bildet. In einem Harn, der 0,25 mg Quecksilberchlorid in 500 ccm enthielt, war der Nachweis noch deutlich.

Bei Untersuchungen über das Verhalten der Uransalze zweibasischer Phosphorsäuren gegen Indikatoren hat Emil Starkenstein¹⁾ folgendes gefunden: Bei der Urantitation der Orthophosphate werden sowohl bei Anwendung von Cochenille als auch von Ferrocyankalium als Indikator dieselben Resultate erhalten, doch ist bei der Verwendung von Cochenille ein Überschuss an freier Essigsäure zu vermeiden, da sonst die Titration fehlerhafte Resultate ergibt. Die Urantitation der zweibasischen Glycerinphosphorsäure kann unter Verwendung von Cochenille als Indikator ausgeführt werden. Bei Verwendung von Ferrocyankalium ist die Titration jedoch unmöglich, da das unlösliche Uransalz der Ferrocyanwasserstoffsäure früher entsteht als das lösliche der Glycerinphosphorsäure, somit auch der Farbumschlag zu früh eintritt. Das beweist auch, dass die zwei durch UO_2 ersetzbaren H-Valenzen bei der Glycerinphosphorsäure einer schwächeren Säure entsprechen als bei der Orthophosphorsäure. Die Urantitation der Pyrophosphorsäure ergibt bei Verwendung von Cochenille als Indikator den berechneten Phosphorsäuregehalt, bei Verwendung von Ferrocyankalium jedoch nur die Hälfte desselben. Von den vier durch UO_2 ersetzbaren H-Valenzen entsprechen zwei an Stärke denen der Orthophosphorsäure, und diese bilden auch ein unlösliches Uransalz. Die andern zwei jedoch kommen an Stärke denen der Glycerinphosphorsäure gleich und sind daher bei Verwendung von Ferrocyankalium als Indikator nicht titrierbar. Das gleiche Verhalten zeigt die Inositphosphorsäure. Auch bei dieser ergibt die Urantitation aus den eben angeführten Gründen bei Verwendung von Ferrocyankalium den halben Wert des berechneten Phosphorsäuregehaltes. Metaphosphorsäure bildet unter Zusammentritt zweier Moleküle mit Uran ein lösliches Salz. Die Urantitation unter Verwendung von Cochenille als Indikator ergibt daher nur den halben berechneten Wert an Phosphorsäure, die Verwendung von Ferrocyankalium macht die Titration aus den gleichen Gründen wie bei der Glycerinphosphorsäure unmöglich. Nach dieser Untersuchung ist eine Trennung der verschiedenen Phosphorsäuren durch gleichzeitige Anwendung mehrerer Bestimmungsmethoden möglich²⁾. Zu berück-

1) Biochemische Zeitschrift **32**, 443.

2) E. Starkenstein, ebenda **32**, 243.

sichtigen sind bei Bestimmungen im Harn die anorganischen Phosphate und von den organischen die Inosit- und die Glycerinphosphorsäure. Die anorganischen Phosphate lassen sich von den organischen vollkommen durch die Molybdänbestimmung vor und nach der Veraschung trennen. Die Unterscheidung von Inosit- und Glycerinphosphorsäure kann dadurch erfolgen, dass man neben den beiden Bestimmungen mit Molybdänsalpetersäure noch eine Bestimmung der mit ammoniakalischer Magnesiamixtur fällbaren Phosphate vornimmt. Man erhält auf diese Weise 3 Fraktionen: I. Durch ammoniakalische Magnesiamixtur fällbar: Anorganische Phosphate + Inositphosphorsäure. II. Durch Molybdänsalpetersäure fällbar: Anorganische Phosphate. III. Nach erfolgter Veraschung durch Molybdänsalpetersäure fällbar: Gesamtphosphate. Die Differenz zwischen I und II ergibt den Inositphosphorsäurewert, die Differenz zwischen II und III abzüglich des Wertes für Inositphosphorsäure gibt den Gehalt an Glycerinphosphorsäure an.

Die **Neumann'sche Phosphorbestimmungsmethode** hat eine Verbesserung durch J. Bang¹⁾ erhalten. Anstatt das Ammoniak wegzukochen, kann man es mit Formol entfernen. Bekanntlich bildet sich aus dem Ammoniak und dem Formaldehyd Hexamethylentetramin, das indifferent ist. Durch einen Zusatz von Formol zu der mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge alkalisierten Flüssigkeit wird also das Ammoniak quantitativ entfernt, und durch Zurücktitrierung mit $\frac{n}{2}$ -Säure wird die verbrauchte Menge Kalilauge und damit die Phosphorsäure, beziehungsweise der Phosphor gefunden. Praktisch gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen: Der ausgewaschene Molybdatniederschlag wird in das ursprüngliche Becherglas übergeführt; man gibt etwas Wasser und nachher $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Dann werden 50 ccm einer Formollösung, die vorher mit 5—6 Tropfen Phenolphthalein versetzt und bis zur beginnenden Rotfärbung titriert worden ist, zugefügt. Nach einigen Augenblicken titriert man mit $\frac{n}{2}$ -Säure (Schwefel- oder Salzsäure) bis farblos und dann wieder mit der Lauge bis zur deutlichen Rotfärbung.

Arsennachweis.²⁾ G. Lockemann und M. Paucke³⁾ haben die Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd untersucht und sind dabei zu analytisch wichtigen Resultaten gelangt. Eisenhydroxyd

¹⁾ Biochemische Zeitschrift **32**, 443.

²⁾ Vergl. hierzu diese Zeitschrift **45**, 767, **46**, 209 und **47**, 728.

³⁾ Kolloid-Zeitschrift **8**, 273.