(Aus dem physiologischen Institut zu Bonn.)

Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffes im Harn.

Von

Dr. med. **Karl Bohland**,
Assistent am physiologischen Institut.

Als Liebig vor 31 Jahren eine Methode der Titration des Harnstoffes mit salpetersaurem Quecksilberoxyd angegeben hatte, glaubte man, dieselbe zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Harn anwenden, und damit die Untersuchungen über die Physiologie des Stoffwechsels ausserordentlich erleichtern zu können.

Die Genauigkeit dieser Methode, besonders bei ihrer Anwendung zur Untersuchung des Harnes, wurde in der Folge vielfach geprüft, und die erhaltenen Resultate weichen erheblich aus einander. Die Controle ist fast in allen Fällen durch eine direkte Stickstoffbestimmung des Harnes nach Will-Varrentrapp geübt worden.

Parkes¹⁾ theilt uns in einer Arbeit, betitelt: „On the Elimination of Nitrogen by the kidneys and Intestines during Rest and Exercise, on a Diet without Nitrogen“, eine grössere Anzahl von Analysen mit, in welchen er den Harnstoff nach Liebig titriert und den Stickstoff durch die Natronkalkmethode bestimmt hat. Analysirt wurde der Harn von 2 Männern, die bei abwechselnder Ruhe und Arbeit entweder eine gemischte oder eine stickstofffreie Kost erhalten hatten. In allen Fällen fand Parkes durch die Harnstofftitration weniger Stickstoff als durch die direkte Bestimmung nach Will-Varrentrapp. Die Differenzen zwischen den beiden Methoden schwanken von 4—14 %. Bei stickstofffreier Nahrung und Ruhe ergab die Titration 4 und 11,5 % Stickstoff zu wenig;

1) Proceedings of the royal Society of London, Vol. XV.

bei gleicher Nahrung und Arbeit war der aus dem tritirten Harnstoff berechnete Stickstoffgehalt um 10,7 und 14 % zu gering. Wurde den Männern eine gemischte Kost gereicht, so handelte es sich um geringere Differenzen, die von 4,0 bis zu 9,8 % steigen.

In einer späteren Arbeit „über die Wirkung des Alkohols auf die Ernährung haben Parkes und Wollowicz¹⁾ abermals den Harn eines jungen Mannes, der eine gemischte Kost erhalten, der Analyse unterworfen und den Stickstoffgehalt des Harnes sowohl durch die Titration nach Liebig als durch die Natronkalkmethode bestimmt. Aus einer Reihe von 26 Analysen stimmten 8 mal die Resultate aus der Titration und der Verbrennung gut überein und 9 mal wurde durch die Titration zu viel, und in ebenso vielen Fällen zu wenig Stickstoff gefunden. Im ersteren Falle steigen die Differenzen von 1,2 bis 12 %, in der Mehrzahl aber liegt der Fehler zwischen 3 und 6 %; im zweiten Falle differieren die Resultate um 1,1 bis 10 % und auch hier liegen die meisten Differenzen zwischen 3 und 6 %. Die Verfasser stellen die Analysen nach ihren mehrtägigen Versuchsperioden zusammen und finden so im Mittel und für die einzelnen Perioden durch die Titration zu wenig Stickstoff, während die Gesamtbetrachtung der Resultate erkennen lässt, dass die Titration ein Plus an Stickstoff ergeben hat.

Eine Beschreibung der Titrationsmethode wird in den beiden Arbeiten nicht gegeben; Parkes sagt nur, dass er den Harnstoff nach Liebig titriert.

Schon vor der ersten Arbeit Parkes' hatten Fick und Wislicenus eine Reihe von Controlanalysen, die unter den gleichen Bedingungen wie die von Parkes ausgeführt waren, veröffentlicht. Die Resultate liegen mir leider nicht in der Originalmittheilung vor, und ich muss dieselben dem Lehrbuche von Neubauer-Vogel²⁾ entnehmen, wonach Fick und Wislicenus 82,2—100 % des vorhandenen Stickstoffes durch die Titrirung gefunden haben.

Um dieselbe Zeit wie Parkes und Wollowicz hat S. Schenk³⁾ die Liebig'sche Titirmethode einer Prüfung unterworfen und die Controle durch die Verbrennung nach Will-Varrentrapp

1) Chemisches Centralblatt 1870, p. 622.

2) Neubauer-Vogel, Analyse des Harnes, p. 282.

3) Chemisches Centralblatt 1870, p. 15.

und in 3 Fällen auch nach Dumas geübt. Bei 8 Analysen stimmte nur einmal die Titration mit der Verbrennung überein, 4 mal wurde durch die Titration zu viel Stickstoff gefunden (5,6—9,4%) und in 3 Fällen weniger Stickstoff als durch die Verbrennung; die Resultate differiren um 12,3, 16,4 und 18 %. Die Verbrennung nach Dumas ergab zweimal höhere Werthe und einmal einen kleineren Werth als die Natronkalkmethode. Schenk schliesst aus seinen Versuchen, bei denen immer Menschenharn analysirt wurde, dass die Liebig'sche Titrationsmethode unbrauchbar sei. Auch Schenk gibt keine ausführlicheren Mittheilungen über die Ausführung der Titration.

Die grösste Zahl von Controlanalysen hat Voit ausgeführt und einen Theil derselben in einer Abhandlung „über die Gesetze der Zersetzungen der stickstoffhaltigen Stoffe im Thierkörper“¹⁾ veröffentlicht. Zur Analyse wurde der Harn eines Hundes verwendet, der abwechselnd mit reinem Fleisch und einem Gemenge von Fleisch, Fett und Leim gefüttert worden war. In 2 Fällen kam der Harn des hungernden Hundes zur Verwendung. Voit fand in 3 Analysen und zwar nach reiner Fleischkost durch die Titration 0,8—4,5 % Stickstoff mehr als faktisch vorhanden war, in den 12 übrigen Fällen ergab die Titration immer zu wenig Stickstoff (0,8—5,6 %). In einer weiteren Versuchsreihe ermittelte Voit²⁾, bei denselben Bedingungen, durch die Titration constant einen geringeren Stickstoffgehalt als durch die direkte Stickstoffbestimmung. Die Differenzen schwanken von 0,8—5,1 %. Fünfmal hat Voit³⁾ auch den Menschenharn analysirt und in 3 Analysen durch die Titration mehr Stickstoff gefunden, als durch die Verbrennung zu ermitteln war. Die Resultate differiren um 1,5, 2,2 und 6,9 %. In den beiden anderen Analysen, zu denen der Harn eines an Arthritis Leidenden verwendet worden war, ist der aus dem titrirten Harnstoff berechnete Stickstoffgehalt um 1,6 resp. 1,7 % zu niedrig.

Eine spätere Arbeit „Untersuchungen über den Stoffverbrauch des normalen Menschen“, die von Pettenkofer und Voit⁴⁾ veröffentlicht ist, enthält eine grosse Reihe von Controlanalysen. Der

1) Zeitschrift für Biologie Band I, p. 118.

2) l. c. p. 119.

3) l. c. p. 130.

4) Zeitschrift für Biologie Band II, p. 469.

Stickstoffgehalt im Harn eines kräftigen Arbeiters, der eine gemischte Kost erhielt, wurde in 17 Analysen sowohl durch die Titration als die Natronkalkmethode bestimmt. In 7 Analysen wurde durch die Titrimethode zu wenig und in 9 Analysen zu viel Stickstoff gefunden; nur in einem Falle ist die Differenz kleiner als 1 %, in den übrigen variiert sie zwischen 1 und 8 %.

Ein Vergleich der beiden Gesamtsummen aller Analysen ergibt, dass durch die Titration ein geringes Plus an Stickstoff erhalten worden ist. Voit sagt deshalb: „Man ist vollständig berechtigt aus dem durch die Liebig'sche Titrimethode bestimmten Harnstoff auch beim Menschenharn den Stickstoffgehalt desselben zu berechnen.“

Voit erwähnt bei der Beschreibung der Harnstofftitration nirgends, dass er die Mischung von Harnstoff- und Quecksilberlösung vor Entnahme des Probestüpfels neutralisirt hat.

Max Gruber¹⁾, Voits Schüler, vergleicht in einem Aufsatz „Untersuchungen über die Ausscheidungswege des Stickstoffes aus dem thierischen Organismus“ die beiden Methoden der Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp und nach Dumas. Gruber erhielt eine völlige Uebereinstimmung beider Methoden. In demselben Aufsatz theilt Gruber eine Reihe von Harn-Analysen mit, worin er die Harnstofftitration durch die beiden Methoden der direkten Stickstoffbestimmung controlirt. In 10 Analysen fand Gruber immer durch die Titration weniger Stickstoff als durch die Verbrennung nach Will; die Differenzen variiren von 0,7—4,1 %. In weiteren 10 Analysen erhielt er durch die Titration einen um 0,7—3,4 % zu grossen Stickstoffgehalt und nur in zwei Fällen 0,7 resp. 2,4 % Stickstoff weniger als durch die Verbrennung, die in diesen 12 Analysen nach Dumas ausgeführt worden war. In der ganzen Versuchsreihe ist der Harn eines Hundes, der mit reinem Fleische gefüttert worden war, zur Untersuchung verwendet worden. Gruber hat den Harnstoff nicht nach dem alten Liebig'schen Verfahren ohne Neutralisation, sondern nach dem, erst seit 1870 in München eingeführten Verfahren mit Neutralisation der, bei der Verbindung des Harnstoffes mit dem Quecksilbersalze entstehenden, freien Säure bestimmt. Ein zweiter Aufsatz Grubers²⁾ enthält

1) Zeitschrift für Biologie Band 16.

2) Zeitschrift für Biologie Band 17.

die Resultate aus Titrations nach Liebig, Hoppe-Seyler und Pflüger. Die beiden letzteren Methoden unterscheiden sich, nachdem Gruber diese ganz unbedeutende Modification des Pflüger'schen Verfahrens die Hoppe-Seyler'sche genannt hat, nur dadurch, dass die Concentration der zum Neutralisiren verwendeten Sodalösung eine verschiedene ist. Ich bemerke, dass ich nur der Kürze halber von einer Hoppe-Seyler'schen Methode spreche und protestire ausdrücklich gegen die Behauptung Gruber's, dass es vor dem Erscheinen der Pflüger'schen Abhandlung ein stetiges Verfahren der Harnstofftitration von Hoppe-Seyler gegeben habe. In der Ausgabe seines Handbuches der zoochemischen Analyse von 1875 sagt Hoppe-Seyler deutlich, dass er wiederholt neutralisirt. Gruber erhielt nach der Methode von Hoppe-Seyler, die er für die beste hält, bald mehr, bald weniger Stickstoff als durch Verbrennung. In 3 Analysen ergab die Pflüger'sche Methode bessere, und in 7 Fällen schlechtere Werthe als die von Hoppe-Seyler. Fast immer hat die erstere Methode höhere Werthe als letztere geliefert. Als Material zu diesen Untersuchungen war der Harn eines Hundes benutzt worden, der seit längerer Zeit mit Fleisch oder Fleisch und Fett gefüttert worden war. Vergleicht man die Resultate der Titration nach der Methode von Hoppe-Seyler, die Gruber für die genaueste erklärt, mit den Resultaten der Verbrennung, so findet man, dass nur in 5 Fällen die Differenzen kleiner sind als 1 %, in 2 Fällen grösser als 1 % und zwar steigend von 1,2—1,9 %; in den beiden übrigen Fällen weichen die Resultate noch mehr aus einander, nämlich um 4,7 und 5,4 %. Nach dem Liebig'schen Verfahren ohne Neutralisation fand Gruber mehr Stickstoff als nach Hoppe-Seyler.

Ueber den Menschenharn sagt Gruber nur, dass hierbei die Titrimethode seit langer Zeit nicht mehr im Voit'schen Laboratorium in Anwendung komme.

Vor der ersten hierher gehörigen Arbeit Grubers war die Abhandlung Pflüger's „über die quantitative Bestimmung des Harnstoffes¹⁾ erschienen, worin derselbe gezeigt hat, dass das Liebig'sche Verfahren der Titration ohne Neutralisation und das Verfahren mit alternirender Neutralisation ungenaue und im Allgemeinen zu kleine Werthe gibt. Pflüger hat ferner bewiesen, dass das

1) Dies Archiv Bd. XXI, p. 248.

von ihm ermittelte Verfahren der stetigen Neutralisation bei reinen Harnstofflösungen absolut genaue Werthe liefert. Aus allen angegebenen Thatsachen erhellt die von Pflüger bereits hervorgehobene Nothwendigkeit, neue „Untersuchungen anzustellen, welche eine Vergleichung des durch Verbrennung des Harns ermittelten Stickstoffgehaltes mit dem aus dem richtig titrirten Harnstoff berechneten ermöglichen. Da durch Quecksilbernitrat ausser dem Harnstoff noch sehr viele andere, wenn auch in geringer Menge vorhandene Körper gefällt werden, so ist jetzt eine derartige vergleichende Untersuchung ein geradezu dringendes Bedürfniss“¹⁾).

Diese Aufgabe soll nun in dem Folgenden gelöst werden.

Es wurde zu dem Zwecke eine Reihe von vergleichenden Bestimmungen gemacht, d. h. der Harnstoff nach Pflüger titirt und gleichzeitig der Stickstoffgehalt nach Dumas und zum Theil nach Will-Varrentrapp bestimmt.

Bevor ich meine Resultate mittheile, möchte ich eine kurze Beschreibung der Ausführung der Methoden geben.

Zur Verbrennung nach Dumas wurden Verbrennungsröhren von 97 cm Länge benutzt, die an einem Ende zugeschmolzen und in folgender Weise beschickt waren: Auf die hinterste 20 cm lange Schicht reinen doppelt kohlensauren Natrons folgte ein 5 cm lange Schicht gepulverten Kupferoxydes; dann kam der Harn vertheilt in eine 40 cm lange Schicht eines Gemenges von gepulvertem Kupferoxyd und doppelt chromsaurem Kali. Nun folgte eine 10 cm lange Schicht gekörnten Kupferoxydes und darauf eine 15 cm lange Schicht gekörnten Kupfers, zuletzt noch einmal 5 cm gekörntes Kupferoxyd, auf welches ein Asbestpfropf gesetzt wurde.

Durch Erhitzen eines Theiles des doppelt kohlensauren Natrons konnte nach $\frac{3}{4}$ —1 Stunde die Luft fast völlig entfernt werden. Bei blinden Verbrennungen mit Zucker fand ich, nachdem so lange Kohlensäure entwickelt war, am Schlusse der Verbrennung eine Luftblase, die in ihrer Grösse etwa 2—3 Zehntel eines Cubikcentimeters entsprach. Nach dem Vorgange von Günther wurde in der Analyse Nro. 1 und 22—63 dem Kupferoxyd frisch geschmolzenes doppelt chromsaures Kali beigemischt und es ist dieses Verfahren sehr zu empfehlen. Immer fand ich nach diesem Ver-

1) Pflüger, Kritische und experimentelle Beiträge etc. Dies Archiv Bd. 23, p. 160.

fahren mehr Stickstoff als mit Kupferoxyd allein. Die Verbrennung geht sehr leicht und ausserordentlich regelmässig von Statten. Starkes Erhitzen der Röhre ist nicht nöthig, und trotzdem ist die Oxydation eine völlige. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, wie Hippursäure, konnte ich nur mit diesem Gemenge zu richtigen Resultaten gelangen, wenn anders ich nicht sehr geringe Mengen der Substanz verbrannte. Günther empfiehlt gleiche Theile der beiden Reagentien mit einander zu mengen, allein mit der Hälfte des doppelt chromsauren Kalis gelangt man immer zum Ziele. Das Kupfer muss immer gut glühend erhalten werden, damit keine Oxyde des Stickstoffes entweichen. Das metallische Kupfer ist durch Reduction von körnigem Kupferoxyd erhalten und dann im CO_2 -Strome ausgeglüht worden. Eine Rinne in der Röhre wurde nicht geklopft, da die Verbrennung auch ohne diese sehr regelmässig geht und die Luft sich besser austreiben lässt. Auch scheint es gerade bei Anwendung des doppelt chromsauren Kali gefährlich eine breitere Strasse herzustellen, da dann leicht Oxyde des Stickstoffes entweichen können. Die ganze Verbrennung dauerte $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden.

Anfangs war versucht worden, den Harn, nachdem er von Kupferoxyd aufgesaugt war, feucht zu verbrennen; allein es wurden hierbei immer zu niedrige Werthe gefunden, wie es bei dem künstlichen Harn leicht constatirt werden konnte. Deshalb habe ich 5 oder auch 8 ccm Harn aus einer Bürette in ein Hofmeister'sches Schälchen abgemessen, wo er mit geglühtem Gyps gemischt und dann unter der Luftpumpe eingetrocknet wurde. Geringer Wassergehalt beeinflusst das Resultat nicht, da eine bis zum constanten Gewicht getrocknete Portion kein anderes Resultat lieferte, als die weniger gut getrocknete.

In kühleren Jahreszeiten (bis $+18^\circ \text{C.}$) fand beim Trocknen kein Ammoniakverlust statt, was häufiger controlirt wurde. In heissen Tagen dagegen muss man soviel Oxalsäure oder Salzsäure zusetzen, dass alles Ammoniak, das entstehen kann, gebunden wird.

Zum Auffangen des Gases wurde ein Stadel'scher Apparat benutzt. Er ist ähnlich wie das Azotometer von Zulkowsky construirt. Jedoch ist keiner der beiden Glaseylinder calibriert. An den einen, mit dem Verbrennungsrohr verbundenen Cylinder ist oben ein Glashahn angeschmolzen, und daran ein 4—5 cm langes Rohr angesetzt, auf welches ein Gummistopfen so geschoben wird,

dass das obere Ende des Rohres noch $1-1\frac{1}{2}$ cm hervorragt. Auf den Stopfen wird eine Glasschale gesetzt und über das Ende des Glasrohres ein Eudiometer gestülpt. Nach der Verbrennung wird das Gas durch Heben des Füllrohres und Oeffnen des Hahnes in das Eudiometer übergeführt. Gefüllt wird der Apparat, Schale und Eudiometer mit Kalilauge von dem specif. Gewicht 1,359, also dem zehnten Theil des spec. Gewichts des Quecksilbers. Die Tension dieser Lauge wurde von Pflüger zu 42,2% von der des Wassers bestimmt.

Durch Anwendung dieses Apparates und dieser Lauge verhindert man jede Absorption von Stickstoff, die bei Aufbewahrung desselben über Wasser doch immer stattfindet. Ferner wird das Umfüllen des Eudiometers, und damit das Gemenge von Wasser und Kalilauge, dessen Tension nicht genau bekannt ist, vermieden. Endlich kann man bei der Ablesung den Niveauabstand zwischen der Kalilauge im Eudiometer und in der Schale leicht auf die entsprechende Quecksilbersäule umrechnen.

Bei der Verbrennung nach Will-Varrentrapp wurde nicht von den allgemeinen Vorschriften abgewichen. Statt des Will-Varrentrapp'schen Apparates benutzte ich, Dank der Mittheilung des Herrn Dr. Pott, eine viel bequemere Vorrichtung. Eine kleine Pulverflasche wurde mittelst eines einfach gebogenen Glasrohres mit dem Verbrennungsrohr verbunden. In die Flasche wurden 10 ccm titrirte Schwefelsäure gemessen und da hinein tauchte das Ende des Glasrohres. Durch ein zweimal gebogenes Rohr war dann die erste Flasche mit einer zweiten, ebenso grossen, verbunden und das Ende des Rohres tauchte hier wieder in dieselbe Menge Schwefelsäure. Ein zweites Rohr führte aus der letzten Flasche in die freie Luft, und hier wurde der Saugapparat befestigt.

Die W.-V.'sche Methode benutzte ich nur beim Menschenharn und fand meist etwas weniger Stickstoff als nach Dumas. Bei Hundeharn, der reich an Kynurensäure war, wurden viel zu niedrige Resultate gefunden, wie auch Neubauer-Vogel¹⁾ angibt, In Folge dessen kam bei Hundeharn die Methode nicht weiter in Anwendung.

Was nun die Ausführung der Titration betrifft, so sind natürlich die Phosphate und Sulfate immer mit Liebig'scher Ba-

1) Neubauer-Vogel, Analyse des Harnes p. 259.

rytmischung ausgefällt worden. Immer wurden aber auch die Chloride ausgefällt, und zwar wurden sie bestimmt durch Titration in saurer Lösung nach Habel-Fernholtz. Ich benutzte hierzu eine Lösung, die 29 gr salpetersaures Silber im Liter enthielt. Um rascher den neutralen Punkt zu finden, machte ich zuerst einen Tastversuch mit chromsaurem Kali, das aber im Ueberschuss zugesetzt werden muss, weil anfangs chromsaurer Baryt ausfällt. Der Index kommt bei dieser Titration um 2 bis 0,1 ccm zu früh. Nie trat im Hundeharn der von Habel als so störend geschilderte schwarze Körper auf.

Bezüglich der Harnstofftitration hielt ich mich ganz genau an Pflüger's¹⁾ Vorschriften, sowohl bei der Bereitung der Quecksilberlösung als bei der Ausführung der Titration. Die Quecksilberlösung wurde gestellt auf eine genau 2-procentige Harnstofflösung, von deren Reinheit ich mich durch mehrere Stickstoffbestimmungen, die gut mit einander übereinstimmten, überzeugte²⁾. Jeder Cubikcentimeter der Lösung zeigte genau 0,01 gr Harnstoff an. Der Tastversuch, wobei die Harnstofflösung mit Natriumbicarbonat verrieben wird, gibt beim Titriren mit Harn früher einen Index als bei reiner Harnstofflösung. Man muss, um durch den Tastversuch näher zum richtigen Werth zu gelangen, einen kräftigen Index wählen, dessen Stärke bei verschiedenen Harnen allerdings verschieden ist. Sehr störend bei der Ausführung der definitiven Titration wirkt das beigemengte Chlorsilber, das sofort beim Zusatz des Sodatropfens zu der Harnprobe sich zu färben beginnt, und zwar anfangs gelb wie der Index selbst und später schwarz. Man kann sich vor Verwechselungen nur dadurch schützen, dass man mit dem Zusatz von Quecksilberlösung so lange fortfährt, bis man einen kräftigen Index erhält, der dann fast plötzlich eintritt und rasch zunimmt. Am sichersten schützt man sich aber, wenn man immer grössere Mengen Quecksilberlösung zu Anfang zusetzt, so lange bis das Präparat anfängt, beim Neutralisiren gelb zu werden. Liegt der richtige Werth bei 22,3 und setzt man 22,2 ccm Quecksilberlösung zu, so wird beim Neutralisiren das Präparat sicher gelb, während es bei Zusatz

1) Dies Archiv Bd. XXI, p. 248.

2) Den Stickstoffgehalt dieses Harnstoffes fand ich in 3 Bestimmungen nach Dumas zu 46,8, 46,7 und 46,6%.

von 22,0 ccm weiss bleibt. Um 1—2 Zehntel Cubikcentimeter kann man also irren. Will man genaue Resultate erhalten, so muss 4—5 mal titirt werden. Die Sodalösung muss das specifische Gewicht 1,053 besitzen, denn ein höheres specifisches Gewicht kann ebenso wie ein niedrigeres zu Irrthümern Veranlassung geben. Beachtet man alle Vorschriften genau, so erhält man mittelst der Pflüger'schen Methode der Titration bei reinen Harnstofflösungen und im Harn, der ausser Harnstoff nicht noch viele andere stickstoffhaltige Körper enthält, absolut genaue Resultate, und nicht, wie Gruber angibt, zu hohe Werthe. Der Beweis hierfür wird geliefert durch die untenstehenden Analysen von künstlichem Harn.

Als Material zu meinen Untersuchungen wählte ich zuerst den Menschenharn, weil er in den Versuchsreihen Gruber's nicht berücksichtigt war. Derselbe kam unverdünnt zur Untersuchung. Zu den Analysen 1—12 lieferte ich das Material, der ich durchaus gesund bin. Bei den Analysen 13—16 wurde der Harn eines Freundes benutzt, dessen Gesundheit ich gleichfalls versichern kann.

Um die Genauigkeit meiner Arbeit zu controliren, wurde sog. künstlicher Harn analysirt. Es wird eine genau abgewogene Menge von Harnstoff, Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium, phosphorsaurem Natrium in Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird dann titirt wie der Harn und gleichzeitig auch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Zu den übrigen Analysen ist Hundeharn und zwar nach verschiedenem Futter und im Hungerzustande verwendet worden.

Analyse 1.

Der Harn wird mit der Hälfte seines Volumens Liebig'scher Barytmischung versetzt; das Filtrat gibt mit Barytmischung keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit überschüssigem chromsauren Kali versetzt; Index erscheint bei Verbrauch von 7,9 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 4 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H (1,19). Index bei 6,9 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H + 6,9 ccm NO_3Ag ; starker Index, der auch beim Umrühren bleibt, kommt bei Verbrauch von 25 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 6,9 ccm NO_3Ag + 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung + 14,3 CO_3Na_2 . Bei 25,9 schwacher, bei 26,1 starker Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 6,9 ccm NO_3Ag + 25,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,7 ccm CO_3Na_2 . Index deutlich bei 26,2.

26,2 ist also der richtige Punkt.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 6,9 + 14,7 = 36,6; V_2 = 26,2; V_1 - V_2 = 10,4 \times 0,08 = 0,8; 26,2 - 0,8 = 25,4.$$

Der Harn war also an $\bar{U}$ $2,54\frac{0}{0}$ -ig; in 10 ccm waren $0,254 \text{ gr } \bar{U}$ = 0,119 gr N.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas ohne $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Vol. = 46,0; T = $13,0^0$; $\text{H}_1 = 756,8^1$). Niveauabstand der Kalilauge = 17,4 cm Kali = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $13,0^0 = 11,16$, davon als Kalilauge $42,2\frac{0}{0}$ berechnet = 4,7. $\text{H}_2 = 17 + 4,7 = 21,7 \text{ mm}$.

$$G = \frac{46(756,8 - 21,7) \cdot 0,0012566}{160(1 + 0,003665 \cdot 13,0)} = 0,0534 \text{ gr N}; \text{ in 10 ccm Harn waren also } 0,107 \text{ gr N}.$$

2) In einer zweiten Analyse nach Dumas wurde $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ dem Kupferoxyd beigemischt und nun in 10 ccm Harn 0,109 gr Stickstoff gefunden.

Durch Titration wurde $9,1\frac{0}{0}$ N mehr gefunden als durch die Bestimmung nach Dumas.

Analyse 2.

Zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate nur das halbe Volumen Liebig'scher Barytmischung nöthig.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung mit CrO_4K_2 -Lösung versetzt; Index erscheint bei Zusatz von 9,3 ccm Silbernitrat.

1) H_1 ist der auf 0^0 reducirte Barometerstand, H_2 Tension der Kalilauge und Niveauabstand.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei Zusatz von 8,4 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 8,4 ccm NO_3Ag ; nach Zusatz von 30,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung starker Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 8,4 ccm NO_3Ag + 29,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,0 ccm CO_3Na_2 ; schwacher Index bei 30,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 8,4 ccm NO_3Ag + 30,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,1 ccm CO_3Na_2 . Deutlicher Index bei 30,5, der bei 30,6 stark zunimmt.

30,5 ist also der richtige Punkt.

III. Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 8,4 + 17,1 = 40,5, \quad V_2 = 30,5; \quad V_1 - V_2 = 10,0 \times 0,08 = 0,8. \quad 30,5 - 0,8 = 29,3.$$

Der Harn war mithin bezüglich seines $\overset{+}{\text{U}}$ -Gehaltes 2,93%ig; in 10 ccm Harn waren 0,293 gr $\overset{+}{\text{U}} = 0,137$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 54,5$; $T = 12,8^\circ$; $H_1 = 748,3$. Niveauabstand der Kalilauge = 13,3 cm = 1,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $12,8^\circ = 11,0$, davon als Kali $42,2\% = 4,6$. $H_2 = 13 + 4,6 = 17,6$ mm.

$G = \frac{54,5(748,3 - 17,6) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 12,8)} = 0,063$ gr N; in 10 ccm Harn waren also $0,063 \times 2 = 0,126$ gr Stickstoff.

2) Nach Will. Gebunden durch NH_3 sind 4,5 ccm $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0,063$ gr N; für 10 ccm Harn = 0,126 gr Stickstoff.

Durch Titration 8,0% Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 3.

Der Harn muss mit dem gleichen Volumen Barytmischung versetzt werden.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 -Lösung; der Index erscheint bei 15,6 ccm NO_3Ag .

2) 20 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 12 Tropfen NO_3H , angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei Verbrauch von 13,5 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung + 12 Tropfen NO_3H + 13,5 NO_3Ag ; bei Zusatz von 31 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ starker Index.

2) 20 ccm Harnbarytmischung + 12 Tropfen NO_3H + 13,5 ccm NO_3Ag + 30,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,1 Soda. Präparat leicht gelb gefärbt.

3) 20 ccm Harnbarytmischung + 12 Tropfen NO_3H + 13,5 ccm NO_3Ag + 29,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,0 CO_2Na_2 ; bei 30,2 leichter Index, der bei 30,3 zunimmt.

III. Correctur.

$$V_1 = 20,0 + 13,5 + 17,0 = 50,5; \quad V_2 = 30,2. \quad V_1 - V_2 = 20,3 \times 0,08 = 1,6; \quad 30,2 - 1,6 = 28,6.$$

Der Harn war also an $\bar{U}$ 2,86 $\frac{0}{0}$ -ig; in 10 ccm waren 0,286 gr $\bar{U}$ = 0,1335 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 55,5$; $T = 10,3^0$; $H_1 = 754,7$. Niveauabstand = 13 cm Kali = 1,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $10,3^0 = 9,37$, davon als Kali $42^0_0 = 3,95$. $H_2 = 13,0 + 3,95 = 16,95$ mm.

$G = \frac{55,5(754,7 - 16,95) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 10,3)} = 0,0654$ gr N; in 10 ccm Harn demnach 0,1308 Stickstoff.

2) Nach Will. Verbraucht 4,6 ccm $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0,0646$ gr N = 0,129 gr N. Durch Titration 2,2 $\frac{0}{0}$ Stickstoff mehr gefunden.

Analyse 4.

Harn mit halbem Volum Liebig'scher Barytmischung versetzt. Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 , Index erscheint nach Zusatz von 5,6 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 4 Tropfen NO_3H , angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; der Index erscheint bei Zusatz von 4,6 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 4,6 ccm NO_3Ag ; bei Zusatz von 15,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ starker Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 4,6 ccm NO_3Ag + 15,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,5 ccm Sodalösung; Index schon bei 15,2 ccm. Präparat aber gelb.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 4,6 ccm NO_3Ag + 14,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,2 ccm CO_3Na_2 ; Index deutlich bei 15,0.

III. Correctur.

$V_1 = 15,0 + 4,6 + 8,2 = 27,8$, $V_2 = 15,0$; $V_1 - V_2 = 12,8 \times 0,08 = 1,0$; $15,0 - 1,0 = 14,0$.

Der Harn war also an $\overset{+}{\text{U}}$ 1,4⁰/₀-ig; in 10 ccm waren 0,14 gr $\overset{+}{\text{U}} = 0,065$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Vol. = 26,0; T = 10,8⁰; $\text{H}_1 = 756,6$. Niveauabstand = 32 cm Kalilauge = 3,2 cm Hg.

Tension des Wassers bei 10,8⁰ = 9,7, für Kali 42,2⁰/₀ = 4,1. $\text{H}_2 = 32 + 4,1 = 36,1$.

$$G = \frac{26(756,6 - 36,1) 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 10,8)} = 0,0299 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren also } 0,060 \text{ gr Stickstoff.}$$

2) Nach Will. Verbraucht waren 2,2 ccm $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0,0308$ gr N; für 10 ccm Harn = 0,0616.

Durch Titration 8,0⁰/₀ Stickstoff mehr gefunden.

Analyse 5.

Zur Fällung der Phosphate und Sulfate genügt Zusatz des halben Volumens Liebig'scher Barytmischung.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 Index bei 13,5.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 4 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H , der Index kommt nach Zusatz von 12,3 ccm NO_3Ag -Lösung.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 12,3 ccm NO_3Ag , leichter Index bei 25,5, stark bei 26,0.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 12,3 ccm NO_3Ag + 25,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,5 ccm CO_3Na_2 ; bei 25,9 deutlicher Index.

3) Dasselbe wie bei 2; Index bei 25,9.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 12,3 + 14,5 = 41,8; V_2 = 25,9; V_1 - V_2 = 15,9 \times 0,08 = 1,27; 25,9 - 1,3 = 24,6.$$

Der Harn ist also bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,46 %-ig.

In 10 ccm Harn sind 0,246 gr $\overset{+}{U} = 0,115$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Vol. = 45,0; $H_1 = 756,6$. $T = 10,8^\circ$; Niveauabstand = 16,6 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $10,8^\circ = 9,73$, davon als Kalilauge 42,2 % = 4,1; $H_2 = 17 + 4,1 = 21,1$ mm.

$$G = \frac{45(756,6 - 21,1)0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 10,8)} = 0,0526 \text{ gr N in 10 ccm Harn mithin } 0,105 \text{ gr Stickstoff.}$$

2) Nach Will. Verbraucht sind 3,7 ccm $SO_4H_2 = 0,052$ gr N.

Durch Titration also 8,7 % Stickstoff mehr gefunden.

Analyse 6.

Der Harn wird mit dem halben Volumen Barytmischung versetzt, Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 -Lösung; Index nach Zusatz von 12,6 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 3 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index kommt bei 11,3.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen NO_3H + 11,3 ccm NO_3Ag leichter Index nach Verbrauch von 23 ccm $(NO_3)_2Hg$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen NO_3H + 11,3 ccm NO_3Ag + 23,0 $(NO_3)_2Hg$ + 13,0 CO_3Na_2 ; bei 23,3 leichter Index, der von da rasch zunimmt.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen NO_3H + 11,3 ccm NO_3Ag + 23,2 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 13,1 ccm CO_3Na_2 ; Präparat ist gelb, gibt bei 23,2 schon leichten Index.

4) Alles wie bei 2, Index bei 23,3.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 11,3 + 13,0 = 39,3; V_2 = 23,3; V_1 - V_2 = 16,0 \times 0,08 = 1,28. 23,3 - 1,3 = 22,0.$$

Mithin war der Harn an Harnstoff $2,2^0_{/0}$ -ig; in 10 ccm Harn sind enthalten $0,22 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,103 \text{ gr}$ Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Vol = 40,5, T = $10,7^0$, $H_1 = 753,1$; Niveauabstand = 18,5 cm Kalilauge = 1,9 cm Hg.

Tension des Wassers bei $10,7^0 = 9,6$ davon als Kalilauge $42,2^0_{/0} = 4,1$
 $H_2 = 19 + 4,1 = 23,1 \text{ mm}$.

$$G = \frac{40,5(753,1 - 23,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,00306 \cdot 10,7)} = 0,047 \text{ gr N in 10 ccm Harn also}$$

 0,094 gr Stickstoff.

2) Nach Will. 3,35 ccm Schwefelsäure verbraucht = 0,0469 gr Stickstoff; für 10 ccm Harn = 0,0938 gr N.

Es wurde durch Titration $8,7^0_{/0}$ Stickstoff mehr gefunden als durch Verbrennung.

Analyse 7.

Phosphate und Sulfate mit dem halben Volumen Liebigscher Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index nach Zusatz von 14,5 ccm NO_3Ag -Lösung.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 4 Tropfen, ausgesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 13,1.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 13,1 ccm NO_3Ag ; Index bei Verbrauch von 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 13,1 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 CO_3Na_2 ; deutlicher Index bei 23,6.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 13,1 ccm NO_3Ag + 23,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,2 ccm CO_3Na_2 ; leichter Index bei 23,6, der von da rasch zunimmt.

Correctur.

$V_1 = 15 + 13,1 + 13,2 = 41,3$. $V_2 = 23,6$; $V_1 - V_2 = 17,7 \times 0,08 = 1,4$;
 $23,6 - 1,4 = 22,2$.

Demnach war der Harn an $\overset{+}{U} = 2,22^0_{/0}$ -ig; in 10 ccm also war 0,222 gr Harnstoff = 0,104 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 41,5$; $T = 11,2^{\circ}$, $H_1 = 747,7$; Niveauabstand $= 18,3$ cm Kalilauge $= 1,8$ cm Hg.

Tension des Wassers bei $11,2^{\circ} = 9,9$, davon als Kalilauge $42,2\% = 4,2$
 $H_2 = 18 + 4,2 = 22,2$ mm.

$G = \frac{41,5(747,7 - 22,2)0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,2)} = 0,048$ gr N also in 10 ccm Harn $=$
 0,096 gr Stickstoff.

2) Nach Will. Verbraucht wurden 3,4 ccm Schwefelsäure, entsprechend
 0,0476 gr N für 10 ccm $= 0,095$ gr Stickstoff.

Die Titration ergab $7,7\%$ Stickstoff mehr als die Verbrennung.

Analyse 8.

Da der Harn einen starken Niederschlag von Uraten hat, wird er zuerst filtrirt; der Zusatz des halben Volums Barytmischung genügt zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index nach Zusatz von 16 ccm Silbernitrat.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 14,6.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 14,6 ccm NO_3Ag ; nach Zusatz von 33,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ leichter Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 14,6 ccm NO_3Ag + 32,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 18,5 ccm CO_3Na_2 ; bei 33,3 schwacher Index der bei 33,6 erst zunimmt.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 14,6 ccm NO_3Ag + 33,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 18,9 ccm CO_3Na_2 ; leichter Index bei 33,6, zunehmend bei 33,8.

4) Wie bei 3, nur 33,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ und 19,0 ccm CO_3Na_2 . Index deutlich bei 33,7.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 14,6 + 19,0 = 48,6$; $V_2 = 33,7$; $V_1 - V_2 = 14,9 \times 0,08 = 1,19$;
 $33,7 - 1,19 = 32,5$.

Der Harn war also an Harnstoff $= 3,25\%$ -ig; in 10 ccm war 0,325 gr
 $\text{U} = 0,152$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Vol. = 61,0; T = 11,0°; H₁ = 743,2; Niveauabstand = 10,7 cm Kalilauge = 1,07 cm Hg.

Tension des Wassers bei 11,0° = 9,79, davon für Kalilauge 42,2% = 4,1. H₂ = 10,7 + 3,1 = 14,8 mm.

$$G = \frac{61(743,2 - 14,8)0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,0)} = 0,0706 \text{ gr N; in 10 ccm Harn also } 0,141 \text{ gr Stickstoff.}$$

2) Nach Will. Verbraucht sind 5 ccm SO₄H₂ = 0,070 gr. Stickstoff; für 10 ccm Harn also 0,140 gr. N.

Durch Titration wurde hier 7,2% Stickstoff mehr gefunden als durch die Verbrennung.

Analyse 9.

Phosphate und Sulfate werden mit der Hälfte des Volumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO₄K₂; der Index kommt nach Zusatz von 14,7 ccm Silbernitrat.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 6 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; gleiche Trübung mit ClNa und NO₃Ag nach Zusatz von 13,5 ccm Silbernitrat.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 6 Tropfen NO₃H, + 13,5 ccm Silbernitrat; Index, der auch beim Umrühren bleibt, nach Verbrauch von 25,0 ccm (NO₃)₂Hg.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 6 Tropfen Salpetersäure + 13,5 ccm NO₃Ag-Lösung + 25,0 ccm (NO₃)₂Hg + 14,2 ccm Sodalösung; ganz schwacher Index von 25,7 an, der bei 26,0 erst deutlich zunimmt.

3) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 6 Tropfen NO₃H + 13,5 ccm Silbernitrat + 25,9 ccm Mercurinitrat + 14,7 Sodalösung; Präparat ist leicht gelb.

4) 15 ccm Harnbarytmischung + 6 Tropfen Salpetersäure, + 13,5 ccm NO₃Ag + 25,5 (NO₃)₂Hg + 14,4 CO₃Na₂-Lösung; deutlicher Index bei 25,8, nimmt von da ab kräftig zu.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 13,5 + 14,4 = 42,9; V_2 = 25,8; V_1 - V_2 = 17,1 \times 0,08 = 1,36; 25,8 - 1,36 = 24,4.$

Mithin war der Harn an Harnstoff 2,44⁰/₀-ig; 10 ccm enthielten 0,244 gr
 $\overset{+}{U} = 0,114$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach D u m a s. Vol. = 45,0; T = 12,0⁰; H₁ = 749,0. Niveau-
 abstand = 17 cm Kalilauge = 1,7 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei 12,0⁰ = 10,46, davon als Kalilauge 42,2⁰/₀
 = 4,4. H₂ = 17 + 4,4 = 21,4 mm.

$$G = \frac{45(749,0 - 21,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 12,0)} = 0,0519 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren}$$
 $0,052 \times 2 = 0,104 \text{ gr N.}$

2) Nach Will. Verbraucht wurden 3,75 ccm SO₄H₂ = 0,0525 gr N,
 für 10 ccm = 0,105 gr N.

Die Titration ergab 8,7⁰/₀ Stickstoff mehr als die direkte N-Bestimmung.

Analyse 10.

Der Harn wird mit dem halben Volum Liebig'scher Barytmischung
 versetzt; das Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit überschüssigem CrO₄K₂
 versetzt; der Index tritt ein nach Zusatz von 16,4 ccm Silbernitrat.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen NO₃H,
 angesäuert mit 10 Tropfen NO₃H; gleiche Trübung mit ClNa und NO₃Ag bei
 Zusatz von 15,3 ccm Silbernitrat.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, + 5 Tropfen Salpeter-
 säure, + 15,3 ccm Silbernitrat; bleibender, aber schwacher Index nach Zusatz
 von 23,5 ccm (NO₃)₂Kg stark bei 24,5.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt, + 15,3 ccm NO₃Ag-
 Lösung, + 23,7 ccm Mercurinitrat, + 13,5 ccm Sodalösung, leichter Index
 bei 24,3.

3) 15 ccm Harnbarytmischung mit 5 Tropfen NO₃H neutralisirt, +
 15,3 ccm NO₃Ag, + 24,0 ccm (NO₃)₂Hg + 13,6 Sodalösung, Index deutlich bei
 Verbrauch von 24,4 ccm Mercurinitrat.

4) 15 ccm Harnbarytmischung + 6 Tropfen NO₃H + 15,3 ccm Silber-
 nitrat, + 24,3 ccm (NO₃)₂Hg + 13,7 CO₃Na₂; Index schon bei 24,4, Präparat
 aber schwach gelb.

5) Alles wie bei 4, nur 24,1 ccm (NO₃)₂Hg und 13,6 ccm Soda; Index
 bei 24,4.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 15,3 + 13,6 = 43,9$; $V_2 = 24,4$; $V_1 - V_2 = 19,5 \times 0,08 = 1,6$. $24,4 - 1,6 = 22,8$.

Der Harn war also bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,28%-ig; in 10 ccm waren $0,228 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,1075 \text{ gr}$ Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Vol. = 41,5; T = 12,0°; $H_1 = 762,4$. Niveauabstand = 19,98 cm Kalilauge = 2 cm Quecksilber

Tension des Wassers bei 12,0° = 10,46, als Kalilauge 42,2% = 4,4. $H_2 = 20 + 4,4 = 24,4 \text{ mm}$.

$$G = \frac{41,5(762,4 - 24,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 12,0)} = 0,0485 \text{ gr N, in 10 ccm Harn waren also } 0,0485 \times 2 = 0,097 \text{ gr N.}$$

2) Nach Will. Von den 20 ccm SO_4H_2 wurden 3,45 ccm verbraucht = 0,0483 gr N; in 10 ccm also 0,097 gr Stickstoff.

Der aus dem titrirten Harnstoff berechnete N-Gehalt ist um 10,0% grösser als der durch die Verbrennung ermittelte.

Analyse II.

Zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate genügte die Hälfte des Harnvolumens Barytmischung.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, + Chromsaures Kali, Orangefarbe nach Zusatz von 18,1 ccm Silbernitrat.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; der Index tritt ein nach Verbrauch von 17,2 ccm NO_3Ag -Lösung.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen Salpetersäure + 17,2 ccm Silbernitrat; bei Zusatz von 22,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ schwacher, bei 23,0 starker Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H + 17,2 ccm NO_3Ag + 22,9 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 Sodalösung; deutlicher Index bei 23,2, der bei 23,3 zunimmt.

3) Anordnung wie bei 2, gleiches Resultat.

Correctur.

$V = 15,0 + 17,2 + 13,1 = 45,3$; $V_2 = 23,2$; $V_1 - V_2 = 22,1 \times 0,08 = 1,77$; $23,2 - 1,8 = 21,4$.

Mithin war der Harn an Harnstoff 2,14 %-ig; in 10 ccm Harn waren enthalten 0,214 gr $\overset{+}{U} = 0,100$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas wurden hier 2 Analysen gemacht, um zu erfahren, ob auch ein geringer Wassergehalt der zu verbrennenden Substanz einen Einfluss auf das Endresultat hat. Bei der Analyse a wurde auf die gewöhnliche Weise getrocknet, bei Analyse b das Schälchen so lange unter einen Exsiccator gestellt bis das Gewicht desselben constant blieb.

a) $V = 38,5$; $T = 12,5^0$; $H_1 = 764,8$. Niveauabstand = 19,98 cm Kalilauge = 2 cm Hg.

Tension des Wassers bei $12,5^0 = 10,8$, als Kalilauge 42,2 % = 4,6. $H_2 = 20 + 4,6 = 24,6$ mm.

$$G = \frac{38,5(764,8 - 24,6) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 12,5)} = 0,045 \text{ gr N, für 10 ccm Harn}$$

= 0,090 gr N.

b) $V = 38,5$; $T = 13,7^0$; $H_1 = 762,7$. Niveauabstand = 19,6 cm Kalilauge = 2 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $13,7^0 = 11,7$, als Kalilauge 42,2 % = 4,9. $H_2 = 20,0 + 4,9 = 24,9$ mm.

$$G = \frac{38,5(762,7 - 24,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 13,7)} = 0,0447 \text{ gr N, in 10 ccm Harn}$$

waren also 0,0894 gr Stickstoff.

2) Nach Will. Verbraucht wurden 3,0 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0,042 gr Stickstoff; in 10 ccm Harn also 0,088 gr N.

Durch Titration wurde hier 10 % Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 12.

Der Harn wird mit dem halben Volum Liebig'scher Barytmischung versetzt; das Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 -Lösung; nach Zusatz von 16,2 ccm NO_3Ag -Lösung tritt der Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, werden neutralisirt mit einem Tropfen NO_3H , angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H , gleiche Trübung mit ClNa und NO_3Ag tritt ein nach Verbrauch von 15,2 ccm Silbernitrat.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 1 Tropfen NO_3H , + 15,2 ccm Silbernitrat; schwacher Index, nachdem 31,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung zugesetzt sind.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 1 Tropfen Salpetersäure, + 15,2 ccm NO_3Ag -Lösung + 31,3 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,6 Sodalösung; leichter Index erst bei 32,2 ccm.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, + 1 Tropfen NO_3H + 15,2 ccm Silbernitrat + 32,0 ccm Mercurinitrat + 18,1 ccm Soda, deutlicher Index bei 32,3 ccm.

4) Wiederholung des Versuches 3 mit gleichem Resultat.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 15,2 + 18,1 = 48,3; \quad V_2 = 32,3; \quad V_1 - V_2 = 16 \times 0,08 = 1,27; \quad 32,3 - 1,27 = 31,0.$$

Mithin war der Harn an $\overset{+}{\text{U}} = 3,1\%$ -ig; 10 ccm davon enthielten 0,31 gr $\overset{+}{\text{U}} = 0,145$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 57,0$; $T = 15,0^\circ$; $H_1 = 762,1$. Niveauabstand = 12,4 cm Kalilauge = 1,2 cm Hg.

Tension des Wassers bei $15,0^\circ = 12,7$, davon als Kalilauge $42,2\%$ = 5,4. $H_2 = 12,0 + 5,4 = 17,4$ mm.

$$G = \frac{57,0(762,1 - 17,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 15,0)} = 0,0665 \text{ gr N, also in 10 ccm Harn}$$

waren enthalten $0,0665 \times 2 = 0,133$ gr N.

2) Nach Will. Verbraucht wurden 4,7 ccm Schwefelsäure = 0,0658 gr Stickstoff für 10 ccm Harn = 0,132 gr N.

Die Titration hat demnach $8,4\%$ Stickstoff mehr ergeben als die Verbrennung.

Analyse 13.

Der Harn muss mit dem gleichen Volumen Liebig'scher Barytmischung versetzt werden, um die Phosphate und Sulfate auszufällen.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung werden mit überschüssigem CrO_4K_2 versetzt; der Index tritt ein nach Zusatz von 17,6 ccm Silbernitrat.

2) 20 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 3 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Verbrauch von 16,5 ccm NO_3Ag ist die Trübung mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. H a r n s t o f f.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen Salpetersäure, + 16,5 ccm NO_3Ag ; bei Zusatz von 32,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ leichter, aber bleibender, und bei 33,0 ccm starker Index.

2) 20 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H , + 16,5 ccm Silbernitratlösung, + 31,5 ccm Mercurinitrat + 17,8 ccm Sodalösung; erst nach Zusatz von 32,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ Index.

3) 20 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen Salpetersäure, + 16,5 ccm NO_3Ag + 32,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 18,2 ccm Sodalösung; Index bei 32,7.

4) 20 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen NO_3H , + 16,5 ccm NO_3Ag + 32,4 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 18,4 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 32,9.

5) 20 ccm Harnbarytmischung + 3 Tropfen NO_3H , + 16,5 ccm NO_3Ag + 32,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 18,5 ccm Sodalösung; Index bei 32,8.

6) 20 ccm Harnbarytmischung neutralisirt, + 16,5 ccm NO_3Ag + 32,5 ccm Mercurinitrat + 18,5 ccm Sodalösung; Index deutlich nach Zusatz von 32,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

Correctur.

$$V_1 = 20,0 + 16,5 + 18,5 = 55,0; V_2 = 32,8; V_1 - V_2 = 55,0 - 32,8 = 22,2 \times 0,08 = 1,76; 32,8 - 1,8 = 31,0.$$

Der Harn war also bezüglich seines Harnstoffgehaltes 3,1⁰/₀-ig; 10 ccm davon enthielten 0,31 gr $\overset{+}{U} = 0,145$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Um zu ermitteln, ob bei dem Trocknen des Harnes ein Verlust von flüchtigem Ammoniak stattfände, wurden von diesem Harn 2 Analysen gemacht; die eine nach der seitherigen Methode, bei der anderen wurde dem Harn 0,5 gr Oxalsäure vor dem Trocknen zugesetzt.

a) Mit Oxalsäure. $V_1 = 58,0$; $T = 16,5^0$; $H_1 = 761$. Niveaubestand = 12,2 cm Kalilauge = 1,2 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $16,5^0 = 14,0$, davon als Kalilauge 42,2⁰/₀ = 6,0; $H_2 = 12,0 + 6,0 = 18,0$ mm.

$$G = \frac{58(761 - 18) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,5)} = 0,0672 \text{ gr N in 10 ccm Harn, also } 0,1344 \text{ gr. N.}$$

b) Die Analyse wurde unter gleichen Verhältnissen wie die vorige ausgeführt und das Resultat war für 10 ccm Harn berechnet = 0,134 gr Stickstoff.

2) Nach Will. Es wurden 4,8 ccm Schwefelsäure verbraucht = 0,067 gr Stickstoff; für 10 ccm Harn also 0,134 gr N.

Die Titration hat auch hier wieder den Stickstoffgehalt um 7,9⁰/₀ zu hoch ergeben.

Analyse 14.

Der Harn zeigt einen ziemlich starken Phosphatniederschlag; und muss mit dem gleichen Volum Barytmischung versetzt werden, um die Phosphate und Sulfate auszufällen.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung werden mit überschüssigem CrO_4K_2 versetzt, nach Verbrauch von 4,8 ccm NO_3Ag -Lösung tritt die Orangefarbe ein.

2) 20 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt und mit 10 Tropfen NO_3H angesäuert; nach Zusatz von 3,6 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 20 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 4 Tropfen Salpetersäure, + 3,6 ccm Silbernitratlösung nach Zusatz von 25,0 ccm Mercurinitrat schwacher, bei 26,0 starker Index.

2) 20 ccm Harnbarytmischung neutralisirt, + 3,6 ccm NO_3Ag + 24,7 ccm Mercurinitrat + 13,9 ccm Sodalösung; ein leichter Index tritt ein bei 25,6, stark bei 25,8.

3) 20 ccm Harnbarytmischung mit 4 Tropfen NO_3H neutralisirt, + 3,6 ccm NO_3Ag + 25,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,5 ccm Sodalösung; Index tritt nun bei 26,0.

4) 20 ccm Harnbarytmischung neutralisirt + 3,6 ccm Silbernitrat + 26,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,8 Sodalösung; deutlicher Index nun bei Zusatz von 26,3 ccm Mercurinitrat.

Correctur.

$V_1 = 20,0 + 3,6 + 14,8 = 38,4$; $V_2 = 26,3$; $V_1 - V_2 = 11,8 \times 0,08 = 0,94$; $26,3 - 0,9 = 25,4$.

Mithin war der Harn an Harnstoff 2,54 $\frac{0}{0}$ -ig; 10 ccm enthielten 0,254 gr $\frac{1}{2}$ U = 0,119 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 46,5$; $T = 17,5^0$; $H_1 = 754,3$; Niveauabstand = 17 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $17,5^0 = 15,0$, davon als Kalilauge 42,2 $\frac{0}{0}$ = 6,3. $H_2 = 17 + 6,3 = 23,3$.

$G = \frac{46,5(754,3 - 23,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 17,5)} = 0,0528$ gr N; 10 ccm Harn enthielten demnach 0,106 gr N.

2) Nach Will. Verbraucht wurden 3,75 ccm Schwefelsäure, die 0,0525 gr Stickstoff entsprechen; für 10 ccm also 0,105 gr N.

Durch die Titration wurden wieder 10,9% Stickstoff mehr gefunden als durch die Verbrennung.

Analyse 15.

Der Harn wird mit dem halben Volumen Liebig'scher Barytmischung versetzt; das Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit chromsaurem Kali versetzt; nach Zusatz von 8,2 ccm Silbernitratlösung tritt der Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden mit 5 Tropfen Salpetersäure neutralisirt und mit 10 Tropfen NO_3H angesäuert; gleiche Trübung mit ClNa und NO_3Ag entsteht bei Verbrauch von 7,6 ccm NO_3Ag -Lösung.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H + 7,6 ccm Silbernitrat; bleibender aber schwacher Index bei Zusatz von 18,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, stärker bei 19,0.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt, die Chloride mit 7,6 ccm Silbernitrat ausgefällt, darauf zugesetzt 18,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ und 10,5 ccm Sodalösung; ein schwacher Index tritt auf bei 18,8, stark bei 19,0.

3) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , + 7,6 ccm NO_3Ag , + 18,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 10,5 ccm Soda; der Index tritt ein bei Zusatz von 18,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

4) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt, + 7,6 ccm NO_3Ag + 18,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 10,5 ccm Sodalösung; der Index tritt ein bei 18,9, nimmt von da ab rasch zu.

Correctur:

$$V_1 = 15,0 + 7,6 + 10,5 = 33,1; V_2 = 18,9; V_1 - V_2 = 14,2 \cdot 0,08 = 1,13; 18,9 - 1,1 = 17,8.$$

Mithin war der Harn an Harnstoff 1,78%-ig; 10 ccm des Harnes enthielten 0,178 gr $\overset{+}{U} = 0,083$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 33,0$; $T = 11,8^\circ$; $H_1 = 758,0$. Niveauabstand = 22 cm Kalilauge = 2,2 cm. Quecksilber.

Tension des Wassers bei $11,8^\circ = 10,35$, davon als Kalilauge 42,2% = 4,4. $H_2 = 22 + 4,4 = 26,4$ mm.

$G = \frac{33(758 - 26,4)0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,8)} = 0,0383 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren}$
 demnach $0,0383 \times 2 = 0,0766 \text{ gr N.}$

2) Nach Will. Es wurden 2,7 ccm Schwefelsäure verbraucht, die 0,0378 gr N entsprechen; für 10 ccm Harn = 0,075 gr N.

Die Titration hat ein Plus von 5,9 $\frac{0}{0}$ Stickstoff ergeben.

Analyse 16.

Zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate muss der Harn mit der Hälfte seines Volumens Liebig'scher Barytmischung versetzt werden.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt, und nach Zusatz von 13,2 ccm Silbernitrat erscheint der Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 3 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; bei Zusatz von 12,4 ccm NO_3Ag -Lösung ist die Trübung mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt, das Chlor mit 12,4 ccm NO_3Ag -Lösung ausgefällt; bei Verbrauch von 30,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung bleibt ein schwacher Index, der bei 31,0 kräftig ist und von da ab sehr stark wird.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt, + 12,4 ccm Silbernitrat, + 30,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,0 Sodalösung; der Index kommt bei 30,8 schwach.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H , + 12,4 ccm Silbernitrat + 30,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung + 17,4 Soda, Präparat ist leicht gelb gefärbt.

4) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 2 Tropfen NO_3H + 12,4 ccm NO_3Ag -Lösung + 30,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 17,3 Soda, der Index kommt erst nach Zusatz von 31,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

5) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H + 12,4 ccm Silbernitrat + 30,7 ccm Mercurinitrat + 17,3 Sodalösung; der Index kommt bei 31,0 und nimmt von da ab rasch zu.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 12,4 + 17,3 = 44,7; V_2 = 31,0; V_1 - V_2 = 13,7 \times 0,08 = 1,096; 31,0 - 1,1 = 29,9.$$

Mithin war der Harn bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,99%ig; 10 ccm davon enthielten 0,299 gr $\overset{+}{U}$ = 0,140 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 55,25$; $T = 11,3^0$; $H_1 = 753,1$. Niveauabstand = 13 cm Kalilauge = 1,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $11,3^0 = 10,0$, davon für Kalilauge $42,2^0_0 = 4,2$. $H_2 = 13 + 4,2 = 17,2$ mm.

$$G = \frac{55,25(753,1 - 17,2) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,3)} = 0,0646 \text{ gr N; in 10 ccm Harn} = 0,0646 \times 2 = 0,129 \text{ gr Stickstoff.}$$

2) Nach Will. Verbraucht wurden 4,6 ccm Schwefelsäure = 0,064 gr N, für 10 ccm Harn = 0,128 gr N.

Durch Titration wurde 7,8% Stickstoff mehr gefunden als durch Verbrennung.

Für die folgende Analyse wurde eine genau 3,3%-ige Harnstofflösung hergestellt, in der 0,8 gr ClNa, 0,52 gr PO_4Na_2H und 0,52 gr SO_4Na_2 auf 100 ccm Wasser aufgelöst wurden.

Analyse 17.

Der künstliche Harn wird mit der Hälfte seines Volumens Liebig'scher Barytmischung versetzt, das Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit chromsaurem Kali versetzt; nach Zusatz von 8,6 ccm Silbernitrat erscheint der Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden mit 4 Tropfen Salpetersäure neutralisirt und mit 10 Tropfen NO_3H angesäuert; nach Zusatz von 7,9 ccm NO_3Ag erscheint der Index.

Die Harnstofftitration bestätigte den schon bekannten Gehalt an Harnstoff, nämlich 3,3%; 10 ccm Harn enthielten demnach 0,33 gr $\overset{+}{U}$ = 0,154 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. $V = 65$; $T = 11,9^0$; $H_1 = 757,5$. Niveauabstand = 8,99 cm Kalilauge = 0,9 cm Hg.

Tension des Wassers bei $11,0^0 = 10,4$, davon als Kalilauge $42,2^0_0 = 4,3$. $H_2 = 9 + 4,3 = 13,3$ mm.

$$G = \frac{64(757,5 - 13,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,9)} = 0,0766 \text{ gr N; 10 ccm Harn ent-}$$

hielten $0,0766 \times 2 = 0,153$ gr Stickstoff; die Titration hat also den richtigen Werth geliefert. Durch die Verbrennung ist der Stickstoffgehalt des Harnstoffes zu 46,4% ermittelt worden.

Bei den 3 folgenden Analysen ist der Harnstoff nicht mehr genau durch die Waage bestimmt.

Analyse 18.

Der künstliche Harn wird mit dem halben Volumen Barytmischung versetzt und das Filtrat gibt mit Barytwasser keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit überschüssigem CrO_4K_2 versetzt; nach Zusatz von 4,7 ccm Silbernitrat trat der Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Verbrauch von 4,1 ccm NO_3Ag ist die Trübung mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , Chloride ausgefällt mit 4,1 ccm NO_3Ag , + 24 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Sodalösung; nach Zusatz von 25,2 ccm Quecksilberlösung erscheint ein deutlicher Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , + 4,1 ccm Silbernitrat + 25,0 ccm Mercurinitrat + 14,2 ccm Sodalösung; der Index tritt nun erst ein bei 25,5.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, + 4,1 ccm Silbernitrat, + 25,3 ccm Mercurinitrat + 14,3 ccm Sodalösung; der Index ist deutlich bei 25,6 und nimmt von da ab rasch zu.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 4,1 + 14,3 = 33,4$; $V_2 = 25,6$; $V_1 - V_2 = 7,8 \times 0,08 = 0,624$; $25,6 - 0,6 = 25,0$.

Demnach war der Harn bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,50%-ig; 10 ccm Harn enthielten 0,25 gr $\overset{+}{U} = 0,117$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. $V = 50,0$; $T = 11,5^0$; $H_1 = 748,5$. Niveauabstand = 15,5 cm Kalilauge = 1,6 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $11,5^0 = 10,1$ davon als Kalilauge 42,2% = 4,3. $H_2 = 16 + 4,3 = 20,3$ mm.

$$G = \frac{50,0(748 - 20,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,5)} = 0,058 \text{ gr N in 10 ccm Harn waren}$$

 enthalten $0,058 \times 2 = 0,116 \text{ gr.}$

Dieses Resultat aus der Titration stimmt mit dem der Verbrennung völlig überein.

Analyse 19.

Zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate aus dem künstlichen Harn war die Hälfte seines Volumens Barytmischung nöthig.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit überschüssigem chromsaurem Kali versetzt; nach Verbrauch von 10,0 ccm Silbernitrat tritt die Orange-Farbe ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 7 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; bei Zusatz von 9,6 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

II. Harnstoff.

1) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen Salpersäure, + 9,6 ccm NO_3Ag , + 24,5 ccm Mercurinitrat, + 13,8 ccm Sodalösung; der Index tritt ein bei Verbrauch von 25,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen Salpetersäure, die Chloride mit 9,6 ccm Silbernitrat ausgefällt, 24,9 ccm Mercurinitrat zugesetzt und mit 14,1 ccm Sodalösung neutralisirt; der Index tritt ein bei 25,4.

3) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 7 Tropfen Salpetersäure, + 9,6 ccm Silbernitrat, + 25,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung, + 14,2 ccm Soda; der Index ist deutlich bei 25,4.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 9,6 + 14,2 = 38,8$; $V_2 = 25,4$; $V_1 - V_2 = 13,4 \times 0,08 = 1,072$; $25,4 - 1,07 = 24,3$.

Der Harn enthielt also $2,43\%$ Harnstoff; 10 ccm enthielten $0,243 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}}$ = $0,1135 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. $V = 49,0$; $T = 11,0^0$; $H_1 = 751,5$. Niveauabstand = 16,4 cm Kalilauge = 1,6 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $11,0^0 = 9,79$, davon als Kalilauge = 4,1. $H_2 = 16 + 4,1 = 20,1$.

$G = \frac{49(751,5 - 20,1)0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,0)} = 0,0567 \text{ gr;}$ mithin waren in 10 cem $0,0567 \times 2 = 0,1134 \text{ gr}$ Stickstoff.

Titration und Verbrennung haben hier übereinstimmende Werthe geliefert.

Analyse 20.

Der künstliche Harn wird mit dem halben Volumen Liebig'sche Barytmischung versetzt; das Filtrat gibt mit Barytmischung keine Trübung mehr.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 cem Harnbarytmischung werden mit überschüssigem chromsaurem Kali versetzt und nach Zusatz von 12,1 cem Silbernitratlösung tritt der Index ein.

2) 15 cem Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Zusatz von 11,9 cem Silbernitrat ist die Trübung mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) 15 cem Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, die Chloride mit 11,9 cem Silbernitrat ausgefällt, sodann 24,5 cem Mercurinitrat zugelassen und mit 13,8 cem Sodalösung neutralisirt; der Index tritt ein bei 25,0.

2) 15 cem Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, das Chlor mit 11,9 cem Silbernitrat ausgefällt, + 24,7 cem Mercurinitrat, + 13,9 cem Sodalösung; der Index ist deutlich bei 25,0 und nimmt von da ab rasch zu.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 11,9 + 13,9 = 40,8$; $V_2 = 25,0$; $V_1 - V_2 = 15,8 \times 0,08 = 1,264$; $25,0 - 1,3 = 23,7$.

Demnach war der Harn bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,37%-ig; 10 cem Harn enthielten 0,237 gr Harnstoff = 0,111 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. $V = 47,0$; $T = 10,1^0$; $H_1 = 752,7$. Niveauabstand = 17 cm Kalilauge = 1,7 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $10,1^0 = 9,23$, davon als Kalilauge 42,2% = 3,9. $H_2 = 17 + 3,9 = 20,9$.

$$G = \frac{47(752,7 - 20,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 10,1)} = 0,055 \text{ gr N, für 10 ccm Harn} = 0,111 \text{ gr N.}$$

Hier überschreitet die Differenz zwischen beiden Bestimmungsmethoden die Fehlergrenze nicht.

In den folgenden 9 Analysen wurde der Harn eines Hundes angewendet, der mit reinem Fleische gefüttert war. Es muss jedoch dabei bemerkt werden, dass bis dahin eine gemischte Kost gegeben worden war.

Analyse 21.

Da der Hundeharn zu concentrirt war, wurde er auf das 4fache verdünnt; um aus diesem verdünnten Harn die Phosphate und Sulfate auszufällen, genügte die Hälfte seines Volums Liebig'scher Barytmischung.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit chromsaurem Kalium versetzt; nach Zusatz von 0,8 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Verbrauch von 0,3 ccm NO_3Ag -Lösung ist die Trübung des Filtrates mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , die Chloride mit 0,3 ccm NO_3Ag ausgefällt; nach Zusatz von 18 ccm Mercurinitrat tritt ein schwacher aber bleibender Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, Chloride mit 0,3 ccm Silbernitrat ausgefällt, zugesetzt 17,9 ccm Mercurinitrat und neutralisirt mit 10,2 ccm Sodalösung; der Index tritt erst ein bei 18,3.

3) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, das Chlor ausgefällt mit 0,3 ccm Silbernitrat, + 18,0 ccm Mercurinitrat und neutralisirt mit 10,3 ccm Sodalösung; der Index ist deutlich nach Zusatz von 18,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 0,3 + 10,3 = 25,6; V_2 = 18,3; V_1 - V_2 = 7,3 \times 0,08 = 0,584; 18,3 - 0,55 = 17,7.$$

Der verdünnte Harn war also bezüglich seines Harnstoffgehaltes 1,77%_{ig} 10 ccm enthielten 0,177 gr $\overset{+}{\text{U}}$, entsprechend 0,083 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. $V = 36,5$; $T = 10,0^0$; $H_1 = 758,7$. Niveauabstand $= 20,3$ cm Kalilauge $= 2,0$ cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $10,0^0 = 9,16$, davon als Kalilauge $42,2\%$ $= 3,9$. $H_2 = 20 + 3,9 = 23,9$ mm.

$G = \frac{36,5(758,7 - 23,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 10,0)} = 0,0427$ gr N; für 10 ccm Harn also 0,085 gr Stickstoff.

In diesem Falle hat die Verbrennung $2,3\%$ Stickstoff mehr geliefert als die aus der Titration berechnete Menge betrug.

Eine Bestimmung des Stickstoffes nach Will war bei diesem Harn nicht möglich; es wurde, je nachdem man, um die verbrauchte Quantität Schwefelsäure zu erfahren, auf den alkalischen oder sauren Index titrirte, ein ganz verschiedener Werth gefunden; im ersteren Falle fand man 0,078 gr Stickstoff, im letzteren 0,072 gr Stickstoff. Der Grund dafür muss in einem grösseren Gehalt des Harnes an Kynurensäure gesucht werden, wie ja auch Neubauer¹⁾ angibt, dass kynurensäurereicher Hundeharn sich nicht nach der Will-Varrentrapp'schen Methode analysiren lässt.

Analyse 22.

Der concentrirte Hundeharn wird auf das vierfache Volum verdünnt, und aus dem verdünnten Harn werden die Phosphate und Sulfate mit der Hälfte seines Volumens Liebig'scher Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit einer Lösung von chromsaurem Kalium versetzt; nach Zusatz von 3,3 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 7 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Zusatz von 3,0 ccm Silbernitrat ist die Trübung mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit 7 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, Chloride mit 3,0 ccm NO_3Ag -Lösung ausgefällt; nach Verbrauch von 19,0 ccm Mercurinitrat kommt ein deutlicher und bleibender Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen Salpetersäure, + 3,0 ccm Silbernitrat, + 19,0 ccm Mercurinitrat und neutralisirt mit 10,8 ccm Sodalösung; Präparat ist leicht gelb gefärbt.

1) Neubauer-Vogel, Analyse des Harnes p. 259.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, mit 7 Tropfen NO_3H neutralisirt, Chloride mit 3,0 ccm NO_3Ag -Lösung ausgefällt, + 18,8 ccm Mercurinitrat, + 10,8 ccm Soda; deutlicher Index schon bei 19,0.

4) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen NO_3H , + 3,0 ccm NO_3Ag + 18,7 ccm Mercurinitrat, + 10,6 ccm Sodalösung; der Index ist deutlich bei 19,0 und nimmt von da ab rasch zu.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 3,0 + 10,6 = 28,6; \quad V_2 = 19,0; \quad V_1 - V_2 = 9,6 \times 0,08 = 0,768; \quad 19,0 - 0,77 = 18,2.$$

Der Harn war also an Harnstoff 1,82⁰/₀-ig; 10 ccm Harn enthielten 0,182 gr Harnstoff = 0,085 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Analyse 1. 8 ccm verbrannt. Ohne $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. $V = 54,0$; $T = 11,5^0$; $H_1 = 757,5$ mm. Niveauabstand = 13,6 cm Kalilauge = 1,4 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $11,5^0 = 10,17$, davon als Kalilauge 42,2⁰/₀ = 4,3. $H_2 = 14 + 4,3 = 18,3$ mm.

$$G = \frac{54(757,5 - 18,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,5)} = 0,0633 \text{ gr N.}$$

Analyse 2. Mit $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. $V_1 = 54,5$; $T = 11,0^0$; $H_1 = 761,1$. Niveauabstand = 1,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $11,0^0 = 9,79$, davon als Kalilauge 42,2⁰/₀ = 4,1. $H_2 = 13 + 4,1 = 17,1$ mm.

$$G = \frac{54,5(761,1 - 17,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 11,0)} = 0,0645 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren enthalten 0,081 gr Stickstoff.}$$

Die Titration hat in diesem Falle 4,6⁰/₀ Stickstoff mehr ergeben als die Verbrennung. Die Bestimmung nach Will-Varrentrapp hatte auch hier ein zu niedriges Resultat geliefert.

Analyse 23.

Der concentrirte Harn wird auf das 2,5-fache verdünnt und die Phosphate und Sulfate mit der Hälfte des Volums Liebig'scher Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. Zu 15 ccm Harnbarytmischung wird eine Lösung von chromsaurem Kalium gesetzt, nach Verbrauch von 2,5 ccm Silbernitrat erscheint der Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 5 Tropfen und

angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; nachdem 2,3 ccm Silbernitratlösung zugesetzt sind, erscheint der Index.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit 5 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, mit 2,3 ccm Silbernitrat die Chloride ausgefällt; nach Zusatz von 22,5 ccm Mercurinitrat kommt ein schwacher, bei 23,0 ein starker bleibender Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen Salpetersäure, + 2,3 ccm Silbernitrat, + 22,0 ccm Mercurinitrat, + 12,5 ccm Sodalösung; der Index ist deutlich bei 22,8.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H , Chloride mit 2,3 ccm NO_3Ag -Lösung ausgefällt, + 22,4 ccm Mercurinitrat, + 12,6 ccm Soda; Index ist deutlich bei 22,7.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, mit 5 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, + 2,3 ccm NO_3Ag + 22,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung, + 12,8 ccm Sodalösung; der Index ist deutlich bei 22,7.

Correctur.

$$V_1 = 15 + 2,3 + 12,8 = 30,1; \quad V_2 = 22,7; \quad V_1 - V_2 = 7,4 \times 0,03 = 0,592; \quad 22,7 - 0,6 = 22,1.$$

Der Harn war demnach bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,21 $\frac{1}{10}$ -ig; 10 ccm Harn enthielten 0,221 gr $\overset{+}{\text{U}} \approx 0,103$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. Es wurden wieder 8 ccm Harn mit dem Gemenge von CaO und $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ verbrannt.

$V = 67,5$; $T = 13,9^\circ$; $H_1 = 753,7$. Niveauabstand = 8,2 cm Kalilauge = 0,8 cm Quecksilber. Tension des Wassers bei $13,9^\circ = 11,8$, davon als Kalilauge $42,2\frac{1}{10} = 5,0$. $H_2 = 8 + 5 = 13$ mm.

$G = \frac{67,5(753,7 - 13) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 13,9)} = 0,0787$ gr N; in 10 ccm Harn waren enthalten 0,0988 gr N. Durch die Titration wurden also 3,9 $\frac{1}{10}$ Stickstoff mehr gefunden als durch die Verbrennung.

Analyse 24.

Durch einen Tastversuch wird der Gehalt des Hundeharns an Harnstoff zu ca. 10 $\frac{1}{10}$ ermittelt; der Harn wird auf das fünffache seines Volumens verdünnt und in ihm dann die Phosphate und Sulfate mit der Hälfte seines Volumens Liebig'scher Barytmischung gefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung werden mit einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt; nach Zusatz von 1,1 ccm NO_3Ag erscheint der Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 7 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nachdem 1,1 ccm Silbernitratlösung zugesetzt ist, ist die Trübung des Filtrates mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen Salpetersäure, + 1,1 ccm Silbernitrat; schwacher, bleibender Index bei 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, bei 25,0 sehr starker Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, mit 7 Tropfen Salpetersäure neutralisirt; Chloride mit 1,1 ccm NO_3Ag ausgefällt, + 23,7 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ und neutralisirt mit 13,5 ccm Sodalösung; der Index wird deutlich nach Zusatz von 24,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

3) 15 ccm Harnbarytmischung mit 7 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, + 1,1 ccm Silbernitrat, + 23,9 ccm Mercurinitrat, neutralisirt mit 13,6 ccm Sodalösung, der Index wird nun erst deutlich nach Zusatz von 24,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

4) 15 ccm Harnbarytmischung mit 7 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, Chloride mit 1,1 ccm NO_3Ag ausgefällt, dann 24,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ zugesetzt und mit 13,7 ccm Sodalösung neutralisirt; der Index tritt nun genau bei Zusatz von 24,4 ccm Mercurinitrat ein.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 1,1 + 13,7 = 29,8$; $V_2 = 24,4$; $V_1 - V_2 = 5,4 \times 0,08 = 0,43$; $24,4 - 0,4 = 24,0$.

Mithin war der Harn an Harnstoff 2,4 %ig; 10 ccm enthielten 0,24 gr Harnstoff = 0,112 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. $V = 47,1$; $T = 15,0^\circ$; $H_1 = 752,1$. Niveauabstand = 16,5 cm Kalilauge = 1,7 cm Quecksilber. Tension des Wassers bei $15,0^\circ = 12,7$, davon als Kalilauge $42,2\% = 5,4$. $H_2 = 17 + 5,4 = 22,4$ mm.

$G = \frac{47,1(752,1 - 22,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 15,0)} = 0,0539$ gr N; in 10 ccm Harn waren $0,054 \times 2 + 0,108$ gr Stickstoff; die Titration hat in diesem Falle nur 3,5% Stickstoff mehr ergeben als die Verbrennung.

Analyse 25.

Der Tastversuch ergibt, dass der Hundeharn an Harnstoff ca. 10,6⁰/₀-ig ist; derselbe wird wieder auf das fünffache seines Volumens verdünnt; zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate genügt jedoch $\frac{1}{4}$ des Harnvolumens Liebig'scher Barytmischung.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, mit überschüssigem chromsaurem Kali versetzt; nach Zusatz von 1,6 ccm NO_3Ag erscheint der Index.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Zusatz von 1,2 ccm Silbernitratlösung ist die Trübung des Filtrats mit ClNa und NO_3Ag gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung mit 3 Tropfen NO_3H neutralisirt, + 1,2 ccm Silbernitrat, nach Zusatz von 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ -Lösung tritt ein bleibender aber schwacher Index ein.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, mit 3 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, + 1,2 ccm Silbernitrat, + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, + 13,7 ccm Sodalösung; Präparat wird gelb.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, mit 3 Tropfen NO_3H neutralisirt; Chloride ausgefällt mit 1,2 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm Mercurinitrat und neutralisirt mit 13,1 ccm Soda; der Index tritt nach Zusatz von 23,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ ein.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H , + 1,2 ccm NO_3Ag + 23,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,4 ccm Sodalösung, ein ganz schwacher Index tritt ein nach Verbrauch von 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

5) 12,5 ccm Harnbarytmischung werden mit 3 Tropfen NO_3H neutralisirt, Chloride mit 1,2 ccm NO_3Ag ausgefällt, dann 23,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ zugesetzt und mit 13,5 ccm Sodalösung neutralisirt; genau bei 24,1 tritt der Index ein.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 1,2 + 13,5 = 27,2$; $V_2 = 24,1$; $V_1 - V_2 = 27,2 - 24,1 = 3,1 \times 0,08 = 0,248$; $24,1 - 0,3 = 23,8$.

Der Harn war demnach an Harnstoff 2,38⁰/₀-ig; 10 ccm enthielten 0,238 gr Harnstoff = 0,111 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. Es wurden 8 ccm Harn verbrannt. $V = 72,5$; $T = 16,5^0$; $H_1 = 764,0$. Niveauabstand = 6,7 cm Kalilauge = 0,7 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $16,5^0 = 14,0$, davon als Kalilauge $42,2^0$ /₀ = 5,9; $H_2 = 7 + 5,9 = 12,9$ mm.

$G = \frac{72,5(764 - 12,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,5)} = 0,085 \text{ gr N;}$ in 10 ccm Harn waren also 106 gr Stickstoff enthalten. Durch Titration fanden wir demnach 3,2% Stickstoff mehr als durch die direkte Stickstoffbestimmung.

Analyse 26.

Der Harn ist an $\bar{U}$ ca. 12%-ig und wird auf das fünffache seines Volumens verdünnt. Aus diesem verdünnten Harn werden mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Liebig'scher Barytmischung die Phosphate und Sulfate ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung mit chromsaurem Kali versetzt; nach Zusatz von 0,7 ccm NO_3Ag Index.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 3 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Zusatz von 0,5 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung mit 3 Tropfen NO_3H neutralisirt, + 0,7 ccm NO_3Ag ; nach Verbrauch von 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ schwacher und von 26,0 starker Index.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, mit 3 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, + 0,7 ccm Silbernitrat, + 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 ccm Soda, Präparat leicht gelb.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H , + 0,7 ccm NO_3Ag + 24,7 ccm Mercurinitrat, + 14,1 ccm Sodalösung, deutlicher Index nach Zusatz von 25,2 ccm Mercurinitrat.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung mit 3 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, + 0,7 ccm Silbernitrat, + 24,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 ccm Soda; Index deutlich bei 25,2, nimmt von da ab rasch zu.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,7 + 14,2 = 27,4$; $V_2 = 25,2$; $V_1 - V_2 = 2,2 \times 0,08 = 0,18$; $25,2 - 0,18 = 25,0$. Der Harn war also 2,5%-ig; 10 ccm davon enthielten 0,25 gr Harnstoff = 0,117 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. 8 ccm Harn wurden verbrannt. $V = 78,5$; $T = 17,0^\circ$, $H_1 = 761,3$; Niveauabstand = 4,6 cm Kalilauge = 0,5 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $17^\circ = 14,42$, davon als Kalilauge 42,2% = 6,1. $H_2 = 5 + 6,1 = 11,1 \text{ mm.}$

$G = \frac{78,5(761,3-11,1) \cdot 0,0012566}{760(1+0,003665 \cdot 17,0)} = 0,0917 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren}$
 enthalten 0,1146 gr Stickstoff.

Durch Titration wurde in diesem Falle nur 2,0% Stickstoff mehr gefunden als durch Titration.

Analyse 27.

Harn ist wieder an $\bar{U}$ ca. 12%⁺ig; und wird auf das 5-fache Volum verdünnt, dann mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Liebig'scher Barytmischung Phosphate und Sulfate gefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung mit CrO_4K_2 versetzt; nach Verbrauch von 0,5 ccm Silbernitrat tritt deutliche Orange-Färbung ein.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen Salpetersäure und angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; nach Zusatz von 0,6 ccm Silbernitrat ist die Trübung des Filtrates mit NO_3Ag und ClNa gleich stark.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen NO_3H , +0,6 ccm Silbernitrat, nach Zusatz von 25,0 ccm Mercurinitrat schwacher Index.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung mit 3 Tropfen Salpetersäure neutralisirt, +0,6 ccm Silbernitrat, +24,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ +14,1 ccm Sodalösung; Index bei Zusatz von 25,2 ccm Mercurinitrat.

3) Derselbe Versuch wie 2 mit gleichem Resultate.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,6 + 14,1 = 27,2$; $V_2 = 25,0$; $V_1 - V_2 = 27,2 - 25,0 = 2,2 \times 0,08 = 0,18$; $25,0 - 0,18 = 24,8$. Der Harn war demnach bezüglich seines Harnstoffes 2,48%⁺ig; 10 ccm enthielten 0,248 gr $\bar{U} = 0,116 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. Es wurden 5 ccm Harn verbrannt. $V = 50,8$; $T = 19,0^\circ$; $H_1 = 755,6$. Niveauabstand = 15,2 cm Kalilänge = 1,5 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $19,0^\circ = 16,37$; davon für Kalilänge $42,2\% = 6,9$. $H_2 = 15 + 6,9 = 21,9 \text{ mm}$.

$G = \frac{50,3(755,6-21,9) \cdot 0,0012566}{760(1+0,003665 \cdot 19,0)} = 0,057 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren}$

also enthalten 0,114 gr Stickstoff. In diesem Falle ergibt die Titration ein Plus von 1,70% Stickstoff.

Analyse 28.

Der Harn ist an $\frac{1}{4}$ ca. 120/-ig, wird auf das 5-fache verdünnt und mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung Phosphate und Sulfate ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung werden mit einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt; bei Zusatz von 0,5 ccm Silbernitrat ist der Index deutlich.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung werden neutralisirt mit 4 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen Salpetersäure; nach Verbrauch von 0,6 ccm Silbernitrat tritt der Index ein.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 4 Tropfen NO_3H + 0,6 ccm Silbernitrat, nach Zusatz von 23,0 ccm Mercurinitrat schwacher Index.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung neutralisirt, + 0,6 ccm Silbernitrat, + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Sodalösung; nach Verbrauch von 23,5 ccm Mercurinitrat Index.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, mit 4 Tropfen NO_3H neutralisirt, + 0,6 ccm NO_3Ag + 23,2 ccm Mercurinitrat, + 13,2 ccm Soda; bei 23,5 deutlicher Index.

4) Versuch wie bei 3, gleiches Resultat.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,6 + 13,2 = 26,3$; $V_2 = 23,5$; $V_1 - V_2 = 2,8 \times 0,08 = 0,224$; $23,5 - 0,2 = 23,3$.

Mithin war der Harn an Harnstoff 2,330/-ig; 10 ccm enthielten 0,233 gr $\frac{1}{4}$ $\bar{U} = 0,109$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. 1) 5 ccm Harn wurden verbrannt. $V = 46,5$; $T = 18,5^0$ $H_1 = 760,1$. Niveauabstand = 16,7 cm Kalilauge = 1,7 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $18,5^0 = 15,86$. Davon für Kalilauge $42,20\% = 6,7$. $H_2 = 17 + 6,7 = 23,7$ mm.

$G = \frac{46,5(760,1 - 23,7) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,5)} = 0,053$ gr N; in 10 ccm Harn waren

also 0,106 gr Stickstoff enthalten.

2) Verbrennung von 8 ccm Harn. $V = 73,5$; $T = 18,0^{\circ}$. $H_1 = 756,6$.
Niveauabstand = 6,5 cm Kalilauge = 0,7 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $18,0^{\circ} = 15,36$, davon für Kalilauge $42,20\%$
= 6,5. $H_2 = 7 + 6,5 = 13,5$ mm.

$$G = \frac{73,5(756,6 - 13,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,0)} = 0,085 \text{ gr N; in 10 ccm Harn waren}$$

0,106 gr Stickstoff.

Die beiden Stickstoffbestimmungen stimmen mit einander völlig überein;
durch Titration wurde $2,70\%$ Stickstoff mehr gefunden.

Analyse 29.

Der Harn ist wiederum an $\ddot{U}$ ca. 120% -ig und wird auf das 5-fache
seines Volumens verdünnt; zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate ist aber
die Hälfte des Harnvolumens Barytmischung nöthig.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit überschüssigem CrO_4K_2
versetzt; der Index tritt nach Zusatz von 0,6 ccm Silbernitrat ein.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen und ange-
säuert mit 10 Tropfen NO_3H , nach Zusatz von 0,5 ccm NO_3Ag ist der
Index da.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, mit 7 Tropfen NO_3H neu-
tralisirt, + 0,5 ccm Silbernitrat; schwacher, bleibender Index nach Zusatz
von 25,0 ccm Mercurinitrat.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 7 Tropfen NO_3H , +
0,5 ccm NO_3Ag + 25,0 ccm Mercurinitrat, + 14,2 ccm Soda; Index bei Zu-
satz von 25,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, mit 7 Tropfen NO_3H neutralisirt, +
0,5 ccm NO_3Ag + 25,7 ccm Mercurinitrat, + 14,5 ccm Soda; Index bei 26,2 ccm
 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

4) 15 ccm Harnbarytmischung, + 8 Tropfen Salpetersäure, + 0,5 ccm
Silbernitrat, + 26,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,7 ccm Sodalösung; Index deutlich bei
26,4 ccm Mercurinitrat.

5) 15 ccm Harnbarytmischung, + 7 Tropfen NO_3H + 0,5 ccm NO_3Ag
+ 26,1 ccm Mercurinitrat, + 14,7 ccm Soda; Index deutlich bei 26,4, nimmt
von da ab rasch zu.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 0,5 + 14,7 = 30,2$; $V_2 = 26,4$; $V_1 - V_2 = 3,8 \times 0,08 = 0,304$;
 $26,4 - 0,3 = 26,1$.

Der Harn war demnach bezüglich seines Harnstoffgehaltes 2,61%-ig;
 10 ccm enthielten 0,261 gr Harnstoff = 0,122 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. 5 ccm Harn wurden verbrannt. $V = 53,7$; $T = 19,3^0$;
 $H_1 = 753,1$. Niveauabstand = 14 cm Kalilauge = 1,4 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $19,3^0 = 16,7$, davon für Kalilauge $42,2^0_0 = 7,1$. $H_2 = 14 + 7,1 = 21,1$.

$G = \frac{53,7(753,1 - 21,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 19,3)} = 0,0607 \text{ gr N}$; für 10 ccm Harn also
 $0,0607 \times 2 = 0,121,4 \text{ gr Stickstoff}$.

Bei dieser Analyse wurde durch die Stickstoffbestimmung 0,5% Stickstoff weniger gefunden als durch die Titration.

Analyse 30.

Hundeharn nach rein vegetabilischer Kost reagirt neutral und wird zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate mit der Hälfte seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung mit CrO_4K_2 versetzt; Index nach Zusatz von 6,5 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H + 10 Tropfen NO_3H , Index bei Zusatz von 6,1 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 6,1 ccm NO_3Ag nach Verbrauch von 27,0 ccm NO_3Ag bleibender, leichter Index.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt, + 6,1 ccm NO_3Ag + 25,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,4 ccm Soda; Index bei 27,0.

3) 15 ccm Harnbarytmischung + 5 Tropfen NO_3H + 6,1 ccm NO_3Ag + 27,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,3 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 27,5.

4) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt mit 5 Tropfen NO_3H + 6,1 ccm NO_3Ag + 27,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,4 ccm Soda; Index bei 27,9.

5) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt, + 6,1 ccm NO_3Ag + 27,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,7; Index bei 27,9.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 6,1 + 15,7 = 36,8$; $V_2 = 27,9$; $V_1 - V_2 = 8,9 \times 0,08 = 0,712$;
 $27,9 - 0,7 = 27,2$.

Der Harn war demnach an Harnstoff 2,72⁰/₀-ig; 10 ccm enthielten 0,272 gr
 $\overset{+}{U} = 0,127$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. 5 ccm Harn. $T = 18,1^0$; $V = 52,8$; $H_1 = 768,7$.
 Niveauabstand = 14,5 cm KOH = 1,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $18,1^0 = 15,5$, davon $42,2^0$ /₀ = 6,5. $H_2 = 15 + 6,5 = 21,5$ mm.

$G = \frac{52,8(768,7 - 21,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,1)} = 0,0612$ gr N; für 10 ccm Harn =
 0,122 gr Stickstoff.

2) 5 ccm Harn. $T = 18,1^0$; $V = 52,8$; $H_1 = 764,7$. Niveauabstand =
 14,6 cm KOH = 1,5 cm Hg. $H_2 = 15 + 6,5 = 21,5$ mm.

$G = \frac{52,8(764,7 - 21,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,1)} = 0,061$ gr N; für 10 ccm Harn
 wieder = 0,122 gr Stickstoff.

Durch die Titration wurde 4,0⁰/₀ Stickstoff mehr gefunden als durch
 die direkte Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Analyse 31.

Hundeharn nach rein vegetabilischer Nahrung reagirt schwach alkalisch;
 er muss mit der Hälfte seines Volumens Barytmischung versetzt werden.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 . Index nach Ver-
 brauch von 9,5 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung mit 2 Tropfen NO_3H neutralisirt + 10
 Tropfen NO_3H . Index bei Zusatz von 9,2 ccm NO_3Ag .

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 2 Tropfen NO_3H + 9,2 ccm
 NO_3Ag ; Index nach Zusatz von 15 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 9,2 ccm NO_3Ag + 15,0 ccm
 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,5 ccm Soda; Index bei Zusatz von 15,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 9,2 ccm NO_3Ag + 15,4 ccm
 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,7 ccm Soda; Index bei 15,9.

4) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 9,2 ccm NO_3Ag + 15,6 ccm
 $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,8 ccm Soda; Index bei 15,9.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 9,2 + 8,8 = 33,0$; $V_2 = 15,9$; $V_1 - V_2 = 17,1 \times 0,08 = 1,368$;
 $15,9 - 1,4 = 14,5$.

Der Harn war demnach an Harnstoff 1,45⁰/₀-ig; 10 ccm davon enthielten
 0,145 gr $\overset{+}{U} = 0,068$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. 5 ccm Harn; $T = 19,4^0$; $V = 30,0$; $H_1 = 760,6$.
 Niveauabstand = 23,3 cm Kalilauge = 2,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $19,4^0 = 16,8$, davon 42,2⁰/₀ = 7,1. $H_2 = 23 + 7,1 = 30,1$.

$G = \frac{30(760,6 - 30,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 19,4)} = 0,0338$ gr N; für 10 ccm Harn =
 0,0676 gr N.

2) 10 ccm Harn; $T = 19,3$; $V = 58,5$; $H_1 = 762,6$. Niveauabstand =
 12 ccm KOH = 1,2 ccm Hg.

Tension des Wassers bei $19,3^0 = 16,7$, davon 42,2⁰/₀ = 7,1. $H_2 = 7,1 + 12 = 19,1$.

$G = \frac{58,5(762 - 19,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 19,3)} = 0,067$ gr N.

Die Titration hat in diesem Falle ein mit der Verbrennung übereinstimmendes Resultat geliefert. Bei solch' verdünnten Lösungen fallen die Beobachtungsfehler zu sehr ins Gewicht, so dass die Resultate nicht mehr den Anspruch auf Genauigkeit haben können; ich möchte deshalb dieser und der folgenden Analyse keine grosse Bedeutung zusprechen.

Analyse 32.

Hundeharn nach reiner Vegetabiliennahrung, reagirt schwach alkalisch und muss mit der Hälfte seines Volumens Barytmischung versetzt werden.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 -Lösung; Index bei 9,0.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 4 Tropfen, angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 8,8.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 8,8 ccm NO_3Ag ; Index bei 15,0.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 8,8 ccm NO_3Ag + 15,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,3 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 15,6.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,8 ccm NO_3Ag + 15,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,7 ccm Soda; Index bei 15,6.

4) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 8,8 ccm NO_3Ag + 15,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,7 ccm Soda; Index bei 15,6.

Correctur.

$V = 15,0 + 8,8 + 8,7 = 32,5$; $V_2 = 15,6$; $V_1 - V_2 = 16,9 \times 0,08 = 1,35$;
 $15,6 - 1,35 = 14,25$.

Der Harn war an U^+ 1,425 0/0-ig; 10 ccm enthielten 0,1425 gr $\text{U}^+ = 0,067$ gr N.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 10 ccm Harn. $V = 53,6$; $T = 18,9^0$; $H_1 = 756,6$.
 Niveauabstand = 13,7 cm Kalilauge = 1,4 cm Hg.

Tension des Wassers bei $18,9^0 = 16,3$, davon $42,2^0/0 = 6,9$. $H_2 = 14 + 6,9 = 20,9$.

$$G = \frac{53,6(756,6 - 20,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,9)} = 0,061 \text{ gr N.}$$

Die Titration hat demnach 7 0/0 Stickstoff mehr ergeben als durch Verbrennung gefunden wurde.

Analyse 33.

Hundeharn, nach gemischter Kost frisch gelassen, reagirt alkalisch und ist ca. 5,4 0/0-ig; wird auf das doppelte Volum verdünnt und mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 4,3.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 4 Tropfen, angesäuert mit 20 Tropfen NO_3H ; Index bei 4,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 4,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 26,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 4,0 ccm NO_3Ag + 26,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,7 ccm Soda; Index bei 26,6.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 4,0 ccm NO_3Ag + 26,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,8 ccm Soda; Index bei 27,1.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 4,0 ccm NO_3Ag + 27,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,3 ccm Soda; Index bei 27,4.

5) Wie bei 4, gleiches Resultat.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 4,0 + 15,3 = 31,8; \quad V_2 = 27,4; \quad V_1 - V_2 = 4,4 \times 0,08 = 0,35; \quad 27,4 - 0,35 = 27,05.$$

10 ccm Harn enthielten 0,2705 gr $\overset{+}{\text{U}} = 0,126$ gr N.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. Mit 8 ccm Harn. $V = 79,5$; $T = 16,3^0$; $H_1 = 760,4$. Niveauabstand = 3,9 cm Kalilauge = 0,4 cm Hg.

Tension des Wassers bei $16,3^0 = 13,8$, davon $42,2\% = 5,8$. $H_2 = 4 + 5,8 = 9,8$ mm.

$$G = \frac{79,5(760,4 - 9,8) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,3)} = 0,093 \text{ gr N; für 10 ccm} = 0,116 \text{ gr}$$
 Stickstoff.

2) 5 ccm Harn. $V = 51,5$; $T = 16,5^0$; $H_1 = 763,4$. Niveauabstand = 14,8 cm Kalilauge = 1,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $16,5^0 = 14,0$, davon $42,2\% = 5,9$. $H_2 = 15 + 5,9 = 20,9$ mm.

$$G = \frac{51,5(763,4 - 20,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,5)} = 0,059 \text{ gr N; für 10 ccm Harn}$$
 = 0,118 gr N.

Durch Titration wurden hier $7,9\%$ Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 34.

Hundeharn nach einer rein vegetabilischen Kost, der Fleischnahrung vorausgegangen war; er reagirt sauer und ist ca. $3,6\%$ -ig; wird mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens verdünnt und mit der Hälfte seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 8,2 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 8,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 19,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung + 4 Tropfen NO_3H + 8,0 ccm NO_3Ag + 19,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 10,8 ccm Soda; Index bei 19,9.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag + 19,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 11,2 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 20,0.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 15,0 + 8,0 + 11,2 = 34,2$. $V_2 = 20,0$; $V_1 - V_2 = 14,2 \times 0,08 = 1,136$, $20,0 - 1,1 = 18,9$.

In 10 ccm Harn waren also $0,189 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,088 \text{ gr}$ Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

5 ccm Harn nach Dumas verbrannt. $V = 34,3$; $T = 16,6^0$; $H_1 = 758,9$. Niveauabstand = 21 cm Kalilauge = 2,1 cm Hg.

Tension des Wassers bei $16,6^0 = 14,0$, davon $42,2\% = 5,9$, $H_2 = 21 + 5,9 = 26,9 \text{ mm}$.

$$G = \frac{34,3(758,9 - 26,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,6)} = 0,039 \text{ gr N; in 10 ccm Harn} \\ = 0,078 \text{ gr N.}$$

Durch die Titration wurden hier 9% Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 35.

Hundeharn nach gemischter Kost reagirt schwach sauer, wird mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt und mit der Hälfte Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 11,0 ccm NO_3Ag .

2) 15,0 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 10,5.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10,5 ccm NO_3Ag ; Index bei 26,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10,5 ccm NO_3Ag + 26,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,8 ccm Soda; Index bei 27,0.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10,5 ccm NO_3Ag + 26,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,2 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 27,0.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$$V = 15,0 + 10,5 + 15,2 = 40,7; \quad V_2 = 27,0; \quad V_1 - V_2 = 13,7 \times 0,08 = 1,096; \quad 27,0 - 1,1 = 25,9.$$

10 ccm Harn enthielten also $0,259 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,121 \text{ gr N.}$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas. 8 ccm Harn. $V = 76,8$; $T = 16,7^0$; $H_1 = 756$. Niveauabstand = 5,1 cm Kalilauge = 0,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $16,7^0 = 14,1$, davon $44,2\% = 6,0$. $H_2 = 5 + 6 = 11 \text{ mm.}$

$$G = \frac{76,8(756 - 11) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 16,7)} = 0,0892 \text{ gr N; in 10 ccm} = 0,111 \text{ gr Stickstoff.}$$

Die Titration hat hier ein Plus von $9,1\%$ Stickstoff ergeben.

Analyse 36.

Hundeharn nach gemischter Kost schwach sauer reagirend ca. $5,9\%$ -ig, mit gleichem Volum Wasser verdünnt. Phosphate und Sulfate mit der Hälfte des Volums Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 8,4 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung mit 5 Tropfen NO_3H , neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 8,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 27,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag + 27,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,4 ccm Soda; Index bei 27,9.

3) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag + 27,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 15,7 ccm Soda; Index bei 28,5.

4) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 8,0 ccm NO_3Ag + 28,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 16,0 ccm Soda; Index bei 28,5.

Correctur.

$$V_1 = 15,0 + 8,0 + 16,0 = 39,0; \quad V_2 = 28,5; \quad V_1 - V_2 = 10,5 \times 0,08 = 0,8; \quad 28,5 - 0,8 = 27,7.$$

10 ccm Harn enthielten demnach $0,277 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,129 \text{ gr Stickstoff.}$

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. 8 ccm Harn. $V = 83,2$; $T = 17,4$; $H_1 = 760,8$. Niveauabstand = 2,5 cm, Kalilauge = 0,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $17,4^0 = 14,8$, davon $42,2\% = 6,2$. $H_2 = 3 + 6,2 = 9,2$ mm.

$$G = \frac{83,2(760,8 - 9,2) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 17,4)} = 0,097 \text{ gr N; für 10 ccm} = 0,121 \text{ gr Stickstoff.}$$

2) 5 ccm Harn. $V = 52,7$; $T = 18,3^0$. $H_1 = 760,7$. Niveauabstand = 14 cm Kalilauge = 1,4 cm Hg.

Tension des Wassers bei $18,3^0 = 15,6$, davon $42,2\% = 6,6$. $H_2 = 14 + 6,6 = 20,6$ mm.

$$G = \frac{52,7(760,7 - 20,6) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 18,3)} = 0,0604 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,1208 \text{ gr N.}$$

In diesem Falle hat die Titration ein Plus von $6,2\%$ Stickstoff ergeben.

Analyse 37.

Hundeharn nach gemischter Kost schwach sauer an $\overset{+}{U}$ ca. $8,8\%$ -ig, wird auf das 4fache Volum verdünnt, mit $\frac{1}{4}$ seines Vol. Barytmischung versetzt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 3,4 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt mit 3 Tropfen und angesäuert mit 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 3,2.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,2 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,2 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Soda; Index bei 23,8.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,2 ccm NO_3Ag + 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,4 ccm Soda; Index bei 23,8.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 3,2 + 13,4 = 29,1$; $V_2 = 23,8$; $V_1 - V_2 = 5,3 \times 0,08 = 0,4$. $23,8 - 0,4 = 23,4$.

In 10 ccm Harn waren also $0,234 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,109 \text{ gr Stickstoff.}$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 8 ccm Harn. $V_1 = 71,9$; $T = 20,7^0$; $H_1 = 761,4$.
Niveauabstand = 6,9 cm Kalilauge = 0,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $20,7^0 = 18,1$, davon $42,2\% = 7,6$. $H_2 = 7 + 7,6 = 14,6$ mm.

$$G = \frac{71,9(761,4 - 14,6) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 20,7)} = 0,0826 \text{ gr N; für 10 ccm Harn}$$

= 0,1035 gr Stickstoff.

Durch die Titration wurden hier 4,6% Stickstoff mehr als durch die Verbrennung gefunden.

Analyse 38.

Hundeharn nach gemischter Kost sauer reagirend, an $\bar{U}$ ca. 7,2%-ig, wird auf das 3fache Volum verdünnt, Phosphate und Sulfate mit $\frac{1}{4}$ Volum Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 3,8 ccm NO_3Ag .

2) 12 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 3,7.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,7 ccm NO_3Ag ; Index bei 25,0.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,7 ccm NO_3Ag + 25,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,5 ccm Soda; Index bei 25,6; Präparat leicht gelb;

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung neutralisirt + 3,7 ccm NO_3Ag + 25,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,4 ccm Soda; Index bei 25,6.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 3,7 + 14,4 = 30,6$; $V_2 = 25,6$; $V_1 - V_2 = 5,0 \times 0,08 = 0,4$.
 $25,6 - 0,4 = 25,2$.

10 ccm Harn enthielten demnach 0,252 gr $\bar{U} = 0,118$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas. 8 ccm Harn. $V = 75,5$; $T = 20,2^0$; $H_1 = 761,4$.
Niveauabstand = 5,4 cm Kalilauge = 0,5 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $20,2^{\circ} = 17,6$, davon $42,2\% = 7,4$. $H_2 = 5 + 7,4 = 12,4$ mm.

$G = \frac{75,5(761,4 - 12,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 20,2)} = 0,0871$ gr N; für 10 ccm Harn = 0,109 gr N.

2) 5 ccm Harn. $V = 48,0$; $T = 21,1^{\circ}$; $H_1 = 760,4$. Niveauabstand = 16 cm Kalilauge = 1,6 cm Hg.

Tension des Wassers bei $21,1^{\circ} = 18,6$, davon $42,2\% = 7,8$. $H_2 = 16 + 7,8 = 23,8$ mm.

$G = \frac{48(760,4 - 23,8) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 21,1)} = 0,0543$ gr N; für 10 ccm Harn = 0,1086 gr Stickstoff. Die Titration hat hier ein Plus von $7,6\%$ Stickstoff ergeben.

Analyse 39.

Hundeharn nach rein vegetabilischer Kost, an $\ddot{U}$ ca. 3% -ig mit der Hälfte seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 16,5 ccm NO_3Ag .

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 16,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 16,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 27,0 ccm $(NO_3)_2Hg$.

2) 15 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 16,0 ccm NO_3Ag + 27,0 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 15,4 ccm Soda; Index bei 28,0.

3) 15 ccm Harnbarytmischung neutralisirt + 16,0 ccm NO_3Ag + 27,6 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 15,7 ccm Soda; Index bei 27,9.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur:

$V_1 = 15,0 + 16,0 + 15,7 = 46,7$; $V_2 = 27,9$; $V_1 - V_2 = 18,8 \times 0,08 = 1,5$; $27,9 - 1,5 = 26,4$.

10 ccm Harn enthielten also $0,264$ gr $\ddot{U} = 0,123$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 8 ccm Harn. $V = 79,0$; $T = 22,8^{\circ}$; $H_1 = 756,8$. Niveauabstand = 3,8 cm Kalilauge = 0,4 cm Hg.

Tension des Wassers bei $22,8^{\circ} = 20,6$, davon $42,2\% = 8,7$; $H_2 = 4 + 8,7 = 12,7$ mm.

$G = \frac{79(756,8 - 12,7) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,8)} = 0,0898$ gr N; in 10 ccm Harn = 0,112 gr Stickstoff. Die Titration hat hier ein Plus von $9,0\%$ Stickstoff ergeben.

Analyse 40.

Hundeharn nach gemischter Kost, schwach sauer reagirend, an $\bar{U}$ ca. $5,6\%$ -ig, wird mit gleichem Volum Wasser verdünnt; $\frac{1}{4}$ Volum Barytmischung zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate nöthig.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 6,0 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 5,8.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 5,8 ccm NO_3Ag ; Index bei 27,0 ccm $(NO_3)_2Hg$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 5,8 ccm NO_3Ag + 26,7 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 15,2 ccm Soda; Index bei 27,3.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung neutralisirt + 5,8 ccm NO_3Ag + 27,1 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 15,4 Soda; Index bei 27,4.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 5,8 + 15,4 = 33,7$; $V_2 = 27,4$; $V_1 - V_2 = 6,3 \times 0,08 = 0,504$; $27,4 - 0,5 = 26,9$.

Mithin enthalten 10 ccm Harn = 0,269 gr $\bar{U} = 0,126$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

1) Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 50,1$; $T = 23,2^{\circ}$; $H_1 = 755,7$. Niveauabstand = 14,7 cm Kalilauge = 1,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $23,2^{\circ} = 21,1$, davon $42,2\% = 8,9$; $H_2 = 8,9 + 15 = 23,9$ mm.

$G = \frac{50,1(755,7 - 23,9) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,2)} = 0,0559$ gr N; für 10 ccm Harn = 0,112 gr Stickstoff.

2) Mit 8 ccm Harn. $V = 79,7$; $T = 23,4^{\circ}$; $H_1 = 755,7$. Niveauabstand = 3,7 cm Kalilauge = 0,4 cm Hg.

Tension des H_2O bei $23,4^0 = 21,4$, davon $42,2\% = 9,0$; $H_2 = 4 + 9 = 13$ mm.

$$G = \frac{79,7(755,7 - 13) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,4)} = 0,0896 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} =$$

0,112 gr Stickstoff. Es hat hier die Titration ein Plus von $11,1\%$ Stickstoff gegenüber den Verbrennungen ergeben.

Es wurde jetzt von der gemischten Kost direkt zur reinen Fleischnahrung übergegangen, und es ist interessant zu sehen, wie der Fehler allmählig kleiner wird.

Analyse 41.

Hundeharn nach Fleischkost, (1. Tag) schwach sauer, an $\bar{U}$ ca. $11,4\%$ -ig, wird auf das fünffache Volum mit Wasser verdünnt; $\frac{1}{4}$ Volum Barytmischung fällt die Phosphate und Sulfate aus.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,6 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,5.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,5 ccm NO_3Ag . Index bei 22,5 ccm $(NO_3)_2Hg$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,5 ccm NO_3Ag + 22,0 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 12,5 ccm Soda; Index bei 22,7.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,5 ccm NO_3Ag + 22,5 ccm $(NO_3)_2Hg$ + 12,7 Soda; Index bei 22,8.

4) Versuch 2 mit gleichem Resultat wiederholt.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 1,5 + 12,7 = 26,7; V_2 = 22,8; V_1 - V_2 = 3,9 \times 0,08 = 0,312; 22,8 - 0,3 = 22,5.$$

10 ccm Harn enthalten also $0,225 \text{ gr } \bar{U} = 0,105 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 8 ccm Harn. $V = 70,2$; $T = 23,4^0$; $H_1 = 756,2$; Niveauabstand $= 7,3$ cm Kalilauge $= 0,7$ cm Hg.

Tension des Wassers bei $23,4^0 = 21,4$, davon $42,2\% = 9,0$; $H_2 = 9 + 17 = 16$ mm.

$$G = \frac{70,2(756,2 - 16) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,4)} = 0,0791 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,099 \text{ gr Stickstoff.}$$
 Die Titration hat hier noch ein Plus von 5,7% Stickstoff ergeben.

Analyse 42.

Hundeharn nach Fleischkost (2. Tag) schwach sauer, an $\bar{U}$ ca. 12⁺/₀-ig; er wird auf das fünffache Volum mit Wasser verdünnt; zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate ist $\frac{1}{4}$ des Volums Barytmischung nöthig.

A. Titration.

I. Chloride.

- 1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 0,5 ccm NO_3Ag .
- 2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 0,4.

II. Harnstoff.

- 1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.
- 2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Soda; Index bei 24,4.
- 3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag + 24,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,7 Soda; Index bei 24,4.
- 4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,4 + 13,7 = 26,6$; $V_2 = 24,4$; $V_1 - V_2 = 2,2 \times 0,08 = 0,176$; $24,4 - 0,2 = 24,2$.

In 10 ccm Harn waren also enthalten = 0,242 gr Harnstoff = 0,113 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 8 ccm Harn. $V = 75,5$; $T = 23,8^0$; $H_1 = 754,4$. Niveauabstand = 5,3 cm Kalilauge = 0,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $23,8^0 = 21,9$, davon 42,2% = 9,2. $H_2 = 5 + 9,2 = 14,2$ mm.

$$G = \frac{75,5(754,4 - 14,2) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,8)} = 0,0851 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,1064 \text{ gr Stickstoff.}$$
 Die Titration hat demnach 5,6% Stickstoff zu viel ergeben.

Analyse 43.

Hundeharn nach Fleischkost (3. Tag), an $\bar{U}$ ca. 12,8⁺/₀-ig, auf's fünf-fache Volumen verdünnt. Zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate ist $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung nöthig.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,3 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt +10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,3.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt +1,3 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt +1,3 ccm NO_3Ag +24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ +13,9 ccm Soda; Index bei 25,0.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,3 ccm NO_3Ag +24,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ +14,0 ccm Soda; Index bei 25,0.

4) Versuch wie bei 3 mit gleichem Resultat.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 1,3 + 14,0 = 27,8$; $V_2 = 25,0$; $V_1 - V_2 = 2,8 \times 0,08 = 0,224$;
 $25,0 - 0,2 = 24,8$.

10 ccm Harn enthielten demnach 0,248 gr $\bar{U}$ = 0,116 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 8 ccm Harn. $V = 79,0$; $T = 23,9^0$, $H = 756$. Niveau-abstand = 3,9 cm Kalilauge = 0,4 cm Hg.

Tension des Wassers bei $23,9^0 = 22,0$, davon $42,2^0_0 = 9,3$. $H_2 = 9,3 + 4 = 13,3$ mm.

$$G = \frac{79(756 - 13,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,9)} = 0,0895 \text{ gr N; für 10 ccm} = 0,112 \text{ gr}$$

Stickstoff.

Es wurden hier noch 3,4⁺/₀ Stickstoff durch die Titration zu viel gefunden.

Analyse 44.

Hundeharn nach Fleischkost (4. Tag), stark sauer, an $\bar{U}$ ca. 11,2⁺/₀-ig, wird auf das 5-fache Volumen verdünnt. Phosphate und Sulfate werden mit $\frac{1}{4}$ des Harn-Volumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 2,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 2,5.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 2,5 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 2,5 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Soda; Index bei 23,5.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 2,5 ccm NO_3Ag + 23,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,3 ccm Soda; Index bei 23,7.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 2,5 + 13,3 = 28,3$; $V_2 = 23,7$; $V_1 - V_2 = 4,6 \times 0,08 = 0,368$; $23,7 - 0,4 = 23,3$. 10 ccm Harn enthielten folglich $0,233 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,109 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 49,4$; $T = 25,1^\circ$; $H_1 = 755,5$. Niveauabstand = 15,3 cm Kalilauge = 1,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $25,1^\circ = 23,7$, davon $42,2\% = 10,0$. $H_2 = 10 + 15 = 25 \text{ mm}$.

$G = \frac{49,4(755,5 - 25) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 25,1)} = 0,0546 \text{ gr N}$; für 10 ccm Harn = 0,109 gr Stickstoff.

Erst jetzt stimmen Titration und Verbrennung mit einander überein.

Analyse 45.

Hundeharn nach Fleischkost, stark sauer, an $\overset{+}{\text{U}}$ ca. 12% -ig, wird auf das 5-fache Volumen verdünnt; zur Ausfällung der Phosphate und Sulfate mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,4 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,3.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,3 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,3 ccm NO_3Ag + 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,3 ccm Soda; Index bei 24,0.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,3 ccm NO_3Ag + 23,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Soda, Präparat gelb.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,3 ccm NO_3Ag + 23,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,5 ccm Soda; Index bei 23,9.

5) Versuch und Resultat wie bei 4.

Correctur:

$$V_1 = 12,5 + 1,3 + 13,5 = 27,3; \quad V_2 = 23,9; \quad V_1 - V_2 = 3,4 \times 0,08 = 0,272; \quad 23,9 - 0,27 = 23,6.$$

Demnach waren in 10 ccm Harn enthalten = 0,236 gr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,110 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 47,0$; $T = 22,8^0$; $H_1 = 760,4$.

Niveauabstand = 16,5 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $22,8^0 = 20,6$; davon $42,2\%$ = 8,7; $H_2 = 17 + 8,7 = 25,7$.

$$G = \frac{47(760,4 - 25,7) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,8)} = 0,053 \text{ gr N}; \quad \text{für 10 ccm Harn} = 0,106 \text{ gr N}.$$

Mein College, Herr Braun, hatte die Güte von diesem Harn ebenfalls eine Analyse zu machen.

Seine Zahlen sind folgende: $V = 47,1$; $T = 22,8^0$; $H_1 = 760,4$; Niveauabstand = 20,5 cm Kalilauge = 2,0 cm Quecksilber.

Tension des Wassers bei $22,8^0 = 20,6$, davon $42,2\%$ = 8,7. $H_2 = 20 + 8,7 = 28,7$.

$$G = \frac{47,1(760,4 - 28,7) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,8)} = 0,053 \text{ gr N}.$$

Durch die Titration wurde in diesem Falle wieder $3,6\%$ Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 46.

Hundeharn nach Fleischkost, sauer reagirend, an $\overset{+}{\text{U}}$ ca. $12,2\%$ -ig, wird auf das 5-fache Volum verdünnt und zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,2 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,0 ccm NO_3Ag + 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,9 ccm Soda; Index bei 25,2.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,0 ccm NO_3Ag + 24,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,1 ccm Soda; Index bei 25,4.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,0 ccm NO_3Ag + 25,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,3 ccm Soda; Index bei 25,4.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 1,0 + 14,3 = 27,8$; $V_2 = 25,4 - 2,4 \times 0,08 = 0,192$; $25,4 - 0,2 = 25,2$.

10 ccm Harn enthielten also $0,252 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,118 \text{ gr}$ Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn, $V = 51,5$; $T = 22,1^0$; $H_1 = 757,6$. Niveauabstand = 17,2 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $22,1^0 = 19,8$, davon $42,2^0/10 = 8,4$; $H_2 = 17 + 8,4 = 25,4 \text{ mm}$.

$G = \frac{51,5(757,6 - 25,4) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,1)} = 0,58 \text{ gr N}$, für 10 ccm = 0,116 gr Stickstoff.

Die Titration hat den Stickstoffgehalt um $1,6\%$ zu gross ergeben.

Analyse 47.

Hundeharn nach Fütterung von Fleisch und Fett, an $\overset{+}{\text{U}}$ ca. $12,4^0/10$ -ig, wird auf das 5-fache Volum verdünnt; für die Titration mit $1/4$ seines Volumen Liebig'scher Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 0,7 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 0,6.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag ; Index bei 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag + 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 Soda; Index bei 25,3.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag + 25,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,3 Soda, Präparat gelb.

4) Versuch und Resultat wie bei 2.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,6 + 14,2 = 27,3$; $V_2 = 25,3$; $V_1 - V_2 = 2,0 \times 0,08 = 0,16$; $25,3 - 0,2 = 25,1$.

10 ccm Harn enthalten demnach $0,251 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,117 \text{ gr N}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 50,7$; $T = 21,5^0$; $H_1 = 755,3$. Niveauabstand = 17,8 cm Kalilauge = 1,8 cm Hg.

Tension des Wassers bei $21,5^0 = 19,1$, davon $42,2^0_0 = 8,0$. $H_2 = 18 + 8 = 26 \text{ mm}$.

$$G = \frac{50,7(755,3 - 26) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 21,5)} = 0,057 \text{ gr N; für 10 ccm} = 0,014 \text{ gr}$$

Stickstoff.

Die Titration hat $2,7^0_0$ Stickstoff zu viel geliefert.

Analyse 48.

Hundeharn nach Darreichung von Fleisch und Fett stark sauer, an $\overset{+}{\text{U}}$ ca. 14^0_0 -ig, wird auf das 6-fache Volumen verdünnt. Phosphate und Sulfate mit $\frac{1}{4}$ Volum Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 0,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt; + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 0,6,

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag ; Index bei 22,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag + 22,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 12,5 ccm Soda; Index bei 22,5 stark.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,6 ccm NO_3Ag + 22,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 12,55 Soda; Index bei 22,4.

Bei Zusatz von 22,2 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ wird das Präparat gelb.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 0,6 + 12,5 = 25,6; V_2 = 22,4; V_1 - V_2 = 3,2 \times 0,08 = 0,26; 22,4 - 0,3 = 22,1.$$

$$\text{Es enthielten demnach 10 ccm Harn} = 0,221 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,103 \text{ gr N.}$$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 44,5$; $T = 22,0^\circ$; $H_1 = 757,1$.
Niveauabstand = 17 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $22,0^\circ = 19,66$, davon $42,2\%$ = 8,3. $H_2 = 17 + 8,3 = 25,3$ mm.

$$G = \frac{44,5(757,1 - 25,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,0)} = 0,050 \text{ gr N; in 10 ccm Harn also } 0,100 \text{ gr Stickstoff.}$$

Titration und Stickstoffbestimmung differiren um $2,9\%$.

Analyse 49.

Hundeharn nach Fütterung von Fleisch und Fett stark sauer, an $\overset{+}{U}$ ca. $12,5\%$ -ig, wird auf das 5-fache Volum verdünnt; zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 0,5 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 0,4.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag + 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 Soda; Index bei 25,7.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag + 25,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,4 ccm Soda; Index bei 25,9.

4) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 0,4 ccm NO_3Ag + 25,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,5 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 25,9.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,4 + 14,5 = 27,4$; $V_2 = 25,9$; $V_1 - V_2 = 1,5 \times 0,08 = 0,12$; $25,9 - 0,1 = 25,8$.

10 ccm Harn sollen demnach enthalten $0,258 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,120 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 53,3$; $T = 21,8^0$; $H_1 = 752,7$. Niveauabstand = 16,9 cm Kalilauge = 1,7 cm Hg.

Tension des Wassers bei $21,8^0 = 19,4$, davon $42,2^0_0 = 8,1$. $H_2 = 8,1 + 17 = 25,1$.

$$G = \frac{53,3(752,7 - 25,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 21,8)} = 0,0595 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,119 \text{ gr Stickstoff.}$$

2. Bestimmung (Braun). $V = 51,5$; $T = 21,6^0$; $H_1 = 761,3$. Niveauabstand = 15,9 cm Kalilauge = 1,6 cm Hg.

Tension des Wassers bei $21,6^0 = 19,2$ davon, $42,2^0_0 = 8,1$. $H_2 = 16 + 8,1 = 24,1 \text{ mm}$.

$$G = \frac{51,5(761,3 - 24,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 21,6)} = 0,0582 \text{ gr N.}$$

Die Differenz zwischen Titration und Verbrennung liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Analyse 50.

Hundeharn nach Füttern von Fleisch und Fett, an $\overset{+}{U}$ ca. 11^0_0 -ig, reagirt stark sauer und wird auf das 5fache Volumen verdünnt. Zur Titration wird er mit $\frac{1}{4}$ seines Vol. Barytmischung versetzt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,8.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 1,8 cc NO_3Ag ; Index bei 22,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 1,8 ccm NO_3Ag + 22,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 12,5 ccm Soda; Index bei 22,8.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 1,8 ccm NO_3Ag + 22,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,0 ccm Soda; Index bei 23,1.

4) Versuch 3 wiederholt mit gleichem Resultat.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 1,8 + 13,0 = 27,3; V_2 = 23,1; V_1 - V_2 = 4,2 \times 0,08 = 0,336; \\ 23,1 - 0,3 = 22,8.$$

10 ccm Harn sollen demnach enthalten 0,228 gr $\overset{+}{U} = 0,107$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 46,0$; $T = 19,5^0$; $H_1 = 754,1$. Niveauabstand = 19,2 cm Kalilauge = 1,9 cm Hg.

Tension des Wassers bei $19,5^0 = 16,86$, davon $42,2\% = 7,1$. $H_2 = 19 + 7,1 = 26,1$.

$$G = \frac{46(754,1 - 26,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 19,5)} = 0,052 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = \\ 0,104 \text{ gr Stickstoff.}$$

Titration und Stickstoffbestimmung differiren um $2,7\%$.

Analyse 51.

Hundeharn am 2. Hungertag, stark sauer, an $\overset{+}{U}$ ca. 10% -ig, wird auf das $4\frac{1}{2}$ fache Volumen verdünnt; Phosphate und Sulfate zur Titration mit $\frac{1}{4}$ des Harnvolumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 1,5 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 1,4.

II. Harnstoff.

1) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 1,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 22,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 1,4 ccm NO_3Ag + 22,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 12,8 ccm Sodalösung; Index bei 23,2.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 1,4 ccm NO_3Ag + 22,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Soda; Index bei 23,2.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 1,4 + 13,1 = 27,0; V_2 = 23,2; V_1 - V_2 = 3,8 \times 0,08 = \\ 0,304; 23,2 - 0,3 = 22,9.$$

10 ccm Harn sollen also enthalten 0,229 gr $\overset{+}{U} = 0,107$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 45,5$; $T = 19,5^{\circ}$; $H_1 = 750,6$.
Niveauabstand = 19,6 ccm Kalilauge = 20 ccm Hg.

Tension des Wassers bei $19,5^{\circ} = 16,86$, davon $42,2\% = 7,1$. $H_2 = 20 + 7,1 = 27,1$.

$$G = \frac{45,5(750,6 - 27,1) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 19,5)} = 0,051 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,102 \text{ gr Stickstoff.}$$

In diesem Falle hat die Titration einen um $4,5\%$ zu grossen Stickstoffgehalt ergeben.

Analyse 52.

Hundeharn am 3. Hungertag, sauer, an $\bar{U}$ ca. 9% -ig, wird auf das $4\frac{1}{2}$ -fache Volum verdünnt; zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 0,4 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 0,4.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 0,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 15,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 0,4 ccm NO_3Ag + 15,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,5 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 15,4.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 0,4 ccm NO_3Ag + 15,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 8,6 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 15,4.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 0,4 + 8,6 = 21,5$; $V_2 = 15,4$; $V_1 - V_2 = 6,1 \times 0,08 = 0,488$
 $15,4 - 0,5 = 14,9$.

10 ccm Harn sollen demnach enthalten $0,149 \text{ gr } \bar{U} = 0,0696 \text{ gr Stickstoff.}$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 30,0$; $T = 18,8^{\circ}$; $H_1 = 755,7$.
Niveauabstand = 25 cm Kalilauge = 2,5 cm Hg.

Tension des Wassers bei $18,8^{\circ} = 16,15$, davon $42,2\% = 6,8$. $H_2 = 25 + 6,8 = 31,8$.

$$G = \frac{30(755,7 - 31,8) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 78,8)} = 0,0336; \text{ für 10 ccm Harn} = 0,0672 \text{ gr}$$

Stickstoff.

Die Titration hat in diesem Falle einen um 3,3% zu hohen Werth ergeben.

Analyse 53.

Hundeharn, an $\bar{U}$ ca. 5,2%-ig, schwach sauer, nach gemischter Kost; er wird auf das doppelte Volum verdünnt; zur Titration Phosphate Sulfate mit $\frac{1}{4}$ des Harnvolums Barytwasser ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 6,0 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 5,7.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,7 ccm NO_3Ag ; Index bei 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,7 ccm NO_3Ag + 25,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 ccm Soda; Index bei 25,2 Präparat leicht gelb.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,7 ccm NO_3Ag + 24,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,0 ccm Soda; Index bei 25,2.

4) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,7 ccm NO_3Ag + 24,9 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,2 ccm Soda; Index bei 25,2.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 5,7 + 14,2 = 32,4; \quad V_2 = 25,2; \quad V_1 - V_2 = 7,2 \times 0,08 = 0,576; \\ 25,2 - 0,6 = 24,6.$$

Hiernach enthalten 10 ccm Harn = 0,246 gr Harnstoff = 0,115 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 48,4$; $T = 24,9^\circ$, $H_1 = 757,1$.
Niveauabstand = 18,5 cm Kalilauge = 1,9 cm Hg.

Tension des Wassers bei $24,9^\circ = 23,4$, davon $42,2\% = 9,8$. $H_2 = 19 + 9,8 = 28,8$ mm.

$$G = \frac{48,4(757,1 - 28,8) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 24,9)} = 0,0534 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} =$$

0,107 gr Stickstoff.

Die Titration hat also hier wieder einen um 6,90% zu hohen Stickstoffgehalt ergeben.

Analyse 54.

Hundeharn nach gemischter Kost sauer reagierend, an $\bar{U}$ ca. 5,80%-ig, wird auf das doppelte Volum verdünnt, zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 5,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 5,4.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,0.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,4 ccm NO_3Ag + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Soda; Index bei 24,6.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 5,4 ccm NO_3Ag + 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,9 ccm Soda; Index bei 24,8.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 5,4 + 13,9 = 31,8$; $V_2 = 24,8$; $V_1 - V_2 = 7,0 \times 0,08 = 0,56$; $24,8 - 0,6 = 24,2$. 10 ccm Harn sollen also enthalten $= 0,242$ gr Harnstoff $= 0,113$ gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 47,5$; $T = 24,2^0$. $H_1 = 758,0$. Niveauabstand $= 18,9$ cm Kalilauge $= 1,9$ cm Hg.

Tension des Wassers bei $24,2^0 = 22,45$, davon $42,2^0_0 = 9,5$. $H_2 = 9,5 + 19 = 28,5$ mm.

$G = \frac{47,5(758 - 28,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 24,2)} = 0,0526$ gr N; für 10 ccm Harn $= 0,105$ gr Stickstoff.

Durch Titration wurde der Gehalt des Harnes an Stickstoff um 7,0% zu hoch gefunden.

Analyse 55.

Hundeharn nach gemischter Kost, sauer reagierend, ca. 6%-ig, auf das dreifache Volum verdünnt und mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

- 1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 8,2 ccm NO_3Ag .
- 2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 7,8.

II. Harnstoff.

- 1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,8 ccm NO_3Ag ; Index bei 18,5.
- 2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,8 ccm NO_3Ag + 18,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 10,5 ccm Soda; Index bei 19,3.
- 3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,8 ccm NO_3Ag + 19,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 10,8 ccm Soda; Index bei 19,3.
- 4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 7,8 + 10,8 = 31,1$; $V_2 = 19,3$; $V_1 - V_2 = 1,8 \times 0,08 = 0,944$; $19,3 - 0,9 = 18,4$. 10 ccm Harn sollen demnach enthalten = 0,184 gr Harnstoff = 0,086 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 35,5$; $T = 23,7^0$; $H_1 = 759$. Niveauabstand = 23,3 cm Kalilauge = 2,3 cm Hg.

Tension des Wassers bei $23,7^0 = 21,79$, davon $42,2\%$ = 9,2. $H_2 = 23 + 9,2 = 32,2$ mm.

$$G = \frac{35,5(759 - 32,2) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 23,7)} = 0,039 \text{ gr N; in 10 ccm} = 0,078 \text{ gr}$$
Stickstoff.

In diesem Falle wurde der Stickstoffgehalt des Harnes durch die Titration um 9,2% zu hoch gefunden.

Analyse 56.

Hundeharn nach gemischter Kost, ca. 5,6%-ig, reagirt sauer und wird auf das $2\frac{1}{2}$ -fache Volumen verdünnt; zur Titration die Phosphate und Sulfate mit $\frac{1}{4}$ des Harnvolums Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

- 1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 11,0 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 10,9.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10,9 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,5.

2) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt, + 10,9 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Soda; Index bei 23,6.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung, + 10,9 ccm NO_3Ag , + 23,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,28 ccm Soda; Index bei 23,6.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V = 12,5 + 10,9 + 13,3 = 36,7$; $V_2 = 23,6$; $V_1 - V_2 = 13,1 \times 0,08 = 1,048$; $23,6 - 1,0 = 22,6$. In 10 ccm Harn sollen also enthalten sein 0,226 gr Harnstoff = 0,106 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 42,8$; $T = 22,3^0$; $H_1 = 755,2$. Niveauabstand = 21 cm Kalilauge = 2,1 cm Hg.

Tension des Wassers bei $22,3^0 = 20,02$, davon $42,2^0/10 = 8,5$. $H_2 = 21 + 8,5 = 29,5$ mm.

$$G = \frac{42,8(755,2 - 29,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 22,3)} = 0,0475 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,095 \text{ gr Stickstoff.}$$

Folglich ist durch die Titration der Stickstoffgehalt des Harnes um $10,3^0/10$ zu gross gefunden worden.

Analyse 57.

Bisher war der Hund mit gemischter Kost gefüttert worden und musste nun hungern. Leider gelang es erst am dritten Hungertage die genügende Menge Harn zu erhalten. Derselbe war ca. $8^0/10$ -ig, reagirte stark sauer und hatte eine tiefbraune Farbe; er wurde auf das $3\frac{1}{2}$ -fache Volum verdünnt und dann mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 3,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 3,7.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 3,7 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 3,7 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm Soda; Index bei 23,6.

3) 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 3,7 ccm NO_3Ag + 23,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,28 ccm Soda; Index bei 23,6.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 3,7 + 13,3 = 29,5$; $V_2 = 23,6$; $V_1 - V_2 = 5,9 \times 0,08 = 0,472$; $23,6 - 0,5 = 23,1$.

Der Harn soll also enthalten in 10 ccm = 0,231 gr Harnstoff = 0,108 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 44,2$; $T = 21,7^0$; $H_1 = 755,8$. Niveauabstand = 19,99 cm Kalilauge = 20 cm Hg.

Tension des Wassers bei $21,7^0 = 19,3$, davon $42,2^0/10 = 8,1$. $H_2 = 8,0 + 20 = 28,0$ mm.

$$G = \frac{44,2(755,8 - 28) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 21,7)} = 0,049 \text{ gr N; in 10 ccm Harn} = 0,098 \text{ gr}$$

Stickstoff

Durch die Titration wurde der Stickstoffgehalt des Harnes um $9,2^0/10$ zu gross gefunden.

Analyse 58.

Hundeharn am 6. Hungertag ca. $8^0/10$ -ig, reagirt stark sauer und wird, auf das $3\frac{1}{2}$ -fache Volumen verdünnt und dann zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 2,3 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 2,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 2,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 2,0 ccm NO_3Ag + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Soda; Index bei 25,0.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 2,0 ccm NO_3Ag + 24,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,1 ccm Soda; Index bei 25,0.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$V_1 = 12,5 + 2,0 + 14,1 = 28,6$; $V_2 = 25,0$; $V_1 - V_2 = 3,6 \times 0,08 = 0,288$; $25,0 - 0,3 = 24,7$.

Mithin sollen 10 ccm Harn enthalten 0,247 gr Harnstoff = 0,115 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 48,0$; $T = 20,0^\circ$; $H_1 = 760$. Niveauabstand = 18,9 cm Kalilauge = 1,9 cm Hg.

Tension des Wassers bei $20^\circ = 17,39$, davon $42,2\% = 7,3$. $H_2 = 19 + 7,3 = 26,3$ mm.

$$G = \frac{48(760 - 26,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 20)} = 0,0543 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,1086 \text{ gr}$$
 Stickstoff,

Durch die Titration wurde hier nur noch $5,2\%$ Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 59.

Der Hund wurde nur mit Fleisch und reinem Amylum gefüttert; der Harn reagirte schwach alkalisch, war ca. 4% -ig und wurde mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt. Phosphate und Sulfate wieder mit $\frac{1}{4}$ des Harnvolumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 10,5 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 10,9.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt + 10,9 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10,9 ccm NO_3Ag + 23,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,1 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 23,9.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10,9 ccm NO_3Ag + 23,7 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,5 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 24,0.

4) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10,9 ccm NO_3Ag + 23,8 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 24,0.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 10,9 + 13,5 = 36,9; V_2 = 24,0; V_1 - V_2 = 12,9 \times 0,08 = 1,032; 24,0 - 1,0 = 23,0.$$

10 ccm Harn sollen also enthalten $0,23 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,107 \text{ gr Stickstoff.}$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 44,0$; $T = 19,3^0$; $H_1 = 753,1$.
Niveauabstand = 19,98 cm Kalilauge = 2,0 cm Hg.

Tension des Wassers bei $19,3^0 = 16,66$, davon $42,2\% = 7,0$. $H_2 = 7,0 + 20 = 27,0 \text{ mm.}$

$$G = \frac{44(753,1 - 27) \cdot 0,0012566}{760(10 + ,003665 \cdot 19,3)} = 0,0493 \text{ gr N; für 10 ccm Harn} = 0,0986 \text{ gr Stickstoff.}$$

Die Titration ergab also hier ein Plus von $7,4\%$ Stickstoff.

Analyse 60.

Hundeharn nach Füttern von Fleisch und Amylum, reagirt sauer, ist ca. 7% -ig, und wird auf das 3-fache Volumen verdünnt; zur Titration mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Barytmischung versetzt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 4,5 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 4,4.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 4,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 2,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 4,4 ccm NO_3Ag + 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,9 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 25,1.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 4,4 ccm NO_3Ag + 25,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 14,3 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 25,4.

4) Versuch und Resultat wie bei 3.

Correctur.

$$V_1 = 12,5 + 4,4 + 14,1 = 31,0; V_2 = 25,4; V_1 - V_2 = 5,6 \times 0,08 = 0,448; 25,4 - 0,5 = 24,9.$$

10 ccm Harn sollen also enthalten $= 0,249 \text{ gr } \overset{+}{U} = 0,116 \text{ gr Stickstoff.}$

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 48,3$; $T = 20,1^0$; $H_1 = 753,4$.
Niveauabstand = 18,2 cm Kalilauge = 1,8 cm Hg.

Tension des Wassers bei $20,1^0 = 17,5$, davon $42,2^0/0 = 7,3$. $H_2 = 18 + 7,3 = 25,3$ mm.

$$G = \frac{48,3(753,4 - 25,3) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 20,1)} = 0,054 \text{ gr N; für 10 ccm Harn}$$

= 0,108 gr Stickstoff.

Durch die Titration wurde hier $6,9^0/0$ Stickstoff mehr als durch die direkte Stickstoffbestimmung gefunden.

Analyse 61.

Hundeharn, nach Füttern von Fleisch und Amylum, reagirt sauer ca. $7^0/0$ -ig, wird auf das 3 fache Volumen verdünnt. Phosphate und Sulfate mit $1/4$ seines Volumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.**I. Chloride.**

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 8,2 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen NO_3H ; Index bei 8,0.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 8,0 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 8,0 ccm NO_3Ag + 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,3 ccm CO_3Na_2 ; Index bei 24,0.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 8,0 ccm NO_3Ag + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 Soda; Index bei 24,4.

4) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 8,0 ccm NO_3Ag + 24,1 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,7 CO_3Na_2 ; Index bei 24,4.

Correctur:

$V_1 = 12,5 + 8,0 + 13,7 = 34,2$; $V_2 = 24,4$; $V_1 - V_2 = 9,8 \times 0,08 = 0,784$;
 $24,4 - 0,8 = 23,6$.

10 ccm Harn sollen folglich enthalten = $0,236 \text{ gr } \overset{+}{\text{U}} = 0,110 \text{ gr Stickstoff}$.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 45,6$; $T = 20,3^0$; $H_1 = 752$.
Niveauabstand = 19,7 ctm Kalilauge = 2,0 cm Hg.

Tension des Wassers bei $20,3^{\circ} = 17,72$, davon $42,2\% = 7,5$, $H_2 = 20 + 7,5 = 27,5$.

$G = \frac{45,6(752 - 27,5) \cdot 0,0012566}{760(1 + 0,003665 \cdot 20,3)} = 0,051 \text{ gr N, in 10 ccm Harn} = 0,102 \text{ gr Stickstoff.}$

Durch die Titration wurde in diesem Falle $7,2\%$ Stickstoff zu viel gefunden.

Analyse 62.

Hundeharn nach Fütterung von Fleisch und Amylum an $\bar{U}$ ca. 6% -tig, reagirt sauer und wird auf das $2\frac{1}{2}$ -fache Volumen verdünnt. Phosphate und Sulphate mit $\frac{1}{4}$ des Harn-Volumens Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 7,8 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen Salpetersäure; Index bei 7,5.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,5 ccm NO_3Ag ; Index bei 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,5 ccm NO_3Ag + 23,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,4 ccm Soda; Index bei 23,7.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,5 ccm NO_3Ag + 23,6 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,4 ccm Soda, Praeparat gelb.

4) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 7,5 ccm NO_3Ag + 23,4 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,3 ccm Soda; Index bei 23,7.

Correctur:

$V_1 = 12,5 + 7,5 + 13,3 = 33,3$; $V_2 = 23,7$; $V_1 - V_2 = 9,6 \times 0,08 = 0,768$; $23,7 - 0,8 = 22,9$.

10 ccm sollen demnach enthalten 0,229 gr Harnstoff = 0,107 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 44,6$; $T = 19,8^{\circ}$; $H_1 = 743$. Ni-veauabstand = 20 cm Kalilauge = 20 cm Hg.

Tension des Wassers bei $19,8^{\circ} = 17,18$; davon $42,2\% = 7,2$; $H_2 = 20 + 7,2 = 29,2$.

$G = \frac{44,6(743-27,2) \cdot 0,0012566}{760(1+0,003665 \cdot 19,8)} = 0,049 \text{ gr N, für 10 ccm Harn} = 0,098 \text{ gr Stickstoff.}$

Die Titration hat also hier ein Plus von 8,3% an Stickstoff ergeben.

Analyse 63.

Hundeharn nach Fütterung von Fleisch und Amylum, reagirt sauer, an $\frac{+}{U}$ ca. 5,2 procentig, wird auf das doppelte Volum verdünnt. Phosphate und Sulfate mit $\frac{1}{4}$ Volum Barytmischung ausgefällt.

A. Titration.

I. Chloride.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung + CrO_4K_2 ; Index bei 12,7 ccm NO_3Ag .

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 10 Tropfen Salpetersäure; Index bei 12,4.

II. Harnstoff.

1) Tastversuch. 12,5 ccm Harnbarytmischung, neutralisirt, + 12,4 ccm NO_3Ag ; Index bei 24,0.

2) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 12,4 ccm NO_3Ag + 24,0 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,6 ccm Soda; Index bei 24,5.

3) 12,5 ccm neutralisirte Harnbarytmischung + 12,4 ccm NO_3Ag + 24,3 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ + 13,8 ccm Soda; Index bei 24,6.

Bei Zusatz von 24,5 ccm $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ wird das Praeparat beim Neutralisiren gelb.

Correctur:

$V_1 = 12,5 + 12,4 + 13,8 = 38,7$; $V_2 = 24,6$; $V_1 - V_2 = 14,1 \times 0,08 = 1,128$; $24,6 - 1,1 = 23,5$.

Es sollen demnach 10 ccm Harn enthalten 0,235 gr Harnstoff = 0,110 gr Stickstoff.

B. Stickstoffbestimmung.

Nach Dumas mit 5 ccm Harn. $V = 45,0$; $T = 18,5^0$; $H_1 = 751,7$. Niveauabstand = 19,8 ccm Kalilauge = 2,0 ccm Hg.

Tension des Wassers bei $18,5^0 = 15,35$, davon $42,2^0/10 = 6,5$; $H_2 = 6,5 + 20 = 26,5$.

$G = \frac{45(751,7-26,5) \cdot 0,0012566}{760(1+0,003665 \cdot 18,5)} = 0,0505 \text{ gr N, für 10 ccm Harn} = 0,101 \text{ gr Stickstoff.}$

Durch die Titration wurden in dieser Analyse 8,1% Stickstoff zu viel gefunden.

Uebersichtstabelle.

No. der Ana- lyse.	Art des Harnes.	Stickstoff- gehalt nach der Titration berechnet in gr.	Stickstoffgehalt nach		Differenz zwischen Ti- tration und Stickstoff- bestimmung in %.	Angaben über Nahrung.
			Dumas.	Will-Varren- trapp.		
1	Mensch	0,119	0,108	—	9,1	Gemischte Kost.
2	"	0,137	0,126	0,126	8,0	
3	"	0,1335	0,131	0,129	2,2	
4	"	0,065	0,060	0,0616	8,0	
5	"	0,115	0,105	0,104	8,7	
6	"	0,103	0,094	0,094	8,7	
7	"	0,104	0,096	0,095	7,7	
8	"	0,152	0,141	0,140	7,2	
9	"	0,114	0,104	0,105	8,7	
10	"	0,1075	0,097	0,097	9,6	
11	"	0,100	0,090	0,088	10,0	
12	"	0,145	0,133	0,132	8,4	
13	"	0,145	0,134	0,134	7,9	
14	"	0,119	0,106	0,105	10,9	
15	"	0,083	0,077	0,075	7,2	
16	"	0,140	0,129	0,128	7,8	
17	künstl. Harn	0,154	0,153	—	0,6	
18	"	0,117	0,116	—	0,8	Fleischnahrung nach vorhergegan- gener gemischter Kost.
19	"	0,1135	0,1134	—	0,0	
20	"	0,111	0,110	—	0,8	
21	Hund	0,083	0,085(?)	—	2,3	
22	"	0,085	0,081	—	4,6	
23	"	0,103	0,099	—	3,9	
24	"	0,112	0,108	—	3,5	
25	"	0,111	0,106	—	4,5	
26	"	0,117	0,1146	—	2,0	
27	"	0,116	0,114	—	1,7	
28	"	0,109	0,1065	—	2,7	Rein vegetab. Kost.
29	"	0,122	0,1214	—	0,5	
30	"	0,127	0,122	—	4,0	
31	"	0,068	0,067	—	1,2	
32	"	0,067	0,061	—	9,1	"
33	"	0,126	0,117	—	7,9	Gemischte Kost.
34	"	0,088	0,078	—	11,3	Vegetabilien.
35	"	0,121	0,111	—	9,1	Gemischte Kost.
36	"	0,129	0,121	—	6,2	
37	"	0,109	0,1035	—	5,0	
38	"	0,118	0,109	—	7,6	
39	"	0,123	0,112	—	9,0	
40	"	0,126	0,112	—	11,1	

No. der Ana- lyse.	Art des Harnes.	Stickstoff- gehalt nach der Titration berechnet in gr.	Stickstoffgehalt nach		Differenz zwischen Ti- tration und Stickstoff- bestimmung in %.	Angaben über Nahrung.
			Dumas.	Will-Varren- trapp.		
41	Hund	0,105	0,099	—	5,7	} Fleischkost, direkt anschliessend an die gemischte Kost.
42	"	0,113	0,1064	—	5,6	
43	"	0,116	0,112	—	3,4	
44	"	0,109	0,109	—	—	} Fleischkost.
45	"	0,110	0,106	—	3,6	
46	"	0,118	0,116	—	1,6	
47	"	0,117	0,114	—	2,5	} Fleisch und Fett.
48	"	0,103	0,100	—	2,9	
49	"	0,120	0,119	—	0,8	
50	"	0,107	0,104	—	2,7	} Hunger.
51	"	0,107	0,102	—	4,5	
52	"	0,0696	0,0672	—	3,3	} Gemischte Kost.
53	"	0,115	0,107	—	6,9	
54	"	0,113	0,105	—	7,0	
55	"	0,086	0,078	—	9,2	} Hunger.
56	"	0,106	0,095	—	10,3	
57	"	0,108	0,098	—	9,2	} "
58	"	0,115	0,1086	—	5,2	
59	"	0,107	0,0986	—	7,4	} Fleisch u. Amylum, nach vorheriger mehrtägiger Fleischkost.
60	"	0,116	0,108	—	6,9	
61	"	0,110	0,102	—	7,2	
62	"	0,107	0,098	—	8,4	
63	"	0,110	0,104	—	8,2	

Werfen wir einen Blick auf die vorstehende Tabelle, so fällt uns gleich bei der Versuchsreihe mit Menschenharn auf, dass durch die Titration immer zu viel Stickstoff gefunden wurde, und es handelt sich um beträchtliche Mengen. In einem Falle z. B. ergab die Titration auf 100 mgr titriten Stickstoffes ein Plus von 10 mgr N = 21 mgr $\bar{U}$. Mit anderen Worten: 2,1 cem Quecksilberlösung mehr als die dem Stickstoff entsprechende Menge mussten zugesetzt werden, um den Index zu erhalten.

Nachdem wir diese bedeutenden und constant nach einer Seite neigenden Fehler der Titration beim Menschenharn gefunden hatten, trat an uns die Aufgabe heran, Hundeharn nach reiner Fleischkost, der also nur wenig andere stickstoffhaltige Körper ausser dem Harnstoff enthält, zu untersuchen. Wir constatirten jetzt, dass die Titration zuweilen mit der Verbrennung überein-

stimmende Resultate, zuweilen aber auch etwas höhere Werthe lieferte, die nicht mehr im Bereiche der Fehlergrenzen beider Methoden lagen. Dieses Resultat kann uns nicht überraschen, wenn wir bedenken, dass der Hund auch bei reiner Fleischnahrung immer Glycogen und andere Kohlehydrate etc. erhält, und dass im Hundeharn die Kynurensäure in wechselnden Mengen enthalten ist.

Jene annähernde resp. völlige Uebereinstimmung zwischen Titration und direkter Stickstoffbestimmung trat aber nur dann ein, wenn das Fleisch schon längere Zeit gefüttert worden war, während bei direktem Anschluss der Fleischkost an die gemischte noch mehrere Tage hindurch die Titration bedeutend höhere Werthe als die Verbrennung lieferte. Nur in einer einzigen Analyse wurde in dieser Versuchsreihe bei Fleischnahrung durch die Titrimethode zu wenig Stickstoff gefunden, und dürfte dieses Resultat wohl auf einem Beobachtungsfehler beruhen.

Die Vermuthung lag natürlich nahe, bei dem Hunde gereichter gemischter Kost wieder höhere Differenzen als bei der vorigen Versuchsreihe und gleich grosse wie beim Menschenharn aufzufinden. Wir untersuchten auch, ob die Fehler der Titrimethode ihren höchsten Werth erreichen würden bei rein vegetabilischer Nahrung. Die Resultate waren jedoch wenig befriedigend. Der Hund schied einen stark alkalischen, sich rasch zersetzenden Harn aus, der von Tag zu Tag ärmer an Harnstoff wurde, so dass zuletzt die Beobachtungsfehler einen zu grossen Einfluss auf die erhaltenen Zahlen haben mussten. Wir gingen daher zur gemischten Nahrung über, und nun lieferte die Titration wieder so grosse Fehlerwerthe wie beim Menschenharn. Die Einwirkung der gemischten Kost auf die Titration bei nachfolgender Fleischnahrung haben wir oben schon erwähnt.

Ein solcher Einfluss liess sich auch erwarten, sobald der Hund von seinem eigenen Fleische zehrte. Anschliessend an die gemischte Kost hungerte der Hund und lieferte längere Zeit einen Harn, bei welchem durch die Titration beträchtlich mehr Stickstoff gefunden wurde, als durch die Verbrennung. Leider konnte während der 6 Hungertage (Vers. 57 u. 58) nur am 3. und 6. Tage die zur Untersuchung genügende Menge Harn erhalten werden; die Differenz vom 3. Tage ab war bedeutend geringer als die der ersten Tage, und man darf wohl annehmen, dass am 5.—6. Tage die Differenz ziemlich klein geworden war. Beim Hungern nach

vorhergegangener Fleischkost (Vers. 51 u. 52) verhält sich die Differenz fast wie bei Fleischkost; die im Anfange des Hungerns bemerkte grössere Differenz hängt, wie durch spätere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wird, vielleicht mit dem Verbrauch des aufgespeicherten Glykogens zusammen.

Was verursachte nun diese Differenz zwischen den Resultaten der Titration und der Verbrennung? Die Analysen 47—50 hatten gezeigt, dass man dem Fleische Fett begeben kann, ohne dass die Titration mit grösseren Fehlern behaftete Resultate gibt.

Man könnte vermuthen, dass stickstoffhaltige Körper, die aus dem Brode oder dem Gemüse stammen, entweder unzerlegt oder wenigstens nicht als Harnstoff in dem Harne ausgeschieden und durch Quecksilberlösung ebenfalls gefällt werden.

Möglich war aber auch, dass die Kohlehydrate die Natur der amidartigen Spaltungsproducte beeinflussen u. dergl. mehr. Der Hund wurde desshalb mit Fleisch und reiner Stärke gefüttert und sofort trat wieder die Differenz in den Analysen auf, fast in derselben Grösse wie beim Menschenharn. Damit war bewiesen, dass es vorzugsweise die Kohlehydrate sind, die jenen Fehler bei der Titrationsmethode hervorrufen.

Ob andere Körper aus dem Brod und Gemüse den Fehler noch vergrössern helfen, muss dahin gestellt bleiben.

Ein tieferer Einblick in diese complicirten Verhältnisse und das Auffinden jener Körper ist nur durch eine eingehende und zeitraubende Untersuchung möglich, die noch anzustellen bleibt.

Von dem Gesichtspunkte aus, dass die Kohlehydrate die Zersetzungsproducte des Organismus ändern, können wir auch die Thatsache erklären, dass am 2. Hungertage nach vorausgegangener Fleischnahrung die Titration zu viel Stickstoff ergeben hatte. Der Hund hatte bei der reinen Fleischnahrung in seiner Leber Glycogen aufgespeichert, und dieses wurde beim Hungern in verhältnissmässig grosser Menge wieder in den Stoffwechsel übergeführt.

Welche Resultate die Titrationsmethode bei pathologischen Harnen liefert, kann ich nicht angeben; doch glaube ich auf Grund von einigen Analysen, die nicht oben mitgetheilt sind, annehmen zu müssen, dass auch hier die Titration ungenaue Werthe ergibt.

Vergleichen wir noch die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen mit den Resultaten der übrigen Analytiker, so tritt uns

besonders bei der Versuchsreihe mit dem Menschenharn ein Unterschied entgegen: Immer wurde bei unseren Analysen durch die Titrimethode zu viel Stickstoff gefunden, während die früheren Analytiker meistens zu wenig, in vielen Fällen aber auch zu viel Stickstoff erhalten haben. Zur Erklärung dieser unregelmässigen Ergebnisse muss darauf hingewiesen werden, dass alle diese früheren Resultate erhalten waren, bevor Pflüger auf die mannigfachen Fehlerquellen und Cautelen bei der Titration aufmerksam gemacht hatte.

In welcher Weise diese Analytiker den Harnstoff titrirt haben, lässt sich aus ihren Arbeiten nicht ersehen. Nur von Voit wissen wir, dass er weder bei der Stellung des Titors, noch bei der Titrirung im Harne neutralisirt hat. Gegen diese Voit'sche Methode ist aber einzuwenden, dass er Quecksilberlösungen von wechselndem Säuregehalte und Concentration verwendet und zu einer Zeit titrirt, wo man die nothwendigen Cautelen der Titration noch nicht kannte. Ueber Titration des Harnstoffs in saurer Lösung findet sich Genaueres in der folgenden Arbeit von Braun¹⁾.

Ob die übrigen Analytiker gleichfalls nicht neutralisirt, oder nach der alternirenden Methode titrirt haben, oder ob sie vielleicht gar den Titer mit Neutralisation gestellt und bei der Titrirung im Harne nicht mehr neutralisirt haben, das muss dahin gestellt bleiben. Sicher ist aber durch Pflüger erwiesen, dass das Verfahren der alternirenden Neutralisation leicht zu niedrige Werthe liefert.

Bei den Versuchsreihen mit Hundeharn wurde, wenn das Resultat zwischen der Titrimethode und der Verbrennung nicht übereinstimmte, immer mehr Stickstoff durch die Titration als durch die direkte Bestimmung erhalten, während Voit und Gruber, unter deren Analysen auch einige übereinstimmende vorkommen, bald mehr, bald weniger Stickstoff durch die Titration fanden. Dieses Plus oder Minus fällt häufig nicht mehr in die Fehlergrenze. Durch die Analysen des künstlichen Harnes ist nochmals erwiesen worden, dass das Pflüger'sche Verfahren der Titration bei reinen Harnstofflösungen genaue Werthe liefert und demnach das principiell richtige Verfahren ist.

1) Ueber die Fehlerquellen bei Titration des Harnstoffes mit Mercurinitrat, in diesem Archiv S. 277 ff.

Durch unsere übrigen Versuche ist gezeigt, dass bei wissenschaftlichen Untersuchungen die Bestimmung des Stickstoffes im Harne durch die Harnstofftitration niemals erlaubt ist, sobald gemischte Kost dem Versuchsobjekt gereicht wird. Selbst bei reiner Fleischnahrung event. mit Beimengung von Fett sind die durch Titration erhaltenen Resultate nicht so genau, dass sie unbedingtes Vertrauen erwecken könnten. Will man aber trotzdem bei Fleischnahrung den Stickstoff im Harne durch die Titration bestimmen, so ist es unerlässlich, dass das Fleisch schon längere Zeit gefüttert wird, bevor man den Versuch beginnt. Da die Titration in den ersten Hungertagen ebenfalls falsche, d. h. zu hohe Werthe liefert, und dies sogar nach Fleischnahrung der Fall zu sein scheint (siehe Versuch 50), so ist ihre Anwendung zur Untersuchung des Harnes von hungernden Individuen abzurathen.

Das Gesammtergebniss unserer Untersuchungen, lässt die Behauptung gerechtfertigt erscheinen, dass bei Stoffwechseluntersuchungen die Harnstofftitration nicht mehr zur Bestimmung des Stickstoffes im Harne benutzt werden darf, dass vielmehr ausschliesslich Methoden, die zur direkten Bestimmung des Stickstoffes angegeben sind, in Anwendung kommen sollen.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Pflüger für seine Unterstützung durch Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Dr. Pott sage ich für seine freundliche Hilfe meinen verbindlichsten Dank.