Prüfung der Harnstoffanalyse Hüfner's mit Hülfe der von uns verbesserten Methode Bunsen's.

Von

E. Pflüger und **K. Bohland**.

Nachdem durch Pflüger und Schenck¹⁾ der Beweis erbracht wurde, dass Hüfner's Methode einen zu kleinen Werth für den Gesamtstickstoff des menschlichen Harnes liefert, blieb die Frage zu entscheiden, ob wenigstens der Harnstoff nach ihr richtig bestimmt werden könne, wie das in der aus Hüfner's Laboratorium neuerdings hervorgegangenen Arbeit von Jacoby²⁾ behauptet wird.

Da wir die Harnstoffanalyse nach Bunsen wesentlich in neuester Zeit verbessert haben, so lässt sich jene Frage jetzt mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen.

Um dem Leser die Einsicht in unsere Untersuchung zu erleichtern, fassen wir dieselbe übersichtlich in drei Tabellen zusammen.

Tabelle I soll die nach Hüfner's Vorschrift mit unverdünnter Knop'scher Lauge ausgeführten Analysen geben, von denen ein Theil durch Herrn F. Schenck im hiesigen Laboratorium wie wir wissen in correcter Weise bearbeitet worden ist.

Tabelle II enthält die mit denselben Harnen ausgeführten Kohlensäureanalysen zur Ermittlung des Harnstoffs nach der verbesserten Bunsen'schen Methode.

Tabelle III fasst die wesentlichen Resultate aus Tabelle II und III vergleichend zusammen und berücksichtigt zugleich den Gesamtstickstoff.

In einem Nachtrag „analytischer Belege“ wollen wir die Daten bringen, die sich zur Aufnahme in die Tabelle nicht eignen und deren Kenntniss doch von manchem Leser gewünscht wird.

1) Dies Archiv. XXXVIII. p. 325.

2) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie. **21**, 606.

Tabelle I.
Harnstoffanalysen von menschlichem Harn nach Hühner mit unverdünnter Knop'scher Lauge.

Reihe.	Nummer des Versuchs.	Nummer des Harns	Volum des verdünnten Harns in cem	Verhältniss des Volums des Harns zu dem Volum des zugeetzten Wassers.	Beobachtetes Volumen des Stickstoffs in cem.	Barometer auf 0° C. reducirt in mm Hg.	Temperatur der Luft in ° C.	Wassersäule unter Stickstoff in mm Hg.	Wirklicher Druck in mm Hg von 0° C.	Gewicht des Stickstoffs in 5 cem Harn in gr uncorrectirt.	Gewicht des Stickstoffs in 5 cem Harn in gr nach Hühner. Mittel uncorrectirt.	Corrigirter %-gehalt des Harns an Stickstoff, der nach Hühner in Harnstoff enthalten ist. Mittel.
A	1	III	5,57	7:3	16,4	758,46	8,8	0,48	749,52	0,02525	0,02555	0,533
	2	"	6,09	7:3	18,4	757,83	9,0	1,92	747,34	0,02585		
B	3	IV	5,64	1:1	22,60	763,70	8,0	2,49	753,19	0,04848	0,04936	1,031
	4	"	6,00	1:1	24,25	763,70	8,0	1,04	754,64	0,0490		
	5	"	5,53	1:1	22,85	758,95	8,0	1,24	749,69	0,04976		
	6	"	5,97	1:1	24,90	758,95	8,0	1,68	749,25	0,05020		
C	7	III	5,66	1:1	23,60	763,70	8,0	2,35	753,33	0,05046	0,05058	1,056
	8	"	6,09	1:1	25,25	763,70	8,0	1,18	754,50	0,05024		
	9	"	5,57	1:1	23,80	758,95	8,0	1,41	749,52	0,05144		
	10	"	6,09	1:1	26,00	758,95	8,0	1,20	749,73	0,05142		
D	11	III	5,66	1:1	20,30	758,09	9,4	1,60	747,69	0,04286	0,4354	0,909
	12	"	6,09	1:1	21,40	758,09	9,4	1,48	747,86	0,04200		
	13	"	5,57	1:1	20,80	756,28	10,2	0,36	746,68	0,04444		
	14	"	6,09	1:1	23,00	756,28	10,2	1,32	745,67	0,04488		

E	15	IV	5,64	1:2	21,00	758,09	9,4	1,12	748,17	0,06678	0,06908	1,442
	16		6,00	1:2	22,00	758,09	9,4	1,40	747,89	0,06873		
	17		5,53	1:2	21,80	756,28	10,2	0,96	746,08	0,07032		
	18		5,97	1:2	23,60	756,28	10,2	1,38	754,61	0,07047		
F	19	VII	5,57	1:1	14,00	761,01	13,7	1,32	748,01	0,02960	0,02922	0,610
	20		6,09	1:1	15,20	761,01	13,7	0,92	748,41	0,02942		
	21		5,66	1:1	14,20	753,58	14,9	1,55	739,41	0,02908		
	22		6,09	1:1	15,10	753,58	14,9	0,81	740,15	0,02878		
G	23	X	5,53	1:2	19,60	761,01	13,7	0,60	748,73	0,06267	0,06207	1,296
	24		5,97	1:2	21,10	761,01	13,7	1,83	747,50	0,06237		
	25		5,64	1:2	20,00	753,58	14,9	0,60	740,36	0,06174		
	26		6,00	1:2	21,20	753,58	14,9	1,06	739,90	0,06150		
H	27	III	5,64	4,4:10	19,20	756,25	16,5	0,40	741,88	0,04475	0,04529	0,946
	28		6,03	4,4:10	20,60	756,25	16,5	2,80	739,48	0,04475		
	29		6,10	4,4:10	21,40	756,25	16,5	2,90	739,38	0,04595		
	30		5,53	4,4:10	19,25	756,25	16,5	0,34	741,94	0,04570		
J	31	IV	5,65	3,6:10	19,80	756,25	16,5	0,23	742,05	0,05622	0,05713	1,193
	32		6,00	3,6:10	21,80	756,25	16,5	3,00	739,28	0,05817		
	33		5,57	3,6:10	19,75	756,25	16,5	0,43	741,85	0,05694		
	34		5,96	3,6:10	21,25	756,25	16,5	0,41	741,87	0,05719		

Tabelle II.

Harnstoffanalysen von menschlichem Harn nach der von uns verbesserten Methode Bunsen's mit gasometrischer Bestimmung der gebildeten Kohlensäure. Die mit α bezeichneten Horizontallinien beziehen sich auf die Reduction des Gesamtgas, die mit β bezeichneten auf die des Gasrestes nach Absorption der Kohlensäure.

Nummer der Versuchs-Serie.	Nummer des Versuchs.	Nummer des Harns.	15 cm der im zuge-schmolzenen Rohr erhitz-ten Flüssig-keit enthiel-ten Harn in cem.	Beobach-tetes Vo-lum des Gases in cem.	Druck in mm Hg von 0° C.	Tempe-ratur des Gases in 0° C.	Redu-cirtes Volum des Gases bei 0° C. und 0,76 m.	Gefundenes Volum der Kohlensäure in cem.	Ent-sprechendes Gewicht der Kohlensäure in gr.	Ent-sprechendes Gewicht des Stickstoffs in gr.	Procentge-halt des Harns an Stickstoff, der in Harnstoff enthalten ist. Mittel.
A	α	III	5,3835	79,56	453,35	8,8	45,98	22,86	0,04496	0,02861	0,531
	β	"		50,66	356,73	7,7	23,12				
B	α	IV		86,90	491,61	7,0	54,807	36,649	0,07207	0,04587	0,988
	β	"	4,640	45,00	315,10	7,5	18,158				
C	α	"		87,11	493,09	9,4	54,638	36,626	0,07203	0,04589	
	β	"		44,04	321,41	9,3	18,012				
	α	III		85,18	502,00	7,0	54,858	36,003	0,07080	0,04506	1,038
	β	"	4,3455	44,54	330,57	7,5	18,555				
	α	"		111,46	607,8	11,5	85,54	36,08	0,07095	0,04515	
	β	"		80,6	485,8	11,4	49,46				

[illegible]

Tabelle III.

Nummer der Serie.	Procent- gehalt an Gesamt- stickstoff nach Kjeldahl.	Procentgehalt an in Harnstoff enthaltenem Stickstoff nach Hüfner.	Procentgehalt an in Harnstoff enthaltenem Stickstoff nach Bunsen.	Fehler von Hüfner's Methode bezogen auf	
				Harnstoff.	Gesamt- stickstoff.
A	0,588	0,533	0,531	+ 0,4 ‰	— 9,3 ‰
B	1,148	1,031	0,988	+ 4,3 „	— 10,2 „
C	1,178	1,056	1,038	+ 1,7 „	— 10,4 „
D	0,989	0,909	0,851	+ 6,8 „	— 8,1 „
E	1,568	1,442	1,332	+ 8,2 „	— 8,0 „
F	0,676	0,610	0,603	+ 1,1 „	— 9,7 „
G	1,3996	1,296	1,178	+ 10,0 „	— 7,4 „
H	—	0,946	0,883	+ 7,1 „	—
J	—	1,193	1,084	+ 10,1 „	—

Unsere Untersuchung hat also ergeben, dass Hüfner's Methode gerade so wie die von Bunsen zuweilen recht befriedigende, ja gute Resultate gibt. Das ist aber auch hier nicht die Regel, sondern je nach der wechselnden Beschaffenheit des Harns ändert sich der Beobachtungsfehler und erreicht eventuell den bedeutenden Werth von + 10 ‰. Ausnahmslos aber bleibt er positiv.

Wie die Untersuchung Pflüger's und Schenck's bewies, ist der Beobachtungsfehler stets negativ und schwankt übrigens fast in denselben Grenzen wie der positive, wenn man den nach Hüfner gewonnenen Werth mit dem Gesamtstickstoff vergleicht¹⁾.

Die Methode Hüfner's kann demnach weder zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs noch zu der des Harnstoffs in Anwendung kommen, wenn es sich um Analysen handelt, bei denen Fehler bis zu 10 ‰ des gesuchten Werthes ausgeschlossen sein sollen.

1) Siehe Dies Archiv XXXVIII, p. 334 u. 335.

Analytische Belege.**Versuchsserie A.****Harn III.****I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl.**

75 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Destillationsvorlage: 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 8,11 ccm und 8,00 ccm,
entsprechend: 0,02933 gr und 0,02948 gr Stickstoff;

Mittel: 0,02941 gr Stickstoff.

Harn enthält also 0,588% Stickstoff in toto.

II. Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen in dem Harne, nachdem durch Phosphorwolframsäure, Salzsäure und nachherige Neutralisation die Extractivstoffe ausgefällt sind.

200,38 ccm Harn
20,00 „ Salzsäure
60,00 „ Phosphorwolframsäure
<hr/>
280,38 ccm Mischung.

Controlversuch ergibt, dass das Volum der Mischung gleich der Summe der Volumina der einzelnen Bestandtheile. Es ist bei der Correctur also nur das Volum des Niederschlags zu berücksichtigen, welcher 0,27 ccm ist. Wo bei der Beschreibung der folgenden Versuche analoge Verhältnisse obwalten, wird einfach das gemessene Volum des Niederschlags angegeben und in Rechnung gestellt. 100 ccm dieser Mischung enthalten also 71,52 ccm Harn. Vom saueren Filtrat werden 200,21 ccm = 143,32 ccm Harn abgemessen und mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben, d. h. alkalisch gemacht. Das durch besonderen Versuch festgestellte Volum des Niederschlags = 0,6 ccm. Folglich enthalten 5 ccm des Filtrates jetzt 3,589 ccm Harn.

Das durch Ca(OH)_2 alkalische Filtrat wird mit gleichem Volumen alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt, je 15 ccm Filtrat eingeschmolzen und 4 Stunden auf 220° erhitzt.

Bestimmung der gebildeten Kohlensäure.

Ablesung am Absorptionsrohr:

Hgu = 66,65	Kaliber {	37,79 cm = 81,0 ccm	T = 8,8° C.
Hgo = 37,02		1 cm = 2,158 ccm.	
V = 79,56 ccm; P = 453,35 mm.			
Reducirtes Gesamtgas = 45,98 ccm.			

Nach Absorption der Kohlensäure:

Ablesungen am Absorptionsrohr:

Hgu = 66,75
 Hgo = 27,35 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 23,85 \text{ cm} = 51,0 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm.} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 7,70^\circ \text{ C.} \\ Ba = 758,2 \text{ mm.} \end{array}$
 KOH = 23,69
 V = 50,66 ccm; P = 356,73 mm.
 Reducirtes Gas = 23,12 ccm.

Folglich $22,86 \text{ ccm CO}_2 = 44,96 \text{ mgr CO}_2 = 61,31 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,02861 \text{ gr}$
 Stickstoff. Demnach 5 ccm Harn = 0,02657 gr Stickstoff oder der Harn enthält in Harnstoff 0,531% Stickstoff.

Versuchsserie B.

Harn IV.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage am Destillirapparat: 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfit-lösung 6,17 ccm; 6,04 ccm; 6,13 ccm;
 entsprechend Stickstoff 0,05733 gr; 0,05751 gr; 0,05739 gr.

Mittel: 0,5741 gr Stickstoff.

Der Harn enthält: **1,148** % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Entfernung der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Extractivstoffe.

200,26 ccm Harn
 20,00 " Salzsäure
 100,00 " Phosphorwolframsäure

 320,26 ccm Mischung.

Das Volum des entstandenen Niederschlags betrug 0,76 ccm.

200,26 ccm des Filtrates = 125,5 ccm Harn wurden mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben und alkalisch gemacht. Bei der Ausfällung mit Ca(OH)_2 fand eine Expansion von 4,2 ccm statt, das Volum des Niederschlags betrug 1,5 ccm, sodass ein Plus von 2,7 ccm Expansion bleibt. Das Filtrat wurde mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und je 15 ccm eingeschmolzen. 100 ccm dieser Mischung = 30,915 ccm Harn. 15 ccm = 4,64 ccm. (Uncorrigirt: 4,69 ccm.)

Kohlensäurebestimmung.

Rohr I.

Hgu = 66,36 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 40,50 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,22 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 7,00^\circ \text{ C.} \\ Ba = 759,8 \text{ mm.} \end{array}$
 Hgo = 40,35
 V = 86,90; P = 491,61 mm.
 Reducirtes Gesamtgas = 54,807 ccm.

340,38 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlages = 0,82 ccm. 200,38 ccm des Filtrates = 118,244 ccm Harn und Kalkpulver alkalisch gemacht, das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer Chlorbariumlösung verzetzt und von dem Filtrat hiervon je 15 ccm eingeschmolzen. Bei der Ausfällung mit Ca(OH)_2 betrug die Expansion 5,7 ccm; das Volum des Niederschlags 2,0 ccm, folglich Plus an Expansion = 3,7 ccm, 15 ccm der alkalischen BaCl_2 -Harnmischung also = 4,3455 ccm Harn.

Kohlensäurebestimmung.

Rohr I.

Hgu = 64,97	Kaliber	$\left\{ \begin{array}{l} 40,95 \text{ cm} = 87 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right.$	T = 7,0° C.
Hgo = 40,00			Ba = 759,8 mm.
V = 85,18 ccm; P = 502,00 mm.			

Reducirtes Gesamtgas = 54,858 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,25	Kaliber	$\left\{ \begin{array}{l} 21,27 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,11 \text{ ccm} \end{array} \right.$	T = 7,5° C.
Hgo = 22,85			Ba = 760,5 mm.
KOH = 21,05	V = 44,54 ccm; P = 330,57.		

Reducirtes restirendes Gas = 18,855 ccm.

Folglich: 36,003 ccm CO_2 = 70,804 mgr CO_2 = 96,55 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04506 gr Stickstoff.

5 ccm Harn also = 0,05185 gr Stickstoff.

Rohr II.

Hgu = 65,96	Kaliber	$\left\{ \begin{array}{l} 51,45 \text{ cm} = 111 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,22 \text{ ccm} \end{array} \right.$	T = 11,5° C.
Hgo = 51,56			Ba = 763,1 mm.
V = 111,46 ccm; P = 607,8 mm.			

Reducirtes Gesamtgas = 85,54 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,05	Kaliber	$\left\{ \begin{array}{l} 37,79 \text{ cm} = 81 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right.$	T = 11,4° C.
Hgo = 39,06			Ba = 762,3 mm.
KOH = 37,60	V = 80,6 ccm; P = 485,8 mm.		

Reducirtes restirendes Gas = 49,46 ccm.

Folglich: 36,08 ccm CO_2 = 70,955 mgr CO_2 = 96,76 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,04515 gr Stickstoff.

5 ccm also = 0,05192 gr Stickstoff.

Mittel = 0,05188 gr Stickstoff.

Der Harn enthält also 1,038 % Stickstoff an Harnstoff gebunden.

Versuchsserie D.

Harn III.

I. Gesammtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 47 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = 11,75 ccm und 11,82 ccm,
entsprechend: 0,04949 gr und 0,04939 gr Stickstoff.

Mittel = 0,04944 gr Stickstoff.

Harn enthält also: 0,989 % Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination an durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

200,21 ccm Harn
20,00 „ Salzsäure
120,00 „ Phosphorwolframsäure

340,21 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlags = 1,4 ccm. — 200,1 ccm des Filtrats = 118,243 ccm Harn mit Kalkpulver ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt. Je 15 ccm = 4,412 ccm Harn eingeschmolzen. Expansion bei Ausfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrug 4,87 ccm; Volum des entstandenen Niederschlags 3,97 ccm; folglich ein Plus an Expansion von 0,9 ccm.

Kohlensäurebestimmung.

Rohr I.

Hgu = 65,49
Hgo = 36,40 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 36,4 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ \end{array} \right.$ T = 14,0° C.
Ba = 760,6 mm.

V = 78,216 ccm; P = 456,67 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 44,708 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,76
Hgo = 20,11 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 18,25 \text{ cm} = 39 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right.$ T = 13,9° C.
Ba = 762,0 mm.

KOH = 18,33

V = 39,17 ccm; P = 298,03 mm.

Reducirtes restirendes Gas = 14,617 ccm.

Folglich 30,09 ccm CO_2 = 59,18 mgr CO_2 = 80,70 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,03766 gr Stickstoff.

Rohr II.

Hgu = 64,05
Hgo = 35,50 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 35,35 \text{ cm} = 75 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right.$ T = 14,0° C.
Ba = 760,6 mm.

V = 75,536 ccm; P = 462,06 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 43,685 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,31 & & \\ \text{Hgo} = 19,05 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 16,99 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,9^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 762,0 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 17,16 & & \end{array}$$

$$V = 36,359 \text{ ccm}; P = 301,8 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 13,739 \text{ ccm.}$$

Folglich $29,95 \text{ ccm CO}_2 = 58,90 \text{ mgr CO}_2 = 80,32 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,03748 \text{ gr}$
Stickstoff.

$$\text{Mittel} = 0,03757 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,04257 \text{ gr Stickstoff.}$$

Der Harn enthält: $0,851\%$ Stickstoff in Harnstoff.

Versuchsserie E.

Harn IV.

I. Gesamtstickstoff

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht.

Vorlage: $66 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2$:

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung = $10,19 \text{ ccm}$ und $10,13 \text{ ccm}$
entsprechend: $0,07836 \text{ gr}$ und $0,7844 \text{ gr}$ Stickstoff.

Mittel: $0,07840 \text{ gr}$ Stickstoff.

Harn enthält also: $1,568\%$ Stickstoff in toto.

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

$200,1 \text{ ccm}$ Harn

$20,0$ „ Salzsäure

$150,0$ „ Phosphorwolframsäure

$370,1 \text{ ccm}$ Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlages = $2,2 \text{ ccm}$. — $200,21 \text{ ccm}$ des Filtrats = $108,894 \text{ Harn}$ mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung versetzt und von diesem Filtrat je $15 \text{ ccm} = 4,0793 \text{ ccm}$ Harn eingeschmolzen. Bei der Ausfällung mit Ca(OH)_2 hatte die Expansion $4,32 \text{ ccm}$ betragen, das Volum des Niederschlags ebenfalls $4,32 \text{ ccm}$.

Kohlensäurebestimmung.

Rohr I.

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,15 & & \\ \text{Hgo} = 43,39 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 43,25 \text{ cm} = 93 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,7^{\circ} \text{ C.} \\ Ba = 758,6 \text{ mm.} \end{array} \end{array}$$

$$V = 93,518 \text{ ccm}; P = 518,08 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 60,71 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,45 & & \\ \text{Hgo} = 22,85 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 21,05 \text{ cm} = 45 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,5^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,0 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 20,40 & & \end{array}$$

$$V = 43,62 \text{ ccm}; P = 315,95 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 17,282 \text{ ccm.}$$

Folglich $43,43 \text{ ccm CO}_2 = 85,41 \text{ mgr CO}_2 = 116,47 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,05435 \text{ gr Stickstoff.}$

Rohr II.

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,67 & & \\ \text{Hgo} = 45,45 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 45,1 \text{ cm} = 96 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,7^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 758,6 \text{ mm.} \end{array} \end{array}$$

$$V = 96,971 \text{ ccm}; P = 553,39 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 67,24 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,97 & & \\ \text{Hgo} = 26,53 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 24,11 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,112 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 13,5^{\circ} \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,0 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 24,42 & & \end{array}$$

$$V = 51,65 \text{ ccm}; P = 367,79 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 23,818 \text{ ccm.}$$

Folglich $43,424 \text{ ccm CO}_2 = 85,398 \text{ mgr CO}_2 = 116,45 \text{ mgr } \overset{+}{U} = 0,054344 \text{ gr Stickstoff.}$

$$\text{Mittel} = 0,054345 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,06661 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$\text{Der Harn enthält also } 1,332\% \text{ Stickstoff in Harnstoff.}$$

Versuchsserie F.

Harn VII.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage $34 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ SO}_4\text{H}_2$

$$\frac{1}{10} \text{ Hyposulfitlösung} = 9,9 \text{ ccm und } 9,98 \text{ ccm,}$$

$$\text{entsprechend: } 0,03384 \text{ gr und } 0,03372 \text{ gr Stickstoff;}$$

$$\text{Mittel} = 0,03378 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$\text{Harn} = 0,676\% \text{ Stickstoff in toto.}$$

II. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe“.

$$200,29 \text{ ccm Harn}$$

$$20,00 \text{ „ Salzsäure}$$

$$80,00 \text{ „ Phosphorwolframsäure}$$

$$300,29 \text{ ccm Mischung.}$$

Volum des entstandenen Niederschlags 0,35 ccm.

200,29 ccm des Filtrates = 133,745 ccm Harn mit Kalkpulver $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt; von dieser Mischung je 15 ccm = 4,971 ccm Harn eingeschmolzen. Die Expansion bei der Ausfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hatte betragen 3,00 ccm; das Volum des entstandenen Niederschlags 1,5 ccm, so dass ein Plus an Expansion von 1,5 ccm bleibt.

Kohlensäurebestimmung.

Rohr I.

Hgu = 66,70
Hgo = 34,35 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 33,60 \text{ cm} = 72 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,142 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 15,1^0 \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,5 \text{ mm.} \end{array}$
V = 73,82 ccm; P = 422,10 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 38,852 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 66,80
Hgo = 20,76 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 19,64 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 15,6^0 \text{ C.} \\ \text{Ba} = 759,5 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 19,40
V = 41,48 ccm; P = 291,41 mm.
Reducirtes restirendes Gas = 15,046 ccm.

Folglich 23,806 ccm CO_2 = 46,817 mgr CO_2 = 63,84 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,02979 gr Stickstoff.

Rohr II.

Hgu = 64,94
Hgo = 37,00 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 36,75 \text{ cm} = 78 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,143 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 14,4^0 \text{ C.} \\ \text{Ba} = 747,8 \text{ mm.} \end{array}$
V = 78,75 ccm; P = 455,03 mm.
Reducirtes Gesamtgas = 44,79 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,13
Hgo = 24,34 Kaliber $\left\{ \begin{array}{l} 24,11 \text{ cm} = 51 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,128 \text{ ccm} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} T = 13,6^0 \text{ C.} \\ \text{Ba} = 750,7 \text{ mm.} \end{array}$
KOH = 23,30
V = 49,276 ccm; P = 336,09 mm.
Reducirtes restirendes Gas = 20,758 ccm.

Folglich 24,032 ccm CO_2 = 47,262 mgr CO_2 = 64,447 mgr $\overset{+}{\text{U}}$ = 0,03007 gr Stickstoff.

Mittel = 0,02993 gr Stickstoff.

5 ccm Harn enthalten: 0,03014 gr Stickstoff in Harnstoff.

Der Harn enthält: 0,603% Stickstoff in Harnstoff.

Versuchsserie G.

Harn X.

I. Gesamtstickstoff.

Je 5 ccm Harn mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10 Stunden gekocht. Vorlage 55 ccm $\frac{1}{10}$ SO_4H_2 .

$\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung 5,10 ccm und 5,22 ccm,
entsprechend: 0,07006 gr und 0,06989 gr Stickstoff.

Mittel: 0,06998 gr Stickstoff.

Harn enthält 1,3996 % Stickstoff in toto.

I. Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Elimination der durch Phosphorwolframsäure fällbaren „Extractivstoffe.“

200,18 ccm Harn
20,00 „ Salzsäure
110,00 „ Phosphorwolframsäure
<hr/> 330,18 ccm Mischung.

Volum des entstandenen Niederschlages = 1,65 ccm. 200,18 ccm des sauren Filtrates = 121,97 ccm Harn mit Kalkpulver $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ alkalisch gemacht; das Filtrat mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und filtrirt. Von dieser Mischung je 15 ccm eingeschmolzen.

Die Expansion bei Ausfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrug 3,52 ccm.

Das Volum des entstandenen Niederschlages betrug 3,30 „

Folglich bleibt ein Plus an Expansion = 0,22 „

15 ccm der eingeschmolzenen Mischung also 4,575 ccm Harn.

Kohlensäurebestimmung:

Rohr I.

Hgu = 65,27	Kaliber	40,95 cm = 87 ccm	T = 16,0° C.
Hgo = 41,71		1 cm = 2,206 ccm	Ba = 757,5 mm.

V = 88,90 ccm; P = 506,94 mm.

Reducirtes Gesamtgas = 56,019 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,63	Kaliber	16,99 cm = 36 ccm	T = 14,8° C.
Hgo = 18,71		1 cm = 2,112 ccm	Ba = 760,0 mm.
KOH = 17,44			

V = 36,95 ccm; P = 283,53.

Reducirtes restirendes Gas = 13,077 ccm.

Folglich 42,942 ccm CO_2 = 84,45 mgr CO_2 = 115,15 mgr $\text{U}^\dagger$
= 0,0537 gr Stickstoff.

Rohr II.

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,25 & & \\ \text{Hgo} = 41,76 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 41,89 \text{ cm} = 90 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,158 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 16,0^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 758,0 \text{ mm.} \end{array} \end{array}$$

$$V = 89,936 \text{ ccm}; P = 498,15 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 55,689 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 66,61 & & \\ \text{Hgo} = 18,60 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 16,83 \text{ cm} = 36 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,113 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 14,8^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 760,0 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 17,29 & & \end{array}$$

$$V = 36,97 \text{ ccm}; P = 272,61 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 12,58 \text{ ccm.}$$

$$\begin{array}{l} \text{Folglich: } 43,11 \text{ ccm CO}_2 = 84,78 \text{ mgr CO}_2 = 115,61 \text{ mgr } \overset{+}{\text{U}} \\ \quad \quad \quad = 0,05395 \text{ gr Stickstoff.} \end{array}$$

$$\text{Mittel: } 0,05382 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$5 \text{ ccm} = 0,0588 \text{ gr Stickstoff.}$$

$$\text{Harn enthält } 1,176 \% \text{ Stickstoff in Harnstoff.}$$

Versuchsserie H.

Harn III.

Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Entfernung der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Extractivstoffe.

200,2 ccm Harn

20,0 „ Salzsäure

90,0 „ Phosphorwolframsäure

310,2 ccm Mischung.

200,2 ccm des Filtrates = 129,2 ccm Harn wurden mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben und alkalisch gemacht. Das Filtrat wurde mit gleichem Volum alkalischer BaCl_2 -Lösung versetzt und je 15 ccm eingeschmolzen. 15 ccm = 4,8405 ccm Harn.

Kohlensäurebestimmung:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,35 & & \\ \text{Hgo} = 39,60 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 39,55 \text{ cm} = 84 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,14 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 17,3^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 752,6 \text{ mm.} \end{array} \end{array}$$

$$V = 84,32 \text{ ccm}; P = 489,11 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes Gesamtgas} = 51,035 \text{ ccm.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} \text{Hgu} = 64,65 & & \\ \text{Hgo} = 21,70 & \text{Kaliber} \left\{ \begin{array}{l} 19,85 \text{ cm} = 42 \text{ ccm} \\ 1 \text{ cm} = 2,11 \text{ ccm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} T = 16,8^\circ \text{ C.} \\ \text{Ba} = 752,2 \text{ mm.} \end{array} \\ \text{KOH} = 20,45 & & \end{array}$$

$$V = 43,266 \text{ ccm}; P = 314,54 \text{ mm.}$$

$$\text{Reducirtes restirendes Gas} = 16,87 \text{ ccm,}$$

Folglich: $34,165 \text{ ccm CO}_2 = 67,19 \text{ mgr CO}_2 = 0,04276 \text{ mgr Stickstoff.}$

Der Harn enthält also $0,883\%$ Stickstoff in Harnstoff.

Versuchsserie J.

Harn IV.

Harnstoffbestimmung nach Bunsen nach Entfernung der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Extractivstoffe.

200,2 ccm Harn
 20,0 „ Salzsäure
 120,0 „ Phosphorwolframsäure

340,2 ccm Mischung.

200,2 ccm des Filtrates = 117,8 ccm Harn wurden mit Kalkpulver (Ca(OH)_2) zerrieben und alkalisch gemacht. Das Filtrat wurde mit gleichem Volum alkalischer Cl_2Ba -Lösung versetzt und je 15 ccm eingeschmolzen. 15 ccm = 4,4136 ccm Harn.

Kohlensäurebestimmung:

Hgu = 65,15 Kaliber { 41,89 cm = 90 ccm T = 17,3° C.
 Hgo = 41,95 { 1 cm = 2,21 Ba = 752,6 mm;
 V = 90,354 ccm; P = 504,36 mm.
 Reducirtes Gesamtgas = 56,392 ccm.

Nach Absorption der Kohlensäure:

Hgu = 65,45
 Hgo = 22,85 Kaliber { 21,05 cm = 45 ccm T = 16,8° C.
 KOH = 21,56 { 1 cm = 2,14 ccm Ba = 752,2 mm;
 V = 46,09 ccm; P = 318,00 mm.
 Reducirtes restirendes Gas = 18,168 ccm.

Folglich: $38,224 \text{ ccm CO}_2 = 75,17 \text{ mgr CO}_2 = 0,04784 \text{ gr Stickstoff.}$

Der Harn enthält also $1,084\%$ Stickstoff in Harnstoff.

Berichtigungen zu unseren Aufsätzen in Band XXXVIII:

p. 573 Zeile 16 von unten lies „misst“ statt „meist“.

p. 622 Zeile 4 von oben lies „noch weiter“ statt „noch weit“.

Pfl. u. B.