Ende zugeschmolzen wird. Durch Erhitzen des weiteren, die Kupferstreifen enthaltenden Theiles der Röhre wird das Quecksilber in den capillaren Theil hinübergetrieben. Dieser Theil wird nun durch Abschmelzen von dem weiteren getrennt, so dass nur eine kolbige Anschwellung an dem geschlossenen Ende zurückbleibt und mit diesem nach oben durch den durchlöcherten Deckel eines Gefässes gesteckt, in welchem sich krystallinisches Jod befindet. Nach mehreren Stunden bilden sich in ihm die charakteristischen rothen Ringe von Quecksilberjodid. In dieser Weise gelingt der Nachweis noch bei einem Gehalt von $\frac{1}{50}$ mg Sublimat in einem Liter Harn.

Die volumetrische Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn, wie sie E. Ludwig*) eingeführt hat, lässt sich nach J. Horbaczewski**) dadurch vereinfachen, dass man das vorgängige Eindampfen des Harns vermeidet. Man lässt die gemessene Menge Harn, je nach der Concentration 3—8 cc, von dem im Schiffchen befindlichen feinkörnigen Kupferoxyd aufsaugen und bedeckt mit einer Schicht trockenen Kupferoxyds. Bei vorsichtigem Anheizen verdampft das Harnwasser während der Verbrennung und sammelt sich am Ende des Verbrennungsrohres an, welches hier eine bajonettförmige Krümmung nach abwärts besitzt, um das Zurückfliessen des Wassers zu verhindern. So lange Wasser im Schiffchen vorhanden ist, dürfen unter demselben die Flammen nicht angezündet werden.

Das Verfahren eignet sich auch für Bestimmung des Stickstoffs in Milch, Faeces und anderen thierischen Objecten. Alkalische oder nur schwach saure Flüssigkeiten sind vorher zweckmässig mit etwas Oxalsäure zu versetzen.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn mit Bromlauge. Wie E. Pflüger und F. Schenck***) gefunden haben, gibt das Knop-Hüfner'sche Verfahren, auf reine Harnstofflösungen angewandt, nur bei Verwendung concentrirter Bromlauge Werthe, welche mit einem constanten, niedrige Grenzen nicht überschreitenden Fehler behaftet sind. Die Verwendung solcher concentrirter Lauge macht aber das Verfahren sehr kostspielig. Pflüger†) hat nun an Harnstoff-

---

*) Diese Zeitschrift 20, 159.

**) Wiener medic. Jahrbücher 1886, S. 117.

***) Archiv für die ges. Physiologie von E. Pflüger, 38, 325 und 511.

†) Ebenda 38, 503.

lösungen festgestellt, dass es gelingt, auch mit verdünnter Lauge zu gleich guten Resultaten zu gelangen, wenn man den Harnstoff vorher durch concentrirte Natronlauge in kohlensaures Ammon überführt. Der Verlust an Stickstoff, den man bei Zersetzung solcher Lösungen mit Bromlauge erleidet, entspricht 3 bis 5 Procent des Gesamtharnstoffs, und ist bei Benutzung desselben Entwicklungsgefässes und derselben Bromlauge ein constanter und von der Concentration der Harnstofflösung zwischen 0,25—1,0 % unabhängiger. Wegen der Ungleichheit des im Handel anzutreffenden Natronhydrats und Broms ist es nothwendig, die Grösse des Beobachtungsfehlers stets wie für jeden neuen Apparat, so auch für jede Bromlauge zu bestimmen, weshalb es sich empfiehlt, grössere Mengen Brom und Natron auf einmal zu beziehen.

Das von Pflüger an Harnstofflösungen ausprobierte Verfahren eignet sich nach Pflüger und Bohland*) auch zur Anwendung auf den Harn. Hat man vorher den grössten Theil der neben Harnstoff im Harn vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, so ergibt es den wirklichen Harnstoffgehalt fast eben so genau, wie das von Pflüger und Bohland vor Kurzem bekannt gemachte verbesserte Verfahren nach Bunsen.**)

Bei der Ausführung einer solchen Bestimmung geschieht die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure und die Neutralisation des Filtrates in der bereits mitgetheilten Art.***) Vom Filtrat werden mit Hülfe einer Bürette 50 cc in ein 100 cc fassendes Messkölbchen gebracht und mit starker Natronlauge, erhalten durch Lösen von 1 Kilo Natronhydrat (alkoh. dep.) in 1,5 Liter Wasser, bis zur Marke aufgefüllt. Hat sich die Mischung in dem verschlossenen Kölbchen nach einigen Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt und entsprechend contrahirt, so wird Natronlauge genau zur Marke nachgefüllt. Den geringen Niederschlag, der sich beim Mischen des Harns mit Natron bildet, braucht man nicht zu beachten. Den weiteren Vorgang beschreibt Pflüger in folgender Weise: »Eine mit weit durchbohrtem Hahn versehene Glaskapsel, welche identisch der am Hüfner'schen Apparat zur Aufnahme des Harns angebrachten Vorrichtung ist, setzt sich direct in ein graduirtes Ab-

---

*) Archiv für die ges. Physiologie von E. Pflüger, **39**, 143.

) Diese Zeitschrift **25, 599.

***) Ebendasselbst.

sorptionsrohr von 1,5 *cm* Weite und 40 *cm* Länge fort. Wie bei Hüfner's Apparat wird Kapsel und Bohrung mit Harnstofflösung gefüllt, der Hahn geschlossen, das Rohr gut mit Wasser gereinigt und nahezu mit Bromlauge*) gefüllt. Dann verschliesse ich das Rohr mit einem Gummistopfen, dessen eine Bohrung ein dieselbe nicht ganz durchsetzendes Glasröhrchen trägt, über welches ein Stück Gummischlauch gezogen ist. Während das Absorptionsrohr mit seiner Mündung nach aufwärts gerichtet ist, dränge ich den Stopfen so fest in dasselbe, dass die Lauge, endlich alle Luft austreibend, durch das Glasröhrchen und den Gummischlauch ausfliesst. Letzterer wird nun mit einem gewöhnlichen Quetschhahn zugeklemmt und der Apparat herumgedreht, so dass die den Harnstoff enthaltende Kapsel der höchste Theil derselben ist. Darauf fixirt man in einem Halter den Apparat und lässt den Gummischlauch eintauchen in ein geeignetes, mit schon gebrauchter Bromlauge obiger Zusammensetzung gefülltes Gefässchen. Man überzeugt sich durch Ausdrücken des Schlauches, dass er kein Luftbläschen mehr enthält, öffnet den Quetschhahn, schiebt ihn, damit er dauernd die Passage freilasse, über das den Stopfen durchsetzende Glasrohr und dreht den Hahn an der grossen Kapsel auf. Die harnstoffhaltige, specifisch ein wenig schwerere Flüssigkeit senkt sich langsam in die Bromlauge, und eine mächtige Entwicklung von Stickstoff beginnt, von dem keine Spur verloren gehen kann. Der obere Theil der Bromlauge wird ganz entfärbt und es schneidet die farblose gegen die gelbe Region scharf ab. Hat nach einigen Minuten die Gasentwicklung fast aufgehört, so ist der Process noch nicht beendet. Man verschliesst also abermals den Gummischlauch mit dem Quetschhahn, schraubt den Apparat ab und schiebt, während die Kapsel noch nach oben gerichtet ist, ein kurzes Glasstäbchen als Stöpsel in das freie Ende des Gummischlauches unter sorgfältiger Vermeidung der Einführung einer Luftblase. Jetzt drehe ich den ganzen Apparat einmal um, so dass sich die Kapsel mit Bromlauge füllt, und wiederhole dies Umdrehen ohne Schütteln dreimal, bis sicher die Flüssigkeiten gut gemischt sind. Sehr selten dringt etwas von dem

---

*) Die Herstellung derselben ist: 250 *cc* Knop'sche Natronlauge — d. i. 1 *g* Natronhydrat (alkoh. dep.) auf 2,5 *cc* Wasser —, 23 *cc* Brom (puriss.) und 220 *cc* Wasser, alles mit möglichster Vermeidung von Erhitzung gemischt. Die Lauge ist an ganz dunklem, möglichst kühlem Orte aufzubewahren und am folgenden Tage zu gebrauchen. Sie hält sich übrigens unter günstigen Umständen mehrere Tage.

entwickelten Stickstoff in das Glasröhrchen des Stopfens; man vermeidet dies sicher, wenn man bei dem Umkehren des Apparates sofort wieder umdreht, sobald das aus der Kapsel aufsteigende Gas oben am Stopfen ankommt. Nunmehr entferne ich den Quetschhahn ganz.

Auf dem Gasanalysentisch steht nun in einer niedrigen Glaswanne ein hoher, ziemlich schmaler Glascylinder, wie sie für Aräometer in Gebrauch sind. Dieser Cylinder ist bis zum Ueberlaufen mit derselben, aber schon einmal gebrauchten Bromlauge gefüllt, mit der diese Analysen ausgeführt werden. Ich versenke nun den Apparat zuerst natürlich mit dem Gummischlauch, in dem das Glasstöpselchen steckt, in diese Bromlauge und schneide mit einer Scheere unter der Oberfläche der Lauge den Gummischlauch durch, wodurch der äussere Druck auf die im Apparat enthaltenen Gase ungehinderte Wirksamkeit gewinnt. Dann senke ich das Rohr möglichst tief ein, so dass die Säule der Bromlauge im Absorptionsrohre nur wenige Centimeter oder Millimeter über dem äusseren Niveau steht. Bei dieser Methode bleibt das Gas also immer mit derselben Lauge in Berührung, die sich niemals mit Wasser mischt, wodurch nicht unerhebliche Fehler ausgeschlossen sind. Die Wasserspannung meiner Lauge habe ich zu 94 % bestimmt und stets in Rechnung gebracht. Alles andere wird nach den Regeln der Gasanalyse ausgeführt.«

Das Ablesen ist erst vorzunehmen, wenn jede Spur von Gasentwicklung aufgehört hat und die Bläschen an den Wänden vollständig aufgestiegen sind. Pflüger liest erst nach 6—12 Stunden ab und überzeugt sich durch weitere wiederholte Ablesungen von der Constanz der Werthe. Bei Harnstofflösungen vollzieht sich die Zersetzung schnell, bei Harn nur langsam. Sollte sich so wenig Gas entwickeln, dass es die Kapsel und Bohrung nicht füllt, so muss gleich nach Beginn des Versuches Kapsel und Bohrung mit Bromlauge gefüllt werden.

Das Verfahren liefert Werthe, welche nach Anbringen der früher an reinen Harnstofflösungen ermittelten Correctur, sehr nahe mit den nach der verbesserten Bunsen'schen Methode ermittelten zusammenfallen. Die Differenzen betragen in den von Pflüger und Bohland vorgeführten 9 Vergleichsanalysen $-1,2$ bis $+3,6$, im Mittel $+0,9$ % des Gesammtharnstoffs. Zur Sicherheit empfehlen sie stets mit drei Apparaten von fast gleicher Kapsel gleichzeitig die Bestimmung auszuführen.