vergl. hierzu auch die Abhandlung von A. Jolles in dieser Zeitschrift **39**, 137 ff.

3) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie, **67**, 373.

4) Ebenda, **72**, 75.