geschriebenen Glasschliffe, bei deren Benutzung das Verfahren bequem ganz scharfe Resultate erreichen lässt.

Bestimmung des Harnstoffs. Eyvind Böttker¹⁾ hat das von Mörner und Sjöqvist angegebene Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs²⁾ einer Nachprüfung an reinen und mit Ammonsalzen versetzten Harnstofflösungen, sowie an Harnen mit und ohne Zusatz von Ammonsalzen, Harnsäure oder Kreatinin, unterworfen und durchaus bewährt gefunden. Böttker empfiehlt die Verwendung kleinerer Harnmengen (2,5 cc) und eines Alkoholgemisches von 1 Theil Aether und 2 Theilen 90procentigen (statt 96 %) Alkohols. Auch findet er den Zusatz von Magnesia nur bei Harnen von hohem specifischem Gewicht nöthig.

Mörner und Sjöqvist haben gefunden, dass die von ihnen benutzte Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Pepton und anderen durch diese Säuren fällbaren Substanzen beträchtliche Mengen Harnstoff mit ausfällt. Diese Angabe erscheint geeignet, den Werth des seinerzeit von Pflüger und Bleibtreu³⁾ ausgearbeiteten Verfahrens zur Bestimmung des Harnstoffs sehr in Frage zu stellen. Versuche von G. Gumlich⁴⁾ klären nun den Sachverhalt dahin auf, dass Pflüger und Bleibtreu's Verfahren unter gewissen Voraussetzungen doch zu richtigen Ergebnissen führt. Zunächst bedarf es einer Phosphorwolframsäure, welche Harnstoff in Concentrationen unter 1 % nicht ausfällt. Von drei Gumlich vorliegenden Präparaten entsprach nur eines dieser Forderung. Ferner ist ein Ueberschuss der Phosphorwolframsäure zu vermeiden, was leicht gelingt, wenn in einer Vorprobe die Menge der zuzusetzenden Säure genau bestimmt wurde. Endlich muss der mit $\frac{1}{10}$ Volum Salzsäure und der benöthigten Menge Phosphorwolframsäure versetzte Harn 24 Stunden stehen und die Filtration durch eine doppelte Lage guten schwedischen Filterpapiers stattfinden, da sonst fein vertheiltes phosphorwolframsaures Ammoniak leicht durch's Filter geht. Unter Einhaltung dieser Maassregeln wird, wie Gumlich zeigt, Harnstoff von Phosphorwolframsäure gar nicht, Ammoniak hingegen völlig ausgefällt.

Die Bestimmung der Harnphenole auf gewichtsanalytischem Wege nach Landolt stösst auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten.⁵⁾

---

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **17**, 140.

2) Diese Zeitschrift **30**, 388.

3) Diese Zeitschrift **25**, 599.

4) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **17**, 10.

5) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 232.

Hingegen lässt sich das von Messinger und Vortmann¹⁾ angegebene Verfahren, wie A. Kossler und E. Penny²⁾ zeigen, mit Vortheil auf den Harn anwenden. Ebenso wie Phenol in alkalischer Lösung mit überschüssigem Jod Trijodphenol liefert, gibt Parakresol bei gleicher Behandlung Trijodkresol. Hat man einmal durch Destillation die Phenole von anderen Harnbestandtheilen völlig getrennt, so werden sie mit bekannten Jodmengen in die Trijodverbindungen übergeführt, und die Menge des unverbraucht gebliebenen Jods wird mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitrirt. Sechs Atome verbrauchten Jods zeigen ein Molecül Phenol, beziehungsweise Parakresol an. Ein Abfiltriren der unlöslichen Trijodverbindungen erweist sich nach Kossler und Penny als überflüssig, da dieselben weder mit dem Natriumthiosulfat, wenigstens innerhalb der zur Titration erforderlichen Zeit, reagiren, noch auch ihre rothe Farbe das Erkennen der Endreaction erschwert. Als günstigste Bedingungen für die vollständige Ueberführung des Phenols in Trijodphenol ermittelten Kessler und Penny die Gegenwart von etwas über drei Molecülen unterjodigsaurem Natron auf ein Molecül Phenol neben freiem Jod (5 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung); für Parakresol bedarf es zum gleichen Zwecke 7 Molecüle unterjodigsaures Natron auf 1 Molecül Kresol und mindestens so viel freies Jod, als 15 cc $\frac{1}{10}$ -Normallösung enthalten. Die Bestimmung gelingt nachweislich auch mit einem Gemenge beider Phenole, doch muss auf einen Einblick in das gegenseitige Mengenverhältniss beider Körper verzichtet werden.

Für die Ausführung mit Harn empfehlen Kossler und Penny auf Grund eingehender Versuche das nachstehende Vorgehen.

500 cc Harn oder mehr werden bei schwach alkalischer Reaction auf etwa 100 cc eingedampft und so von Aceton befreit; der Rückstand wird in ein Destillationskölbchen gebracht, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit circa 5% der ursprünglichen Harnmenge davon enthält, und der Destillation unterworfen. Dieser Säurezusatz reicht hin, um die Phenolätherschwefelsäuren zu zersetzen und Ammoniak zurückzuhalten. Fängt die siedende Flüssigkeit an, beim Sieden zu stossen, so wird der Rückstand mit Wasser verdünnt und die Destillation fortgesetzt. Die ersten 2—3 Destillate können gemeinsam aufgefangen und weiter verarbeitet werden, die folgenden werden zweckmässig ge-

---

¹⁾ Diese Zeitschrift **31**, 220.

²⁾ Zeitschrift f. physiolog. Chemie **17**, 117.

sondert untersucht. Um etwa in's Destillat übergegangene Ameisensäure und salpetrige Säure zu binden, werden die Destillate mit Calciumcarbonat gut durchgeschüttelt und nochmals destillirt. Die jetzt übergehende Flüssigkeit ist für die Titrirung geeignet. Der bleibende Rückstand kann zur vollständigen Gewinnung des Phenols nochmals mit Wasser destillirt werden, oder er wird mit den späteren Harndestillaten vereinigt weiter verarbeitet. Das Auffangen der Destillate in offenen Gefässen ist von keinerlei Verlust begleitet.

Behufs Titrirung werden entweder die vereinigten ersten Destillate oder ein abgemessener Theil derselben in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit nitritfreier $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge¹⁾ bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und in einem heissen Wasserbad längere Zeit belassen; dann lässt man $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zufließen und zwar 15—25 cc mehr, als man Cubikcentimeter Natron gebraucht hat, verschliesst, schüttelt und lässt erkalten. Dann wird angesäuert und das freigewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Ebenso wird bei allen folgenden Portionen des Destillats verfahren, so lange sie noch Jod in nennenswerther Menge binden.²⁾ Die Summe der von allen Destillaten gebundenen Jodmengen stellt das zur Bildung der Trijodverbindung verbrauchte Jod dar. Die Grösse des Natron- und Jodzusatzes hängt von dem Phenolgehalt ab, jedenfalls muss die Flüssigkeit vom Jod stark braun gefärbt sein. Gewöhnlich reichen für normale Harne bei den ersten Destillaten 20 cc der Zehntellauge und 40 cc Zehnteljodlösung aus.

Bei der Berechnung empfiehlt es sich, da unter den Harnphenolen das Kresol bei weitem vorwaltet, den Jodverbrauch auf dieses zu beziehen. 1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zeigt 1,567 mg Phenol oder 1,8018 mg Parakresol an.

Der von Kossler und Penny unternommene Versuch, auch das Verfahren von Koppeschaar zur Bestimmung der Harnphenole zu verwenden, blieb ohne Erfolg, da es bei Phenol nur in der Kälte, bei Parakresol nur in der Wärme Constanz der verbrauchten Brommengen erkennen liess.

---

1) Am besten aus Natrium dargestellt.

2) Die Destillate enthalten, wie Kossler und Penny nachweisen, noch Phenole, wenn Bromwasser längst schon keine Trübung mehr gibt.