könne, und bezeichnet eine dem *Fraxinus* ähnliche als diejenige, auf welchen das genannte Insect lebe.

Die chemischen Eigenschaften des Wachses sind von Brodie genau untersucht worden (s. dies. Journ. XLVI, 30).

Die Menge Chinawachs, welche jährlich producirt wird, beläuft sich durchschnittlich auf 400,000 Pfund, im Werthe von ungefähr 600,000 Fr. Doch wird fast die ganze Menge in China selbst consumirt, und namentlich zu Lichtern verarbeitet; doch bedient man sich des Wachses auch als Heilmittel zu innerm und äusserm Gebrauch. Es soll Schmerzen lindern, Kräfte erneuern, das Heilen der Knochenbrüche befördern etc.

LXXIX.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Chlornatriums und Harnstoffs im Urin.

Von

J. Liebig.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 289.)

Die neue Methode ist eine voluminometrische (Titrimethode) und beruht auf folgenden Thatsachen:

1. Eine Auflösung von Harnstoff giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen unlöslichen Niederschlag (s. dies. Journ. LX, p. 122 C.), mit Sublimatlösung keinen. Wenn man daher zu einer Harnstofflösung Kochsalz und dann salpetersaures Quecksilberoxyd fügt, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das Kochsalz sich mit dem Quecksilbersalz in salpetersaures Natron und Sublimat umsetzt. Erst wenn dieses völlig geschehen, entsteht bei weiterem Zusatz des salpetersauren Quecksilberoxyds der Niederschlag aus Harnstoff-Quecksilberoxyd.

2. Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung tropfenweise mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, neutralisirt hierauf

die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und fährt so fort, abwechselnd das Quecksilbersalz und dann das kohlensaure Natron zuzusetzen, so fällt zu einer gewissen Zeit nicht mehr ein weisser, sondern ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd. Der weisse ist die oben erwähnte Verbindung von Harnstoff-Quecksilberoxyd.

3. Gewöhnliches phosphorsaures Natron bewirkt in Sublimatlösung keinen, in salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Giesst man zu der Lösung beider Salze gleich nach ihrer Vermischung eine Lösung von Chlornatrium, so verschwindet der weisse Niederschlag, weil sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und phosphorsaures Natron umsetzt.

Um nun *das Chlornatrium* im Harn zu ermitteln, bereitet man sich eine titrirte Auflösung reinen salpetersauren Quecksilberoxyds und versetzt diese mit Harnstoff. Die Darstellung des Quecksilbersalzes geschieht entweder durch Auflösung reinen Quecksilbers in Salpetersäure von 1,425 spec. Gew. und Abdampfen zur Syrupconsistenz, oder wenn man kein reines Quecksilber hat, durch Bereitung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, dessen Krystalle mit Salpetersäure ausgewaschen und dann mittelst Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt werden. Der Gehalt dieser Lösung an Quecksilbersalz muss vor ihrer Anwendung ermittelt werden, und dies geschieht auf folgende Art: Man bereitet sich eine zwischen 12—24° gesättigte Lösung von reinem Kochsalz und verdünnt 20 C. C. derselben mit 298,4 C. C. Wasser; da 10 C. C. der gesättigten Lösung 3,184 Grm. Chlornatrium enthalten, so entsprechen 10 C. C. der auf die angegebene Weise verdünnten Lösung 0,200 Grm. Kochsalz. Von dieser verdünnten Lösung misst man 10 C. C. ab, setzt dazu 3 C. C. einer Lösung von Harnstoff, die in 100 C. C. 4 Grm. Harnstoff, also in 1 C. C. 0,004 Grm. enthält, und fügt zu diesem Gemisch aus einer Bürette tropfenweise unter stetem Umrühren die verdünnte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds hinzu. Sobald in der Flüssigkeit die erste *bleibende* Trübung entsteht, ist der Versuch beendet. Die Quecksilbersalzlösung darf nicht zu concentrirt sein, am zweckmässigsten stimmt man sie so ab, dass 20 C. C. derselben 0,200 Grm.

Kochsalz entsprechen. Die Flüssigkeit, in welcher das Chlornatrium bestimmt werden soll, darf weder andere Salze, noch einen Ueberschuss an Harnstoff enthalten, weil die Verbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Harnstoff sowohl in Salzlösungen, als auch in harnstoffreichen Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in blosser Kochsalzlösung. Da nun der Urin in der Regel mehr Harnstoff enthält, als die oben bezeichnete Normalkochsalzlösung, und dieser Harnstoff dem salpetersauren Quecksilberoxyd Salpetersäure entziehen, also eine frühere Trübung veranlassen würde, so fügt man zu den 10 C. C. der Normalkochsalzlösung (die mit 3 C. C. Harnstofflösung vermischt ist) 5 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron und titirt erst damit die Quecksilbersalzlösung. Dann erhält man durch die Entstehung eines gelben Niederschlags das sichere Zeichen für die beendete Operation, indem sich *Turpethum minerale* bildet, welches nicht eher niederfällt, als bis alles Kochsalz sich in Sublimat umgewandelt hat.

Versetzt man ein Gemisch von Harnstoff und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, der Schwefelsäure, Quecksilberoxyd und Harnstoff enthält, und noch unlöslicher ist, als die entsprechende salpetersaure Verbindung. Enthält aber jene Lösung gleichzeitig Kochsalz, so entsteht der Niederschlag nicht eher, als bis alles Kochsalz in Sublimat umgesetzt ist. Dies sind ja aber ungefähr die Umstände, welche eintreten, wenn man Urin auf seinen Chlornatriumgehalt zu untersuchen hat. Wenn man daher die Quecksilbersalzlösung mit Zusatz von schwefelsaurem Natron in der oben angegebenen Art titirt, so wird dieselbe unmittelbar zur Titrirung des Kochsalzes im Harn anwendbar sein. —

Die Genauigkeit dieser Methode giebt nach den Versuchen Liebig's der Chlornatriumbestimmung mittelst salpetersauren Silberoxyds nichts nach und hat vor dieser noch den Vortheil, dass die Beendigung der Operation durch Bildung einer Trübung in einer bis dahin klaren Flüssigkeit angezeigt wird.

Um nun den Kochsalzgehalt des Harns zu ermitteln, ist es nöthig, zuvörderst die andern Salze, namentlich die phosphorsauren, zu entfernen. Dies bewerkstelligt der Verf. durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurer Baryterde und Baryterde-

hydrat zum Harn: Man mischt 1 Vol. kalt gesättigte salpetersaure Barytlösung mit 2 Vol. Barythydrat und setzt von diesem Gemisch 1 Vol. zu 2 Vol. des zu prüfenden Harns, filtrirt vom entstandenen Niederschlag ab und neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure. 15 C. C. dieser Flüssigkeit (welche 10 C. C. Urin entsprechen) werden dann mit der Quecksilbersalzlösung titirt, von welcher jedes C. C. 0,010 Grm. Kochsalz anzeigt.

Die *Bestimmung des Harnstoffs* im Urin beruht auf dem oben unter 2. angeführten Verhalten des Harnstoffs. Die salpetersaure Quecksilberoxydlösung wird so titirt, dass 1 C. C. derselben 0,01 Grm. Harnstoff angiebt, dann entsteht nicht nur die Verbindung von 1 At. Harnstoff mit 4 At. Quecksilberoxyd, sondern es ist auch noch ein kleiner Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, welcher die Beendigung der Operation anzeigt. 10 C. C. müssen 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, von denen selbst in verdünnten Flüssigkeiten für die Ausfällung von 0,100 Grm. Harnstoff nur 0,720 Grm. erforderlich sind; jedes C. C. enthält also einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Quecksilberoxyd. Die Quecksilberoxydlösung wird auf die oben angeführte Art bereitet und man titirt sie folgendermaassen: 10 C. C. der concentrirten Lösung werden mit 3—4 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron vermischt und dazu sofort eine titirte Lösung von Kochsalz tropfenweise gesetzt, bis der Niederschlag verschwunden ist (s. oben unter 3). Jedes C. C. der verbrauchten Kochsalzlösung, die am zweckmässigsten in 586,8 C. C. 0,6368 Grm. NaCl, also in 10 C. C. 0,10852 Grm. enthält, entspricht 0,02 Grm. Quecksilberoxyd. Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds verdünnt man am besten so, dass 10 C. C. 0,18—0,2 Grm. Quecksilberoxyd enthalten. Wenn man nun mit einer so vorläufig titirten Quecksilberlösung den Harnstoff des Urins ermitteln will, so prüft man ihren Gehalt zuvor mit einer normalen Harnstofflösung, deren je 10 C. C. 0,2 Grm. Harnstoff enthalten. Dann verdünnt man sie, bis 20 C. C. derselben allen Harnstoff ausfällen, oder in 10 C. C. einer normalen Lösung von 4 Grm. in 200 C. C. Wasser enthalten ist, d. h. bis 1 C. C. der Quecksilberlösung 0,01 Grm. Harnstoff anzeigt.

Ehe der Harn auf seinen Harnstoffgehalt geprüft werden kann, wird 1 Volum des oben erwähnten Gemenges von salpe-

tersaurer mit kaustischer Baryterde zu 2 Vol. des Harns gesetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 15 C. C. des Filtrats setzt man, ohne zu neutralisiren und unter beständigem Umrühren so lange von der titrirten Quecksilberlösung hinzu, als sich noch ein Niederschlag bildet. Dann nimmt man ein wenig von der Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf ein Uhrglas und tropft ein wenig kohlensaures Natron dazu. Bleibt nach einigen Minuten der Niederschlag und die Flüssigkeit weiss, so wird von Neuem weiter titirt, bis bei der oben erwähnten Probe durch kohlensaures Natron ein gelber Niederschlag entsteht.

Da aber die titrirte Quecksilberlösung in jedem C. C. einen kleinen Ueberschuss an Salz enthält, welcher die vollendete Fällung anzeigen soll, so kann daraus ein Fehler entstehen, wenn sie zu Flüssigkeiten gesetzt wird, deren Harnstoffgehalt bedeutend von demjenigen der Lösung abweicht, mittelst deren sie titirt ist. Man vermeidet bei einer harnstoffreicheren Lösung diesen Fehler, wenn man nach dem ersten Versuch einen zweiten macht, in welchem zuvor den 15 C. C. Harn so viel Wasser hinzugefügt ist, als der Hälfte des Unterschiedes zwischen der im ersten Versuch verbrauchten Anzahl C. C. und der Zahl 30 entspricht. Denn 15 C. C. jener Lösung erfordern 30 C. C. Quecksilberlösung (mit einem Ueberschuss von $5 \times 0,005 = 0,156$ Grm. Oxyd), die 45 C. C. Mischung enthalten also für jedes C. C. einen Ueberschuss von 0,00347 Oxyd, welcher hinreichend ist, um die gelbe Färbung hervorzubringen. Enthielte aber z. B. die Harnstofflösung nicht 2 p. C., wie im vorigen Beispiel, sondern 4 p. C. Harnstoff, so sollten für 15 C. C. derselben 60 C. C. der Quecksilberlösung erforderlich sein, und die 75 C. C. Mischung enthielten dann in jedem C. C. einen Ueberschuss von 0,00416 Grm. Quecksilberoxyd und dies würde zu viel sein. Die Theorie verlangt 60 C. C. zur Ausfällung des Harnstoffs, aber in der Wirklichkeit bedarf man nur 59,27 C. C.

In einen umgekehrten Fehler verfällt man, wenn der zu prüfende Harn viel weniger Harnstoff enthält, als die Lösung, womit das Quecksilbersalz titirt ist. Denn zieht man, um den Fehler zu vermeiden, von der Zahl der verbrauchten C. C. so viel mal 0,1 C. C. ab, als der Quotient von 5 in die Differenz zwischen der Zahl 30 und den verbrauchten C. C. beträgt. Erforderten z. B. 15 C. C. Urin (mit 1 p. C. Harnstoffgehalt)

25 C. C. Quecksilberlösung, so würde der wirkliche Gehalt an Harnstoff nicht 0,250, sondern 0,249 Grm. sein und es hätten eigentlich nur verbraucht werden sollen 24,9 C. C. Quecksilberlösung, es waren also $0,1 \cdot \frac{30-25}{5}$ C. C. von 25 C. C. abziehen.

Ein anderer Fehler kann durch einen Gehalt an Kochsalz verursacht werden. Wenn nämlich das salpetersaure Quecksilberoxyd sich mit dem Chlornatrium in Sublimat und salpetersaures Natron umgesetzt hat, so entsteht durch kohlen-saures Natron kein gelber Niederschlag, bis ein Ueberschuss des salpetersauren Quecksilberoxyds da ist. Versuche lehrten den Verf., dass bei einem Kochsalzgehalte des Harns von $1-1\frac{1}{2}$ p. C. $1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$ C. C. mehr von der Quecksilberlösung nöthig waren, als dem vorhandenen Harnstoff entsprach. Der Verf. räth daher, in einem solchen Falle von der Zahl der verbrauchten C. C. 2 C. C. abzuziehen und so jenen Fehler zu vermeiden. Handelt es sich blos um vergleichende Harnstoffproben in verschiedenen Urinen, deren Kochsalzgehalt in ziemlich kleinen Grenzen schwankt, so ist jene Correction nicht nöthig; bei absoluten Bestimmungen des Harnstoffs würde aber ohne dieselbe ein Fehler von 0,015—0,02 Grm. begangen werden. Im letzteren Fall würde es daher immer besser sein, zuvor das Chlornatrium durch salpetersaures Quecksilberoxyd zu zersetzen, und hierfür schlägt der Verf. vor, eine Silberlösung anzufertigen, die in 1 C. C. 0,02901 Grm. salpetersaures Salz enthält, entsprechend 0,01 Grm. Chlornatrium, also übereinstimmend mit der zuerst erwähnten Quecksilberlösung, die zur Titrirung des Chlornatriums im Harn dient. Dann braucht man nur den Kochsalzgehalt des Urins zuerst mittelst der titrirten Quecksilberlösung zu untersuchen und hierauf zu 10 C. C. des Urins ein der Quecksilberlösung gleich grosses Volum der Silberlösung hinzuzusetzen. Die Untersuchung des Harnstoffs giebt darnach genaue Resultate.