(Physiologisches Laboratorium in Bonn.)

Ueber die Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat nach der Methode von Rautenberg und Th. Pfeiffer.

Von

E. Pflüger.

Theil I.

Kritische Erörterung.

Die quantitative Analyse des Stickstoffs im Harne nach Kjeldahl liefert Resultate von unvergleichlicher Schärfe, und die Zahl der Analysen, welche sich in ein paar Tagen ausführen lassen, übertrifft bei Weitem die durch irgend welche andere Methoden erzielbare, weil viele Analysen von einem Arbeiter gleichzeitig in Angriff genommen werden können. Es scheint deshalb, als sei eine Bearbeitung älterer Methoden, deren Endzweck ebenfalls die Bestimmung des Stickstoffs im Harne ist, eine überflüssige Arbeit.

Der genannte Vorzug der Kjeldahl'schen Methode setzt aber ein grösseres mit Abzügen versehenes chemisches Laboratorium voraus, und jede einzelne Analyse dauert, wenn sie sehr genaue Resultate geben soll, sehr viel länger als die Liebig'sche Titration, die in jeder Privatwohnung, ohne dass ätzende Dämpfe belästigen, in sehr kurzer Zeit ausführbar ist. Hierzu kommt als ganz besonderer Vorzug, dass nach den Untersuchungen, die ich mit Dr. Bohland ausgeführt habe, die Liebig'sche Methode, wenn man die von mir beschriebene Modification befolgt, gar keine Bestimmung des Harnstoffs ist, wie man bisher annahm, sondern den Stickstoffgehalt ziemlich annähernd im Allgemeinen zu ermitteln gestattet. Wenn es sich also um Untersuchungen handelt, in denen die einzelne Analyse in kurzer Zeit ausgeführt werden muss, wenn ein wohl ausgerüstetes chemisches Laboratorium nicht zu Gebote steht, und wenn annähernde Werthe genügen, wird man auch ferner die Titration mit Mercurinitrat nicht entbehren wollen.

Fernere Vereinfachungen dieser Methode dürften also immer willkommen sein.

In einer von Henneberg, Stohmann und Rautenberg schon im Jahre 1862 herausgegebenen Arbeit¹⁾ wurde ein neues, allerdings sehr einfaches Verfahren angegeben, um die Ausfällung des Chlors aus dem Harn zu umgehen, welche nach Liebig nöthig war.

Henneberg, Stohmann und Rautenberg hatten sich in jener 1862 herausgegebenen Untersuchung ferner der Vereinfachung bei der Liebig'schen Harnstofftitration bedient, dass sie gleich vor dem Zusatz von Quecksilberlösung **etwas** gebrannte Magnesia zusetzten, „so bemessen, dass die Flüssigkeit nach dem Austritren noch deutlich **sauer** reagirt“.

Weil unbestimmte Mengen Magnesia zugesetzt und unbestimmte Menge von Säure nach dem Austritren übrig bleibt, ergibt sich, dass bei dieser Methode die Titration im Anfange in alkalischer, am Ende in saurer Lösung ausgeführt wird. Da ich nun gezeigt habe, dass das Endresultat erheblich differirt, je nachdem man in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung den Harnstoff mit Mercurinitrat titrirt, so muss ein Verfahren, bei dem ein unbestimmter und von einem zum anderen Versuche veränderlicher Abschnitt der Titration in alkalischer resp. neutraler, ein anderer in saurer Reaction durchgeführt wird, zu unrichtigen Zahlen nothwendig führen.

Auf Veranlassung Henneberg's hat dessen früherer Assistent Rautenberg die hier besprochene Modification der Liebig'schen Methode weiter auszubilden gesucht, starb aber im October 1863 am Nervenfieber vor Publication, so dass diese von Henneberg selbst in das Werk gesetzt wurde²⁾.

Das Wesentlichste dieser Methode will ich mit den Worten des Autors wiedergeben³⁾:

„Zuerst wurde durch eine umfassende Reihe von Titrationsen, die sich auf die verschiedenartigsten Gemische von Harnstoff-Kochsalz- und Glaubersalzlösung bezogen, ermittelt, dass nur innerhalb sehr enger Mischungsverhältnisse daran zu denken gewesen wäre, auf dem beabsichtigten Wege zum Ziele zu kommen. Ins-

1) Liebig's Annalen 124, p. 192.

2) Rautenberg, Liebig's Annalen 133, p. 55.

3) Rautenberg, Annalen 133, p. 55.

besondere ergab sich der störende Umstand, dass bei hohem Kochsalzgehalt der Mischung (z. B. 5 ccm 2% Harnstoff und 10 ccm 2% Kochsalzlösung) die Endreaction mit Sodalösung: Entstehung eines gelben Niederschlages beim Zusammenbringen mit dem quecksilberhaltigen Probetropfen, — nicht mehr scharf, sondern von einem Probetropfen zum anderen verschwimmend hervortrat.

„Die Benutzung des bekannten Verhaltens, dass Sublimat im Gegensatz zu salpersaurem Quecksilberoxyd, durch Natron-Bicarbonat nicht gefällt wird, liess den Zweck dann in weit einfacherer Weise erreichen. Man wendet nämlich statt des bisher gebräuchlichen einfach kohlensauren, das doppelt kohlensaure Natron als Erkennungsmittel des Quecksilberüberschusses an und operirt im Uebrigen ganz nach der Modification des Liebig'schen Verfahrens, welches von uns a. a. O. beschrieben ist und wesentlich auf Folgendes hinausläuft.

„Von der harnstoffhaltigen Flüssigkeit werden zwei Proben à 15 ccm abgemessen. Die eine davon säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normalquecksilberlösung (30 ccm = 15 ccm 2% Harnstofflösung) hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. — Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs. Man lässt die Quecksilberlösung ohne vorhergehende Ansäuerung der Probe allmählich zufließen und bewirkt die Neutralisation der beim Entstehen des Harnstoffquecksilberoxyds frei werdenden Salpetersäure durch successiven Zusatz kleiner Mengen von reinem präcipitirten kohlensauren Kalk. Zur Prüfung, ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man mit dem Glasstab einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig gereinigte, an der Unterseite dicht mit Asphaltfirniss überzogene Glasplatte und bedeckt denselben mit einem Tropfen in Wasser aufgerührten doppelt kohlensauren Natrons, wobei das Erscheinen der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt.“ —

Wenn man davon absieht, dass die hier befolgte Correctur resp. Umgehung der Ausfällung des Chlors, aus secundären Gründen unzulässig ist, kann das Verfahren nur dann als zwar nicht a posteriori aber a priori chemisch halbwegs correct betrachtet werden, wenn die Prüfung mit doppelt kohlensaurem Natron

nur bei **saurer** Reaction der harnhaltigen Flüssigkeit geschieht und erst nach jedesmaliger Anstellung dieser Probe mit kohlensaurem Kalk, der nie im Ueberschuss zugesetzt werden darf, neutralisirt wird, worauf man mit dem weiteren Zusatz der Quecksilberlösung fortfährt. Das ist aber nicht gesagt und schwer ausführbar und wir werden bald sehen, dass dieser Punkt einer neuen Arbeit über dieselbe Methode, welche wieder auf Veranlassung von Professor Henneberg durch Dr. Th. Pfeiffer ausgeführt wurde, verhängnissvoll geworden ist.

Dr. Th. Pfeiffer¹⁾ glaubt zu dem Ergebniss gelangt zu sein, dass die Rautenberg'sche Harnstofftitration, besonders wenn sie mit den von Pfeiffer ermittelten Modificationen ausgeführt wird, mein Verfahren an Sicherheit und Einfachheit bei Weitem übertrifft.

Ehe ich deshalb die Methode Pfeiffer's bespreche, muss ich die Angriffe desselben gegen mich erst erledigen.

Es sollen nicht viele Worte verloren werden, wo er mir Ansichten zuschreibt, welche ich nirgends aufgestellt habe.

Pfeiffer behauptet: „Pflüger ist hiernach der Ansicht, dass lediglich sein als „stetige Methode“ bezeichnetes Verfahren zu richtigen Resultaten führe und dass somit alle bis dahin gemachten Harnstofftitrationen (— demnach auch zahlreiche grundlegende Stoffwechseluntersuchungen —) mit einem bedeutenden Fehler behaftet seien, den er zu 14⁰/₀ und mehr veranschlagt“²⁾.

Es war niemals meine Ansicht, dass nur meine Methode zu richtigen Resultaten führe; ich habe stets angenommen und auch ausgesprochen³⁾, dass man wahrscheinlich auch nach anderem Modus als dem meinigen den Harnstoff titriren könne. Aber dazu wäre eine Untersuchung nöthig, die diesen neuen Modus mit seinen Specialbedingungen ausgearbeitet hätte, was bis dahin nicht gesehen war.

Bis zu meinen Arbeiten⁴⁾ über die Analyse des Harnstoffs nach Liebig's Methode war von allen den paradoxen Bedin-

1) Dr. Th. Pfeiffer, Ueber die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs in Zeitschrift für Biologie. Bd. XX, p. 540 u. folg.

2) S. Th. Pfeiffer a. a. O., p. 540.

3) E. Pflüger, Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs. Bd. 51, p. 266.

4) E. Pflüger. Dies Archiv, **21**, 248. — **23**, 127. — **25**, 292. — **26**, 289.

ungen, die so stark den Titer der Mercurinitratlösung beeinflussen, wesentlich Nichts bekannt. Damit habe ich den Beweis geliefert, dass die vor mir publicirten Analysen, bei denen der Harnstoff nach Liebig's Methode bestimmt worden war, wenigstens sehr oft mit schweren Fehlern behaftet sein mussten, die sicher bis 14% und noch mehr betrugen¹⁾. Heute, nachdem ich selbst die mit Hülfe meiner Methode ausgeführte Titration des Harns mit Mercurinitrat im Verein mit Dr. Bohland sehr eingehend auf ihren Werth geprüft, bin ich noch mehr als früher überzeugt, dass ich Recht gehabt habe und weder von Gruber, noch von Voit, noch sonst Jemand widerlegt worden bin.

Auf Grund von Versuchen, die Pfeiffer mit Quecksilberlösungen ausführte, „deren Titer“, wie er ohne Berechtigung behauptet, „genau nach Pflüger gestellt war“, hat dieser Forscher nun gegen mich verschiedene Ausstellungen zu machen.

Aus den von Pfeiffer in Tabelle I seiner Arbeit mitgetheilten Titrationsversuchen mit 2%igen Harnstofflösungen und den zur Neutralisation angewandten Mengen von Normalsodalösung ergibt sich, dass die benutzte Mercurinitratlösung sehr viel freie Salpetersäure enthält, obwohl ich ausdrücklich bereits in meiner ersten die Harnstoffanalyse behandelnden Abhandlung²⁾ vorge-schrieben habe, dass diese Lösungen gar keine freie Salpetersäure enthalten sollen. Hier ist, wie ich schon dort (Bd. 21, p. 278 u. folg.) hervorhob, natürlich abgesehen von derjenigen sehr kleinen Menge freier Salpetersäure, welche auch nicht um eine Spur verringert werden kann, ohne dass sich basisches Salz ausscheidet. Ich gebrauche bei Titration von 10 ccm 2%iger Harnstofflösung nach Zusatz von 19,7 ccm meiner titrirten Quecksilberlösung nur 11,3 ccm Normalsodalösung zur Neutralisation, während Pfeiffer³⁾ unter denselben Verhältnissen (in seiner Arbeit Serie a in Tabelle I) 13,3 ccm nöthig hat. Der zu neutralisirende Säuregehalt ist bei Pfeiffer also um 17,7% grösser als meine Vorschrift gestattet. In einer besonderen Bemerkung sagt Pfeiffer⁴⁾, dass seine Quecksilberlösung „etwas“ mehr freie Salpetersäure enthalte, wo-

1) E. Pflüger. Dies Archiv, **21**, p. 261 etc.

2) E. Pflüger. Dies Archiv, Bd. **21**, p. 248.

3) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 542.

4) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 542.

mit er doch seine Behauptung widerlegt, dass der „Titer genau nach Pflüger gestellt war.“ —

Bei einer zweiten Quecksilberlösung, mit der seine Versuche der Serie d in Tabelle I¹⁾ angestellt sind, ergibt sich allerdings, dass die Menge von freier Säure meiner Vorschrift gemäss ist. Aber diese Lösung, mit welcher die Versuche der d-Reihe angestellt sind, hatte einen anderen Quecksilbergehalt, als er von mir vorgeschrieben ist. Folglich ist entgegen Pfeiffer's Behauptung auch diese Lösung nicht so hergestellt, wie ich es vorschreibe.

Ebenso hat die Quecksilberlösung, mit der die e-Reihe seiner Versuche (Tabelle I) ausgeführt ist²⁾, einen durchaus anderen Quecksilbergehalt, als es Liebig's und meiner Vorschrift entspricht. — In Reihe d beanspruchen 10 ccm 2%ige $\bar{U}$ -Lösung nur 19,0 bis 19,3 ccm dieser Hg-lösung; in Reihe d 10 ccm 2%ige $\bar{U}$ -Lösung gar 23,7 ccm Hg-lösung, statt 20 ccm Quecksilberlösung in jedem Fall. Da man weiss, wie viel das Resultat durch die Concentration der Lösungen bei der Liebig'schen Methode beeinflusst wird, so ist es schwer begreiflich, wie Einer, der über den Werth der Methode arbeiten und urtheilen will, die absolut nothwendigsten Voraussetzungen und Vorschriften durchaus vernachlässigen kann.

Nachdem Pfeiffer eigentlich selbst eingestanden, dass seine Lösungen zu viel freie Salpetersäure enthielten und mehrfach einen ganz andern Titer besaßen, obwohl er vorher hervorgehoben, dass die Titer „genau nach Pflüger“ gestellt seien, geht er dann dazu über zu beweisen, dass bei der Pflüger'schen Methode ein höherer Säuregehalt von wesentlichem Einfluss auf das analytische Resultat ist.

Pfeiffer³⁾ sagt:

„Beim Rautenberg'schen Verfahren bleibt also in der That ein höherer Säuregehalt der Quecksilberlösung auf die Harnstoffbestimmung ohne wesentlichen Einfluss, wogegen ein solcher bei der Pflüger'schen Methode deutlich hervortritt.“

Pfeiffer hat also eingesehen, dass der **Säuregrad** meiner titrirten Quecksilberlösung von wesentlichem Einfluss auf das Re-

1) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 542.

2) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 542.

3) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 545.

sultat ist, arbeitet aber gleichwohl mit einem **anderen Säuregrad**, als ich ihn vorschreibe und macht trotzdem die erhaltenen Ungenauigkeiten dann meiner Methode zum Vorwurf.

Denn er sagt (a. a. O. p. 549):

„Bei meinen nach Pflüger gemachten Titrationen lieferte seine Correction auch nicht immer genaue Resultate.“

Kann das denn nicht durch die zu grosse Menge der freien Säure bedingt sein? Also nur der **fehlerhaften** Anwendung meiner Methode zur Last fallen?

An einer anderen Stelle hat Pfeiffer nicht im Gedächtniss, was er hier meiner Correction vorwirft. Denn Pfeiffer (a. a. O. p. 547) sagt nun:

„Infolge dessen enthalten einige Lösungen (z. B. die für Serie a „Tabelle I benutzte) etwas mehr freie Salpetersäure, indessen „nur in so geringer Menge, dass sie ohne wahrnehmbaren Einfluss auch bei dem Pflüger'schen Verfahren geblieben ist.“

Bei der Erwähnung meiner Correctionsformel mag dann noch ein Tadel besprochen werden, der zuerst von Max Gruber ausgeht, aber mir so unwesentlich schien, dass ich nicht darauf antwortete. Pfeiffer bringt diesen Tadel an mehreren Stellen wieder vor.

„Der von Gruber hiergegen (Pflüger's Correctionsformel) erhobene Einwand“, sagt Th. Pfeiffer¹⁾, „dass Pflüger ungleichmässig vorgeht, indem er bei der Titerstellung obige Formel ausser Acht lässt, ist bereits erwähnt.“ Dieser Gedanke Gruber's gefällt Th. Pfeiffer so ausserordentlich, dass er in einer besonderen Anmerkung (p. 546) nochmals hervorhebt:

„Vgl. in dieser Hinsicht z. B. die Bemerkung von Gruber „(Zeitschr. f. Biologie Bd. 17. S. 43), dass Pflüger die Correction „für Verdünnung mit Sodalösung gerade bei der Titerstellung „nicht anwendet.“

Auf diesen Vorwurf erwidere ich:

Thatsache ist es:

10 cem 2% iger Harnstofflösung brauchen bei meiner Methode 20cem der Liebig'schen Quecksilberlösung; also ist 1cem Hg-lösung = 0,010gr Harnstoff. Sobald 1 Volum Harnstoffhaltiger Flüssigkeit bei meiner Methode 2 Volumina Liebig'scher Queck-

1) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 549.

silberlösung braucht, ist die Harnstofflösung sicher 2% ig. Die auszuführende Correctur ist also $= \pm 0,0$. Weil nun für Harnstofflösungen anderen %gehaltes 1 ccm der Liebig'schen Lösung nicht mehr $= 0,01$ gr Harnstoff, war eine Correctionsformel nöthig; und diese musste natürlich bei Anwendung auf 2% ige Lösungen den zu addirenden Werth $= 0$ machen und das leistet meine Formel in der That sehr nahezu.

Meine Correctionsformel ist ¹⁾:

„Nennt man das Volum der Harnstofflösung plus dem Volum der Sodalösung, welche zur Neutralisation angewandt, plus dem Volum irgend einer anderen Flüssigkeit, welche frei von Harnstoff hinzugefügt wurde: V_1 und das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung V_2 , so ist die Correctur C

$$C = - (V_1 - V_2) \times 0,08''.$$

Bei Titration von 10 ccm 2% Harnstofflösung sind zur Neutralisation von 19,7 ccm Hg-lösung 11,3 ccm Normal-Sodalösung und zur Ausfällung des Harnstoffs und Erzeugung des Index 20,0 ccm der Liebig'schen Quecksilberlösung nothwendig.

Also

$$V_1 = 21,3$$

$$V_2 = 20,0$$

$$C = - (21,3 - 20) \times 0,08 = - 0,1 \text{ ccm}$$

d. h. die anzuwendende Correctur darf als Null angesehen werden, denn sie fällt in die Beobachtungsfehler; folglich kommt meiner Formel allgemeine Gültigkeit für den Harn in den von mir bezeichneten Grenzen zu. Das ganze Gerede ist schon deshalb ganz gegenstandslos, weil der Titer der Quecksilberlösung von einem Tage zum anderen je nach der **Temperatur** des Laboratoriums, der Helligkeit und Farbe des Tageslichts sowie der Empfindlichkeit der Retina um 0,1 ccm und mehr Hg-Lösung für 10 ccm 2% ige $\ddot{U}$ -lösung schwankt.

Wozu sollte ich also bei der Stellung des Titers eine Correctur anbringen, die praktisch ohne Bedeutung ist?

Es wäre ja übrigens leicht, wenn auch zwecklos, die Correctur bei der Stellung des Titers absolut $= 0,000$ zu machen dadurch, dass man die neutralisirende Sodalösung etwas stärker nimmt. 10 ccm dieser müssten 11,3 ccm der Normallösung aequivalent sein.

1) Dies Archiv 21, p. 266.

Natürlich setzte dies voraus eine Prüfung, ob und um wieviel der Factor 0,08 meiner Correctionsformel zu ändern wäre. Irgend ein Vortheil wird durch das Alles aber nicht erzielt.

Der gesunde Menschenverstand sagt übrigens Jedem, dass eine empirische Correctionsformel wie die meinige oder die von irgend Jemand absolut strenge und absolut allgemein niemals passt. Ich selbst habe experimentell gezeigt, dass sie bei sehr grossen Verdünnungen und bei höheren Concentrationen im Stiche lässt, aber innerhalb derjenigen Breite der Concentration der Harnstofflösungen, welche beim praktischen Gebrauche gewöhnlich vorkommen und innerhalb der Fehlergrenzen der Methode richtige Werthe liefert. Es wurde bei allen Berechnungen und der experimentellen Begründung meiner Correctionsformel stets vorausgesetzt, dass die Quecksilberlösung nach Liebig's Vorschrift 71,5 gr Quecksilber im Liter enthalte.

Die einzig correcte Erörterung wäre, welcher Fehler bei Titration der Harnlösungen begangen wird, die genau 2% Harnstoff enthalten, wenn die verbrauchte Anzahl ccm Quecksilberlösung nach meiner Formel corrigirt wird, obwohl bei Stellung des Titors die Correction nicht ausgeführt wurde, da der zu addirende Correctionswerth nahezu = Null.

Ich habe zu dem Ende durchstudirt sämtliche Analysen, welche Dr. Bohland mit Menschen- und Hundeharn ausgeführt hat. Es sind deren 63, und publicirt sind alle für die Berechnung der Correcturen nothwendigen Daten, sodass Jeder mich controliren kann. (S. Bohland. Dies Archiv 35.) — Ebenso sind von mir alle im Bd. 36 dieses Archives publicirten Analysen bearbeitet, welche ich selbst persönlich nach meiner Methode ausgeführt habe; es sind deren 46, sämmtlich mit menschlichem Harne sehr verschiedener Individuen.

Unter diesen 109 nach meiner Methode ausgeführten Titrationsanalysen mit Menschen- und Hundeharn kam es nur 2mal vor, dass wirklich 2% ige Harnstofflösungen titrirt wurden. Es ist dies der Versuch 49 Bohland's im Bd. 35 des Archivs und der Versuch 44 von Pflüger und Bohland in Bd. 36. Nimmt man noch die Versuche hinzu, wo die Harnstofflösungen nahezu, aber immer kleiner als 2% ige sind, so finden sich im Ganzen 7 Versuche unter den 109, die wegen des gerügten Fehlers in Frage kommen. Dass so wenige Versuche in Betracht zu ziehen sind,

liegt daran, dass durch den Zusatz der Barytmischung, der Silberlösung und beim Hundeharn der nothwendigen Verdünnung fast alle Harnmischungen weniger als 2% Harnstoff enthalten.

Um dem Leser einen Einblick in die Grösse des Fehlers, der nun factisch in Folge der Unvollkommenheit der Formel in 7 von 109 Fällen begangen worden ist, zu gewähren, habe ich folgende Tabelle zusammengestellt.

Nr. des Versuchs.	Volum der Harnmischung d. i. Harn + Barytmischung in cem.	Volum der zugesetzten Silberlösung in cem.	Gesamtvolum der Harnmischung in cem.	Normalsodalösung in cem.	Uncorrigirtes nöthiges Volum der Quecksilberlösung in cem.	Corrigirtes nöthiges Volum der Quecksilberlösung in cem.	Differenz des uncorrigirten und corrigirten Volums in cem.	Angabe der Quelle.
26	12,5	0,7	13,3	14,2	25,2	25,02	0,18	Bohland. Dies Archiv, Bd. 35, p. 199.
27	12,5	0,6	13,2	14,1	25,2	25,04	0,16	
46	12,5	1,0	13,5	14,3	25,4	25,20	0,20	
47	12,5	0,6	13,1	14,2	25,30	25,14	0,16	
49	12,5	0,4	12,9	14, 5	25,90	25,80	0,10	
44	—	—	21,77	23,9	41,80	41,50	0,30	Pflüger & Bohland. Dies Archiv, Bd. 36, p. 102.

Wie man sieht ist der eventuelle Fehler, der etwa durch meine Formel bedingt sein könnte, von einerlei Ordnung mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern. Dabei fragt es sich, ob denn nun, da der Harn neue Complicationen in die aus Lösungen reinen Harnstoffs abgeleiteten Regeln bringt, das Unterlassen der Correctur einen richtigeren Werth erzielt hätte. Nehmen wir zu dem Ende den Versuch, wo die Differenz des corrigirten und uncorrigirten Werthes die maximale je beobachtete Grösse erreicht von 0,3 cem. Der wirkliche Harnstoffgehalt dieses Harns ist auf Grund der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmung = 4,10%
 auf Grund des corrigirten Volums der Hg-lösung = 4,149 „
 auf Grund des uncorrigirten Volums der Hg-lösung = 4,180 „

Man sieht, dass vermöge der durch den Harn bedingten Complication der Erwartung entgegen gerade das corrigirte Volum dem wahren Werthe näher liegt als das nicht corrigirte.

Hiermit dürften die Tadel von Gruber und Th. Pfeiffer ihre Erledigung gefunden haben mit Rücksicht auf die 2% igen Lösungen.

Schliesslich verweise ich auf meine umfassende mit Dr. Bohland ausgeführte Arbeit, in der an 46 verschiedenen Harnen durch Hunderte von Analysen der Beobachtungsfehler festgestellt ist, der meiner Methode anhaftet. Im Mittel von allen Analysen ergibt meine Methode den Stickstoff um 0,2% kleiner als die ganz sichere Kjeldahl'sche Bestimmung.

Ich habe mit Dr. Bohland alle Daten publicirt, damit Jeder mit Benutzung meiner Correctionsformel den wahren Werth sich selber berechnen könne. Demnach ist meine Methode mit ihrer Formel gegen die Einwendungen jener Forscher sicher gestellt.

Wenden wir uns nunmehr zu den positiven Leistungen, die Dr. Th. Pfeiffer auf Anregung von W. Henneberg zu Tage gefördert hat. Das Wesentliche von Pfeiffer's Methode liegt darin, dass er dem Harn vor Zusatz der Hg-lösung kohlensauren Kalk in so grosser Menge zufügt, dass dieser bis zum Ende der Titration immer im Ueberschusse vorhanden ist. Der Index wird mit Natriumbicarbonat gewonnen.

Pfeiffer's Untersuchung¹⁾ ist auf einen im Princip unrichtigen Gedanken d. h. auf eine Reaction gegründet, die chemisch unmöglich ist. Mangelhafte Ausführung des Experimentes hat dann bewirkt, dass Pfeiffer den inneren Widerspruch seines Verfahrens nicht bemerkte.

Zur specielleren Begründung erörtern wir zunächst die Chlorbestimmung.

Bei der Titration des Harnstoffs im natürlichen Harn mit Mercurinitrat wirkt dieses bekanntlich im Anfange auf das Kochsalz, wobei Subliment entsteht, ein im Wasser leicht löslicher, farbloser, den Harnstoff nicht fällender Körper.

Aus diesem Grunde erzeugt Mercurinitrat, wenn es zu Harn gesetzt wird, der am besten ein wenig mit Salpetersäure ange-

1) Zeitschrift für Biologie Bd. XX, p. 541.

säuert ist, im Anfang meist keinen bleibenden Niederschlag, der sich erst einstellt, nachdem eine grössere Menge von Mercurinitrat dem Harn zugesetzt worden ist. Man stellte sich vor, dass dieser Punkt, der durch die entstehende Trübung charakterisirt ist, den Augenblick bezeichnete, in dem alles Kochsalz durch Mercurinitrat zersetzt sei. Liebig¹⁾ kam zuerst auf den Gedanken, dieses Verhalten von Lösungen, welche Kochsalz und Harnstoff enthalten, auch zur quantitativen Analyse des Kochsalzes zu verwerthen.

Die grösste Vereinfachung dieser Methode haben, wie bereits oben erwähnt, W. Henneberg und F. Rautenberg empfohlen. Man merkt sich im Harn den Punkt, wo Mercurinitrat dauernden Niederschlag macht und zieht das bis dahin verbrauchte Volum Mercurinitratlösung von der gesammten Menge ab, die erforderlich ist, um allen Harnstoff auszufällen. Da die Ausfällung des Harnstoffs an der Anwesenheit freien Mercurinitrates erkannt wird, neben dem aber natürlich auch Mercurichlorid vorhanden ist, so empfahl Rautenberg mit Natriumbicarbonat den Index zu nehmen, da dies wohl auf das Nitrat, nicht aber auf das Chlorid des Quecksilbers wirkt.

Habel und Fernholz²⁾ haben, meiner Aufforderung folgend, in einer eingehenden Untersuchung gezeigt, dass die Methode von Henneberg-Rautenberg unsichere Resultate liefert. Dr. Pfeiffer sieht sich gezwungen auf Grund einer in Henneberg's Laboratorium ausgeführten Arbeit zu erklären³⁾:

„Bei Harnstoffbestimmungen im menschlichen Harn wollte es dagegen nicht gelingen, mit der Rautenberg'schen Kochsalz-correction zutreffende Zahlen zu gewinnen; es hat sich daher die von Henneberg in seiner Mittheilung über Rautenberg's Versuche ausgesprochene Vermuthung⁴⁾, dass die Rautenberg'sche

1) J. Liebig, Ueber einige Harnstoffverbindungen und eine neue Methode z. Bestimmung v. Kochsalz u. Harnstoff im Harn. *Annalen*. Bd. 85, p. 297.

2) S. Habel und Fernholz. *Dies Archiv*, **23**, 85 und **24**, 406.

3) S. Th. Pfeiffer a. a. O. p. 558.

4) Was hier Dr. Pfeiffer eine „Vermuthung“ nennt, klingt im Original folgendermaassen: „Versuche mit Harn des Menschen und der Fleischfresser liegen zwar bis dahin nicht vor, doch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Reaction mit doppelt kohlensaurem Natron sich auch bei diesen Harnarten bewähren wird.“ S. Rautenberg, Versuche über Harnstoff- und Ammoniakbestimmung im Harn etc., mitgetheilt von W. Henneberg. *Liebig's Annalen*, B. 133, p. 57.

Methode ohne Weiteres auch auf menschlichen Harn anwendbar sei, nicht bethätigt.

„In einer Reihe diesbezüglicher Versuche zeigten sich so „widersprechende Umstände, dass auch von einer eventuellen Modification Abstand genommen werden musste.

„In den schwach angesäuerten Harnbarytmischungen trat „z. B. bisweilen auf Zusatz des ersten Tropfens Quecksilbernitrat „eine Trübung ein, trotzdem grössere Mengen Kochsalz nachweisbar waren etc.“

Wenn Th. Pfeiffer zuzugeben gezwungen ist, dass Habel und Fernholz wenigstens für den Harn des Menschen und der Fleischfresser mit ihrer Einsprache gegen die Methode von Rautenberg und Henneberg durchaus im Rechte waren; dass also die Behauptung Henneberg's von der Anwendbarkeit dieser Methode auch auf diese Harnen auf einem Irrthume, folglich auf falschen Voraussetzungen beruhte, so hätte Dr. Pfeiffer, der jetzt auf Veranlassung Henneberg's arbeitet, besser die Behauptung unterlassen, dass die von Habel und Fernholz gegen die Rautenberg-Henneberg'sche Kochsalzcorrection erhobenen Einwände wesentlich auf falschen Voraussetzungen beruhen¹⁾. Denn es ist ja klar, dass diese Behauptung Pfeiffer's sich nur auf Nebensächliches beziehen kann. Für die Analyse des menschlichen Harnes muss also auch nach Pfeiffer das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt werden.

Im Grunde genommen handelt es sich bei Rautenberg-Henneberg um die Bestimmung des Harnstoffs nach einer vereinfachten Methode. Statt mit Soda, wie Liebig es vorschrieb, neutralisirt Rautenberg die „beim Entstehen des Harnstoff-„Quecksilberoxyds freiwerdende Salpetersäure durch successiven „Zusatz kleiner Mengen von reinem präcipitirtem kohlen-sauren „Kalk. Zur Prüfung, ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man „mit dem Glasstabe einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig „gereinigte, an der Unterseite dicht mit Asphaltfirniss überzogene „Glasplatte und bedeckt denselben mit einem Tropfen in Wasser „aufgeführten doppeltkohlen-sauren Natrons, wobei das Erscheinen

1) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 541.

„der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt“¹⁾.

Da nun Pfeiffer sich die chemischen Vorgänge nicht klar gemacht hat, so müssen wir zur Beurtheilung seiner Methode auf folgende leicht zu constatirende und theilweise längst bekannte Thatsachen hinweisen.

1) Wenn man zu in Wasser aufgeschwemmtem kohlensauren Kalk ein Paar Tropfen Mercurinitrat fügt, so entsteht sofort eine gelbe Farbe. Es haben also der kohlensaure Kalk und das Mercurinitrat sich theilweise in Calciumnitrat und Quecksilberhydroxyd, resp. basisches Mercurinitrat umgesetzt. CO_3Ca und $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ können also nicht nebeneinander bestehen, ohne dass sie sich zersetzen unter Abscheidung eines rothen Productes.

2) Wenn kohlensaurer Kalk in einer Harnstofflösung aufgeschwemmt ist und Mercurinitratlösung in nicht zu grosser Menge hinzugefügt wird, so bleibt die Flüssigkeit, resp. der dünne Brei schneeweiss, selbst wenn der kohlensaure Kalk immer im Ueberschusse vorhanden ist. Daraus folgt, dass das Quecksilber resp. das basische Nitrat desselben jetzt mit dem Harnstoff eine bei neutraler Reaction unlösliche Verbindung eingetret, welche weiss ist. Es kann also jetzt keine rothe Verbindung entstehen.

3) Sobald auf diese Weise nach hinreichendem Zusatz von Mercurinitrat aller Harnstoff gefällt ist und nun noch ein kleiner Ueberschuss von Mercurinitrat zu der Flüssigkeit gefügt wird, so wirkt er sofort auf den im Ueberschusse vorhandenen kohlensauren Kalk. Die bisher schneeweisse Flüssigkeit wird plötzlich rothgelb. Dieser Farbenwechsel markirt sich aber um so undeutlicher, je grösser der Ueberschuss des kohlensauren Kalkes ist, weil die kleinen Mengen des rothen Niederschlags von den grossen des weissen pulverigen kohlensauren Kalkes verdeckt werden. Hat man es nun gar mit Harn zu thun, durch dessen Farbstoff die Flüssigkeit von Anfang an einen gelben Schein annimmt, so wird der Augenblick, wo jener Farbenwechsel auftritt, etwas unsicher zu beobachten.

4) Wenn man in mit Wasser aufgeschlämmten kohlensauren Kalk Salpetersäure in zur Zersetzung des Carbonats unzureichen-

1) Rautenberg, Harnstoff- und Ammoniakbestimmung etc., mitgetheilt von W. Henneberg in Liebig's Annalen, 133, 56.

der Menge giesst, umschwenkt und mit empfindlichem neutralen Reagenspapier prüft, wird man die Reaction scharf sauer finden — nicht durch die freigewordene Kohlensäure, sondern durch die Salpetersäure, welche noch nicht Zeit gefunden hat, sich mit kohlen-saurem Kalk zu sättigen. Man braucht auch das Pulver nach dem Zusatz der Salpetersäure nur zu betrachten, um aus der langen Dauer des Ausstrühens der Kohlensäurebläschen von den Kalk-carbonattheilchen sich zu überzeugen, dass die Neutralisation Zeit benöthigt, weil eine fast unlösliche Substanz, wie Kalkcarbonat, auf eine lösliche wirken soll. Schüttelt man öfters zur Begünstigung der Ausgleichung die Mischung, so tritt dann alkalische Reaction als Zeichen auf, dass die Neutralisation vollzogen ist. Denn kohlen-saurer Kalk reagirt nicht ganz schwach alkalisch.

Da diese Bemerkung Manchem auffallend sein wird, sei dieselbe näher begründet.

Als ich den mit Wasser aufgeschwemmten kohlen-sauren Kalk mit recht gutem empfindlichen neutralen Lackmuspapier prüfte, wurde dasselbe zwar nicht sofort aber allmählich bei dauernder Berührung so stark blau, dass ich mich desshalb überzeugen wollte, ob Calciumcarbonat in Wasser trotz seiner so geringen Löslichkeit wirklich so stark alkalisch reagire.

Ich pulverisirte Kalkspath und wusch lange mit destillirtem Wasser aus: Reaction wie oben alkalisch. — Wiederholung des Versuchs mit pulverisirtem weissen Marmor mit ganz demselben Erfolg. — Als ich die Pulver in Wasser aufschwemmte, Kohlensäure durchleitete, abfiltrirte, das Pulver auf dem Filter mit destillirtem Wasser auswusch, und es dann wieder prüfte, war es abermals wie vorher alkalisch. — Gefällt wurde aus einer Lösung von salpetersaurem Kalk mit kleinen Mengen von Sodälösung kohlen-saurer Kalk, wobei salpetersaurer Kalk immer im Ueberschuss blieb, abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen: das Pulver machte neutrales Lackmuspapier ganz blau. — Ich schwemmte das Pulver in Wasser auf, leitete Kohlensäure durch, filtrirte ab, wusch mit destillirtem Wasser aus: dasselbe Verhalten wie vorher. — Von mir dargestellter oxalsaurer Kalk wurde gegläht, um ihn in kohlen-sauren zu verwandeln. Ich behandelte diesen mit Kohlensäure, wusch mit destillirtem Wasser aus: das Pulver reagirte alkalisch.

Ich versetzte aufgeschwemmten, nach meiner Ansicht ganz

reinen kohlensauren Kalk mit grösseren Mengen Salpetersäure, so dass viel Kohlensäure entwich, aber ein Rest von kohlensaurem Kalk blieb, der mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde. Er reagirte alkalisch.

Man kann demnach nicht zweifeln, dass gutes neutrales Reagenspapier durch in Wasser aufgeschwemmtes Pulver von Calciumcarbonat allmählich stark gebläut wird.

Nun pflegen die Chemiker in wässrigen Flüssigkeiten gelöste Säure oft durch überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk zu sättigen und in Anbetracht der geringen Löslichkeit des Kalkcarbonates diese Operation als Neutralisation zu bezeichnen. Ich will in dieser Arbeit den gebräuchlichen Ausdruck beibehalten; wenn ich dann von dem durch kohlensauren Kalk neutralisirten Harn rede, setze ich voraus, dass die Neutralisation durch den Nachweis der eingetretenen **Alkalescentz** festgestellt ist.

5) Weil nun bei der Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat stets beträchtliche Mengen von Salpetersäure frei werden, so wird es bei Rautenberg's Methode stets eine je nach den Umständen bald längere, bald kürzere Periode geben, in welcher die Flüssigkeit **sauer reagirt und unzersetztes Mercurinitrat** ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) enthält, obwohl ein Ueberschuss an kohlensaurem Kalk vorhanden ist. Wenn nun die Analytiker, wie es jetzt trotz meiner Warnung Pfeiffer wieder gethan, mit Mercurinitratlösungen arbeiten, welche grössere Mengen **freier** Salpetersäure enthalten, so wird jene Periode saurer Reaction bedeutend verlängert, wovon ich mich überzeugt habe. Die Folge ist, dass die Endreaction auf den Index angestellt wird, während die Neutralisation noch lange nicht vollzogen ist.

In der That beweisen die Beschreibungen und Resultate der Versuche, dass Rautenberg und besonders Pfeiffer, welcher als Vorzüge seines Verfahrens der Pflüger'schen Methode gegenüber rühmt, „die grösste Sicherheit, dass durch etwaige Verschiedenheiten bei der Neutralisation keine Fehler entstehen“¹⁾, ich sage, die Angaben Pfeiffer's beweisen, dass er meistens mit sauren Harnen gearbeitet hat, weil er versäumte, sich von der Reaction des Harnes zu überzeugen. Sonst hätte er einsehen müssen, dass die von ihm vorgeschriebene Reaction mit Bicarbonat nur ein-

1) Th. Pfeiffer a. a. O. p. 546.

treten kann, wenn die Harnstofflösung sauer ist durch freie Salpetersäure, d. h. wenn die Bedingung eben nicht existirt, welche gerade den Vorzug seiner Methode ausmachen soll.

Ich habe mich bei Harnstofflösungen und Harnen überzeugt, dass ausnahmslos die Reaction des Index in der Flüssigkeit selbst zuerst eintritt, wenn Ueberschuss von kohlensaurem Kalk vorhanden ist. **Wartet man** nach wiederholter Prüfung mit gutem neutralem Reagenspapier, **bis die Neutralisation stattgefunden hat**, d. h. bis das neutrale Lackmuspapier sich bläut und macht nun die Reaction auf den **Index** mit **Bicarbonat**, so wird man finden, dass der Harn tropfen **weiss** bleibt, wenn er **weiss** war oder **so gelb, wie er bereits vorher erschien**. Es kann ja auch gar nicht anders sein.

Dass Pfeiffer besonders, fast stets bei stark saurer Reaction seines Harns vermuthlich oft nach ungenügendem Zusatz von Kalkcarbonat gearbeitet hat, geht mit Sicherheit aus folgender Vorschrift desselben hervor:

„10 resp. 15 cc einer Harnstofflösung oder einer Liebig'schen Harnbarytmischung (die Kochsalzcorrection soll vorläufig „unberücksichtigt bleiben) werden in einem Becherglase mit überschüssigem (?) reinem Kalkcarbonat versetzt. Die Quecksilberlösung lässt man, unter starkem Umrühren mit einem Glasstabe „von Anfang an, aus der Bürette zufließen. Während dann die „Endreaction bei reinen Harnstofflösungen sehr scharf schon im „Becherglase selbst eintritt (zur Sicherheit ist jedoch immer die „Natriumbicarbonatprobe gemacht), muss bei den meisten Harnen „die Tüpfelmethode Anwendung finden¹⁾. Zu diesem Zwecke „waren in bekannter Weise nach und nach immer einige Probetropfen auf eine Glasplatte, deren untere Seite mit schwarzem „Asphaltlack überzogen ist, aufgetragen und ein Tropfen aufgeschlemmtes, gereinigtes Natriumbicarbonat hinzugefügt. Der geringste Ueberschuss von Quecksilbernitrat wird so durch den sich

1) Hier sieht er in der Harnstofflösung die wesentliche Reaction, weil der Farbstoff sie nicht verdeckt, was im Harn oft der Fall ist und macht doch die ganz überflüssige Reaction mit Bicarbonat, weil er sich von den Erscheinungen keine genügende Rechenschaft ablegt.

„scharf abhebenden braunen Ring von ausgeschiedenem basischen „Quecksilbernitrat sicher erkannt“¹⁾.

Wie kann denn ein Ueberschuss von Quecksilbernitrat sein, wenn gleichzeitig ein Ueberschuss von kohlenisaurem Kalk in der Flüssigkeit ist und bis zur Sättigung der entstandenen Salpetersäure gewartet wurde?

Dass diese Bemerkung hier am Platze ist, wird durch folgenden Passus des Dr. Th. Pfeiffer²⁾ sicher gestellt. Er sagt:

„Das Charakteristische der Rautenberg'schen Methode besteht darin, dass die Neutralisation der zu titirenden Flüssigkeit „durch successiven Zusatz von kleinen Mengen Kalkcarbonat bewirkt wird. Selbstverständlich lässt sich aber damit der Neutralisationspunkt nicht genau treffen, es wird vielmehr aller „Wahrscheinlichkeit nach stets etwas Kalkcarbonat im Ueberschuss „vorhanden sein, und man arbeitet daher aller Voraussicht nach „stets in neutral gehaltenen Flüssigkeiten. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen auch die Rautenberg'schen „Beleganalysen, in denen eine dem Harne zugesetzte bestimmte „Menge Harnstoff stets richtig wieder gefunden wurde; bei wechseln „der saurer und neutraler Reaction, konnte dies, wie Pflüger „nachgewiesen hat, nicht der Fall sein³⁾. Um nun aber in dieser „Hinsicht sicher zu gehen, habe ich es vorgezogen, Kalkcarbonat „im Ueberschuss vor Beginn der Titration den betreffenden Lösungen „zuzusetzen, wodurch in allen Fällen eine ganz gleichmässige Neutralisation der fortwährend frei werdenden Salpetersäure bewirkt „wird. Während also Pflüger zunächst mit neutralen, dann mit „fortschreitend saurer werdenden Flüssigkeiten arbeitet und erst „kurz vor Erscheinen der Endreaction neutralisirt, sind bei den „vorliegenden Untersuchungen etwaige, aus einem verschiedenen „Säuregrad erwachsende Fehlerquellen vollständig eliminirt.“

Das ist Alles vollkommen irrig.

Denn es bleibt gewiss, dass wenn der Index so mit Natriumbicarbonat gelingt, wie es Pfeiffer beschreibt, die Flüssigkeit

1) Th. Pfeiffer, a. a. O. p. 546.

2) Th. Pfeiffer, a. a. O. p. 541.

3) Diese Bemerkung ist deshalb nicht zutreffend, weil Rautenberg ja bei der Stellung des Titors ähnlich verfuhr, und der Zufall bei der gar kleinen Zahl von Versuchen seine Hand im Spiele hatte.

entschieden sauer ist. Wie ich mich überzeugete, ist es gar nicht leicht, gleich von vorne herein dem Harne so viel Kalkcarbonat zuzusetzen, dass am Ende der Titration noch ein Ueberschuss vorhanden ist, der nicht gar zu gross ausfällt und dadurch den Index verwischt. Wie oft glaubte ich nach Zusatz eines Theelöffels Kalkcarbonat genug genommen zu haben und fand bei Prüfung mit Reagenspapier, dass lange vor Beendigung der Titration die gesammte Kalkcarbonatmenge aufgebraucht war und ein neuer Zusatz nothwendig wurde. Pfeiffer hat offenbar diese Prüfung versäumt und fast stets mit unzureichender Kalkmenge gearbeitet, weshalb er auch den Umschlag der Farbe im Harne so oft vermisste.

Dass er nicht selbst die Grube gemerkt hat, in die er fiel, ist um so auffallender, als er in obigem Passus folgendermaassen fortfährt:

„Es sei noch bemerkt, dass jeder Tropfen Quecksilbernitrat „in mit reinem (nicht harnstoffhaltigem) Wasser aufgeschlemmten „Kalkcarbonat eine Braunfärbung hervorruft, indem die Spuren „von freier Säure die Umsetzung einleiten“ ¹⁾.

Demnach muss doch im Harn das überschüssige Kalkcarbonat das überschüssige Mercurinitrat auch ausfällen, wenn man es nur abwartet, und was soll dann noch das Natriumbicarbonat, da doch dieselbe Arbeit, die es thun kann, schon durch das Calciumcarbonat gethan ist.

Pfeiffer wurde verhindert diesen einfachen Schluss zu machen, weil er offenbar immer sicher zu sein glaubte, dass er genug Kalkcarbonat dem Harne zugesetzt habe, dieser also neutral sein müsse, und fortwährend bemerkte, wie der weisse Brei durch Bicarbonat von einer gewissen Periode ab sofort gelbbraun wurde, weil natürlich das in Lösung befindliche Natronsalz viel geschwinder als das ungelöste Kalkcarbonat auf das durch überschüssige Salpetersäure gelöste Mercurinitrat wirkte oder weil vielleicht oft gar kein Kalkcarbonat da war. Pfeiffer merkte das nicht, weil ja auch die Harnstoffquecksilberfällung einen weissen Brei im Becherglas bildet.

Pfeiffer muss sich stillschweigend in die Idee eingelebt

1) Th. Pfeiffer, a. a. O. p. 546.

haben, dass im Harn überschüssiger kohlensaurer Kalk auf überschüssiges Mercurinitrat nicht einwirke.

Pfeiffer hat also den Index zu einer Zeit genommen, wo neben Mercurinitrat freier Harnstoff existiren konnte, d. h. vor vollendeter Umsetzung. Jeder kann sich hiervon überzeugen, wenn er wie Pfeiffer verfährt, nach Feststellung des gelben Index mit Bicarbonat aber weiter mit CO_2Ca versetzt, umschüttelt, die alkalische Reaction abwartet und dann abermals mit Bicarbonat prüft. Die Probe fällt jetzt oft genug weiss aus, sowie auch der Brei im Becherglas weiss ist: also die Titration ist noch nicht zu Ende.

Pfeiffer ist in Folge der Täuschungen über seine Neutralisationsmethode so befriedigt, dass er sich zu folgenden Sätzen berechtigt glaubt:

„Als Vorzüge dieser Methode, namentlich dem Pflüger'schen „Verfahren gegenüber, ergeben sich aus dem Vorhergehenden:

„1. Grösste Sicherheit, dass durch etwaige Verschiedenheiten „bei der Neutralisation keine Fehler entstehen¹⁾.

„2. Grösste Einfachheit, indem z. B. die ziemlich umständliche genaue Neutralisation mit Sodalösung fortfällt und ferner „ein etwas höherer Gehalt der Quecksilberlösung an freier Salpetersäure keinen störenden Einfluss ausübt.

„3. Die durch Verdünnung mit Sodalösung entstehenden „Complicationen werden vollständig vermieden“²⁾.

Pfeiffer wurde in seinen Irrthümern noch weiter dadurch bestärkt, dass er die Richtigkeit seiner Methode bewiesen zu haben glaubte, weil er zu dem Harne absichtlich zugefügten Harnstoff von bekanntem Gewichte annähernd quantitativ wieder nachzuweisen vermochte. Hier handelt es sich aber um einen Trugschluss. Die Quecksilberlösung, welche zur Titration des Harnes gebraucht wird, dient theils zur Fällung des Harnstoffs, theils zur Fällung anderer Körper resp. Vereinigung mit denselben. Nennen wir die erstere Menge des Quecksilbers H_1 , die zweite Q. Wenn nun zu dem Harne eine bekannte Quantität Harnstoff gesetzt wird, welche die Quecksilbermenge H_2 an sich beansprucht,

1) Diese Täuschung Pfeiffer's ist dadurch bedingt, dass er nie mit Reagenspapier sich von der Reaction seiner Flüssigkeit überzeugte, die stark sauer war, während er sie für neutral hielt.

2) Die sub 2 und 3 gepriesenen Vorzüge sind nur leider auf den geringsten Fundamentalirrthum basirt.

so muss der Harn jetzt an Quecksilber verbrauchen: $H_1 + Q + H_2$; während vor dem Zusatz der Verbrauch war: $H_1 + Q$.

Da aber $(H_1 + Q) + H_2 - (H_1 + Q) = H_2$, so versteht sich der Erfolg des Versuchs von selbst und zeigt, dass der ursprüngliche Harnstoff keineswegs richtig bestimmt wurde, da die Gesamtsumme $(H_1 + Q)$, nicht aber H_1 oder Q einzeln bekannt sind; wohl aber $H_1 + Q = H_1$ in der Annahme lag, obwohl Q gegen H_1 nicht verschwindet.

Auf diese Art hätte Pfeiffer den Harnstoff im Harn quantitativ genau zu finden geglaubt, selbst in dem Fall, wenn gar kein Harnstoff, sondern nur Ammoniak im Harne enthalten gewesen wäre, ein Verhalten, welches ja durch die Harngährung erzielt werden kann.

Aber thatsächlich beweisen die von mir und Bohland ausgeführten Untersuchungen, dass Pfeiffer im Irrthum ist, wenn er den Harnstoff als solchen im Harne mit Mercurinitrat glaubt bestimmen zu können. Denn wir zeigten, dass die Liebig'sche Methode wohl den Gesamtstickstoff, nimmermehr aber den Harnstoff zu ermitteln gestattet. Wir bewiesen, dass ein sehr grosser Theil, bis 16 % des Stickstoffs des Harns, nicht in Harnstoff, wohl aber in Körpern enthalten ist, die durch Mercurinitrat gefällt werden.

Nun ist allerdings Pfeiffer's resp. Rautenberg's Methode noch nicht mit der von Kjeldahl controlirt und demnach vor der Hand eigentlich ganz unbekannt, was sie leisten kann, wenn sie frei von den durch Pfeiffer eingeführten Fehlern ausgeführt wird.

Es frug sich also, ob bei correcter Ausführung des Grundgedankens von Rautenberg, welche weder bei ihm noch bei Pfeiffer gefunden werden kann, brauchbare Resultate zu erzielen sind.

Die Neutralisation durch im Ueberschuss gleich von Anfang an zugefügtes Kalkcarbonat fand ich nun aber nicht zulässig und zwar aus dem Grunde, weil grösserer Ueberschuss den Index undeutlich macht. Denn es ist dann zuviel weisser Niederschlag im Harn, in dem sich das Bischen Gelbroth des gefällten Quecksilberoxyds versteckt. Deshalb muss man mit neutralem guten Reagenspapier fortwährend proben, ob noch überschüssiges Kalkcarbonat da ist und dies nimmt viel Zeit in Anspruch. Denn wenn man die Reaction während des Titirens oft scharf sauer findet,

braucht man nur etwas weiter zu schütteln und wieder zu prüfen: das Papier wird blau und so fort. Hätte Pfeiffer davon etwas gemerkt, so würde er eingesehen haben, dass sein Verfahren lästig ist, während man bei meiner Methode vorher ganz genau weiss, wieviel Sodalösung zur Neutralisation erfordert wird.

Meine erste Aufgabe musste es sein, den Titer der Rautenberg-Pfeiffer'schen Quecksilbernitratlösung zu prüfen. Da Pfeiffer hier auf den Farbumschlag in der Flüssigkeit achten musste, war es von vorne herein wahrscheinlich, dass er den Titer annähernd richtig angegeben habe. Ich stellte nach Pfeiffer's Vorschrift eine Lösung von Mercurinitrat her, die 60,186 gr Quecksilber im Liter enthielt. Ich fand, dass 1 ccm = 0,010 gr Harnstoff entspricht, wenn beim Titrieren für stets vorhandenen Ueberschuss an Kalkcarbonat gesorgt wird, was dann freilich die periodisch auftretende stark saure Reaction nicht ausschliesst.

Während Dr. Th. Pfeiffer an verschiedenen Stellen seines Aufsatzes Ansichten zu widerlegen sucht, die unrichtig sind, die er aber mir ohne Berechtigung zuschreibt, erörtert er bei der Titerstellung gewisse Principien¹⁾, ohne zu sagen, dass sie mir gehören.

Es handelt sich um die Beobachtung, dass der Quecksilberverbrauch, resp. seine Beziehung zum Harnstoff von der Art des Verfahrens bei der Titration abhängt; — dass man den Titer nach derselben Methode stellen müsse, welche nachher beim praktischen Gebrauche innegehalten wird; — dass die vielfach früher benutzten Lösungen gar nicht 71,5 gr Quecksilber im Liter enthielten, wie dies Liebig's Vorschrift war, und dass man die Abweichung nicht merkte, weil eben der Titer empirisch gestellt worden war u. s. w. — Der Leser erfährt durch Pfeiffer in keiner Weise, dass diese Einsicht erst durch mich gewonnen worden ist.

Meine fernere Aufgabe vor eigentlichem Beginn der Arbeit musste darin bestehen, den von Pfeiffer sogenannten „Verdünnungscoefficienten“ zu bestimmen.

Bekanntlich verbraucht dieselbe in wässriger Lösung befindliche Menge Harnstoff je nach der Concentration dieser Harnstofflösung verschiedene Mengen der titrirten Quecksilberlösung. Es

1) Th. Pfeiffer, a. a. O. p. 543.

muss demnach das verbrauchte Volumen der letzteren eine Correctur erfahren. Zu dem Ende wird nach Pfeiffer der Correctionscoefficient multiplicirt mit der Differenz, welche man erhält, wenn man von dem doppeltem Volum der harnstoffhaltigen Flüssigkeit das Volum der verbrauchten Mercurinitratlösung abzieht. Dies liefert den Correctionswerth, d. h. die Zahl, welche zu addiren oder abzuziehen ist von der Zahl, welche die verbrauchten cem der Quecksilberlösung angibt.

Schon Rautenberg hatte derartige Bestimmungen ausgeführt. Er arbeitete stets mit 15 cem harnstoffhaltiger Flüssigkeit, welche, wenn sie 2%ig gewesen wäre, 29,6 cem seiner titrirten Quecksilberlösung gebraucht hätte und gibt demnach folgende Vorschrift zur Ermittlung der Correctionsformel:

„Aus diesen Bestimmungen folgt, dass für jeden cem Quecksilberlösung, welcher weniger als 29,6 bis zum Eintritt der Endreaction erforderlich, von der im Ganzen verbrauchten Anzahl cem abzuziehen ist:

0,08 cem bei einem Minderverbrauch unter 10 cem

0,06 „ „ „ „ von 10 bis 15 cem

0,04 „ „ „ „ 15 bis 20 cem.

„Wie man sieht, bestätigt sich hier die frühere Wahrnehmung, dass der Correctionscoefficient mit zunehmender Verdünnung abnimmt“¹⁾.

Die Versuche, auf welche gestützt Rautenberg seine Regel aufstellt, waren folgende²⁾:

„1) 15 cem 2%⁺ U-lösung erforderten 29,6 cem Quecksilberlösung. — Einfach kohlen-saures Natron ergab denselben Titer.

2) 10 cem Harnstoff + 5 cem Wasser. Quecksilber verbraucht 20,4 cem statt 29,6. $\frac{2}{3} = 19,7$ nach der vorigen Bestimmung, daher Correction für Verdünnung $\frac{20,4-19,7}{29,6-20,4} = 0,08$ cem für jedes weniger als 29,6 verbrauchte cem.

3) 7,5 cem Harnstoff + 7,5 cem Wasser. Quecksilber verbraucht 15,6 cem statt $\frac{29,6}{2} = 14,8$. Mithin Correction für Verdünnung 0,06.

1) Rautenberg Liebig's Annalen 133, p. 58.

2) Liebig's Annalen 133, p. 58.

4) 5 ccm Harnstoff + 10 ccm Wasser. Quecksilber verbraucht 10 ccm statt 9,9; Correction für Verdünnung = 0,04. (Einfach kohlenensaures Natron gab dasselbe Resultat.)“

Da nun Versuch 4 nächst Versuch 3 den wichtigsten Werth liefert und wie der Leser sieht, ein Druckfehler vorliegen muss, so fragt es sich, ob der Verbrauch von 10,0 ccm Hg-lösung, oder der Correctioncoefficient falsch angegeben ist. Weil der Werth 0,04 des Correctioncoefficienten gerade so nochmals in der später aufgestellten Tabelle wiederkehrt, so muss die Zahl 10 falsch sein. Der richtige Werth lässt sich aber folgendermaassen berechnen: $(29,6 - 9,9 - \Delta) \cdot 0,04 = \Delta$:

$$19,7 \cdot 0,04 - \Delta \cdot 0,04 = \Delta; \text{ also}$$

$$\frac{19,7 \cdot 0,04}{1,04} = \Delta$$

$$0,758 = \Delta.$$

Verbrauch demnach $9,9 + 0,758 = 10,758$ ccm Hg-lösung.

Anders ausgedrückt ist der Coefficient:

für eine 1,33%ige Lösung von Harnstoff = 0,08;

„ „ 1,0 „ „ „ „ = 0,06; 10 ccm $\bar{U}$ -lösung = 10,46 Hg-lösung;

für eine 0,666%ige Lösung von Harnstoff = 0,04; 10 ccm $\bar{U}$ -lösung = 7,17 Hg-lösung.

Also innerhalb des analytisch wichtigsten Intervalles findet sich für eine Steigerung der Lösung von 0,666% $\bar{U}$ bis 1% $\bar{U}$ für je 0,1% $\bar{U}$ eine Zunahme des Hg-verbrauchs von 0,97 ccm, bei Titration von 10 ccm $\bar{U}$ -lösung.

Auch frühere Versuche von Henneberg, Stohmann und Rautenberg führten zu dem Ergebniss, dass der Verdünnungcoefficient mit zunehmender Verdünnung der Harnstofflösung abnimmt¹⁾.

Um so auffallender ist es, dass Dr. Th. Pfeiffer den Coefficienten von der Verdünnung unabhängig und constant zu 0,03 für seine Quecksilberlösung findet.

Es ist um so auffallender, als meine Nachuntersuchung er-

1) Henneberg, Stohmann, Rautenberg, Untersuchung des Harns der Pflanzenfresser. Liebigs Annalen 124, p. 191.

geben hat, dass der Coefficient mit der Verdünnung abnimmt, ganz so wie es Rautenberg, Henneberg, Stohmann behaupteten. Meine Quecksilberlösung hatte aber denselben Quecksilbergehalt, den Pfeiffer vorschreibt, so dass die Frage entsteht, warum Pfeiffer ein so durchaus anderes Gesetz für den Verdünnungscoefficienten findet als alle anderen Beobachter. Da man es bei den Versuchen nur mit Mercurinitrat und Harnstoff von gegebener Concentration der Lösung zu thun hat, so kann der einzige Unterschied der Versuchsbedingungen in einem verschiedenen Gehalt an freier Salpetersäure in der Quecksilberlösung liegen. Weil aber bei diesen Versuchen durch vorherigen Zusatz von Kalkcarbonat zu der Harnstofflösung die freie Salpetersäure stets weggenommen wird, ist schwer zu begreifen, wie sie die Ursache sein sollte, dass Pfeiffer so ganz abweichende Resultate erhalten hat.

Um mir ein Urtheil über seine Bestimmungen des Verdünnungscoefficienten zu ermöglichen, habe ich für seine sämmtlichen Versuche diesen ausgerechnet, weil Th. Pfeiffer es unterlassen hat. Er probirt nur, ob er dem gesuchten Werthe näher kommt, wenn er einmal den Coefficienten = 0,04, das andere Mal = 0,03 setzt.

Berechnung der Verdünnungscoefficienten nach Th. Pfeiffer's Tabelle III (a. a. O. p. 549).

Damit der Leser in der Lage sei, meine Rechnung sofort controliren zu können, gebe ich Pfeiffer's Tabelle III wieder mit der Bemerkung, dass H bei ihm Harnstofflösung; Hg = Quecksilbernitratlösung; W = Wasser.

Pfeiffer's Tabelle III.

Zur Titration verwandt	Verbraucht Quecksilbernitrat		Umgerechnet		Berechnet nach 15 ccm H =
	ccm.	im Mittel ccm.	Verdünnungs- coefficient	0,04 0,03	
Erste Lösung: 10 ccm H = 19,825 ccm Hg (19,8; 19,9; 19,8; 19,8) 15 ccm H = 29,825 ccm Hg (29,8; 29,9; 29,8; 29,8)					29,825 Hg
1) 10 ccm H + 5 ccm W	20,1; 20,0; 20,1; 20,1	20,075	19,678	19,777	19,88
2) 10 " " + 10 " "	20,3; 20,3; 20,3; 20,3	20,3	19,512	19,719	19,88
3) 7,5 " " + 7,5 " "	15,3; 15,3; 15,2; 15,2	15,25	14,66	14,808	14,91
4) 5 " " + 10 " "	10,7; 10,7; 10,7; 10,7	10,7	9,928	10,121	9,94
5) 3,75 " " + 11,25 " "	7,9; 8,1; 8,0; 8,1	8,025	7,158	7,866	7,45

Zur Titration verwandt ccm.	Verbraucht Quecksilbernitrat ccm.	im Mittel ccm.	Umgerechnet Verdünnungs- coefficient		Berechnet nach 15 ccm H =
			0,04	0,03	
Zweite Lösung (etwas oxydulhaltig) 15 ccm H = 30,0 ccm Hg (30,0; 30,0; 30,0)					30,0 Hg
1) 10 ccm H + 5 ccm W	20,2; 20,3; 20,3	20,27	—	19,98	20,0
2) 7,5 „ „ + 7,5 „ „	15,4; 15,4; 15,5	15,43	—	14,99	15,0
3) 5 „ „ + 10 „ „	10,5; 10,5; 10,5	10,5	—	9,9	10,0
4) 3,75 „ „ + 11,25 „ „	8,2; 8,2; 8,3	8,23	—	7,58	7,0
Dritte Lösung: 15 ccm H = 30,1 ccm Hg (30,1; 30,1; 30,1)					30,1 Hg
1) 10 ccm H + 5 ccm W	20,4; 20,4; 20,3; 20,3	20,35	—	20,06	20,07
2) 7,5 „ „ + 7,5 „ „	15,5; 15,5; 15,5;	15,5	—	15,06	15,05
3) 5 „ „ + 10 „ „	10,7; 10,7; 10,6;	10,63	—	10,05	10,03
4) 3,75 „ „ + 11,25 „ „	8,3; 8,4; 8,3; 8,4	8,35	—	7,70	7,53

Ich will nun in einer Tabelle übersichtlich zusammenstellen für die drei eben mitgetheilten Serien die % gehalte der Harnstofflösungen nebst den ihnen entsprechenden Verdünnungscoefficienten.

Nr.	% gehalt der Harnstoff- lösung.	Verdünnungs- coefficient für Lösung I.	Verdünnungs- coefficient für Lösung II.	Verdünnungs- coefficient für Lösung III.
1)	1,33 %	0,020	0,0277	0,030
2)	1,00 %	0,022	0,0295	0,030
3)	1,00 %	0,023	—	—
4)	0,666 %	0,0397	0,0256	0,030
5)	0,500 %	0,0265	0,0335	0,038

Weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Pfeiffer'schen Zahlen werden sich noch aus folgendem Studium derselben ergeben.

Bei der „Ersten Lösung“ und Vergleichung von Versuch 1 und 2 wächst der Coefficient von 0,020 auf 0,023, während der Harnstoffgehalt von 1,33 % bis 1,0 % sinkt; gerade so verhält sich Lösung II für diesen Fall, d. h. bei Abnahme der $\bar{U}$ -Lösung von 1,33 % auf 1,0 % wächst der Coefficient von 0,0277 auf 0,0295. Aber bei Lösung III ist der Coefficient unveränderlich — 0,03.

Betrachten wir den Einfluss der Abnahme der Concentration der Harnstofflösung von 1% auf 0,666 für den Coefficienten. — Vergleicht man die Versuchsreihe 2, welche mit der „Ersten Quecksilberlösung“ angestellt wurde, so steigt der Coefficient von 0,022 bis 0,0397. — Betrachten wir aber nun was sich für diese Concentrationsabnahme der Harnstofflösung von 1% auf 0,666% bei der Quecksilberlösung II und III herausstellt. Damit alle Möglichkeiten erschöpft werden, ergibt Lösung II eine Abnahme, Lösung III Constanz des Coefficienten. Zunahme, Abnahme, Constanz unter angeblich denselben Versuchsbedingungen! Und die Steigerung von 0,023 bis 0,039 ist bei Lösung I eine sehr bedeutende.

Gehen wir endlich über zur Erörterung des Einflusses, den eine Concentrationsabnahme der Harnstofflösung von 0,666% auf 0,500% für den Coefficienten hat, so ergibt sich für die Quecksilber-Lösung I eine sehr bedeutende Abnahme von 0,0397 auf 0,0265, für die Quecksilberlösung II aber eine Zunahme von 0,0256 auf 0,0335, und ebenso für Lösung III von 0,030 auf 0,038.

Wer also einen Blick auf die in Pfeiffer's Tabelle aufgestellten Zahlen wirft und für die drei Quecksilber-Lösungen sich im Geiste die drei Curven des „Verdünnungscoefficienten“ in ihrer Abhängigkeit von der Concentration der Harnstofflösung entwirft, der wird aus der totalen Verschiedenheit dieser Curven den sicheren Schluss ableiten, dass sie nur das Resultat von Beobachtungsfehlern sein können.

Theil II.

Experimentelle Untersuchung.

Anfänglich wurde der Index auch mit Bicarbonat genommen, später aber, nachdem sich die vollkommene Nutzlosigkeit dieses Reagens wie a priori erwartet herausgestellt hatte, nur der Farbumschlag im Becherglas berücksichtigt.

Die Quecksilberlösung enthält selbstverständlich 60,186 gr Quecksilber im Liter, wie es der Rautenberg'schen Vorschrift gemäss ist. Abgekürzt werde ich diese Rautenberg'sche Quecksilberlösung deshalb R'-Hg-lösung schreiben.

Bestimmung der Verdünnungskoeffizienten für die Rautenberg'sche Quecksilberlösung.

Serie I. 4%ige Harnstofflösung. 5 ccm = 0,2 gr Harnstoff.

1)	5 ccm	4%ige	$\bar{U}$ -lösung	=	19,35 ccm.	R'-Hg-lösung
2)	"	"	"	=	19,20 "	"
3)	"	"	"	=	19,28 "	"
4)	"	"	"	=	19,28 "	"
5)	"	"	"	=	19,35 "	"

Mittel = 19,29 ccm R'-Hg-lösung.

Also Verdünnungskoeffizient = 0,076

und 10 ccm 4%ige $\bar{U}$ -lösung = 38,58 ccm R'-Hg-Lösung.

Serie II. 3%ige Harnstofflösung.

6,66 ccm 3%ige $\bar{U}$ -lösung. 6,66 ccm = 0,2 gr Harnstoff.

1)	6,66 ccm	3%ige	$\bar{U}$ -lösung	=	19,4 ccm	R'-Hg-lösung
2)	"	"	"	=	19,5 "	"
3)	"	"	"	=	19,62 "	"
4)	"	"	"	=	19,68 "	"

Mittel = 19,56 ccm R'-Hg-lösung.

Also Verdünnungskoeffizient = 0,070

und 10 ccm 3%ige $\bar{U}$ -lösung = 29,34 ccm R'-Hg-lösung.

Serie III. 1%ige $\bar{U}$ -Lösung. 20 ccm = 0,2 gr Harnstoff.

1) 20 ccm 1%ige $\bar{U}$ -Lösung = 20,90 ccm R'-Hg-Lösung

2) „ „ „ = 21,00 „ „

3) „ „ „ = 20,86 „ „

Mittel = 20,92 ccm R'-Hg-Lösung.

Also Verdünnungskoeffizient = 0,048

und 10 ccm 1%ige $\bar{U}$ -Lösung = 10,46 ccm R'-Hg-Lösung.

Serie IV. 0,5%ige $\bar{U}$ -Lösung. 40 ccm = 0,2 gr Harnstoff.

1) 40 ccm 0,5%ige $\bar{U}$ -Lösung = 22,0 ccm R'-Hg-Lösung

2) „ „ „ = 21,97 „ „

3) „ „ „ = 22,05 „ „

Mittel = 22,01 ccm R'-Hg-Lösung.

Also Verdünnungskoeffizient = 0,035

und 10 ccm 0,5%ige $\bar{U}$ -Lösung = 5,5 ccm R'-Hg-Lösung.

Tabellarische Uebersicht zur Ausführung der wegen der Verdünnung nothwendigen Correctur:

%gehalt der Harnstofflösung:	Correctionscoefficient:
4%	0,076
3%	0,070
1%	0,048
0,5%	0,035

Ich benutzte, was schliesslich auf dasselbe hinausläuft, zur Correctur folgende Tabelle:

%gehalt der $\bar{U}$ -Lösung für:	Ccm Rautenberg'sche Quecksilberlösung:
1) 10 ccm 4%	= 38,58 R'-Hg-Lösung
2) „ 3%	= 29,34 „
3) „ 1%	= 10,46 „
4) „ 0,5%	= 5,5 „

Hieraus folgt:

Für das Intervall im $\overset{+}{U}$ -gehalt der Lösung von	Mehrverbrauch von R'-Hg-Lösung für jedes 0,1 % $\overset{+}{U}$ mehr	Zunahme des $\overset{+}{U}$ -gehaltes
0,5 % bis 1 %	0,99 ccm	= 0,1 %
1 % bis 3 %	0,94 „	= 0,1 %
3 % bis 4 %	0,92 „	= 0,1 %

Harnversuche.

Versuch 1 (Harn 1).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

10 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr
7,55 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 1,5 ccm verdünnter Sal-
petersäure neutralisirt und mit 75,5 ccm Ag-lösung ausgefällt.

Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Wegen der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 7,55 ccm Ag-
lösung + 0,15 ccm Salpetersäure = 22,7 ccm Mischung.

Analyse I. 22,7 ccm Harnmischung = 17,0 ccm Hg-lösung.

„ II. „ „ = 16,7 „ „

„ III. „ „ = 16,6 „ „

Mittel = 16,8 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 7,4 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (7,4 - 5,5) : 0,192$.

$0,5\% + 0,192\% = 0,692\% \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 22,7 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 1,5708 %
Harnstoff oder 0,73419 % Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03671 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03890 gr Stickstoff.

„ „ (Hg-lösung) = 0,03671 „ „

Differenz = 0,00172 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = -5,7 % des Stickstoffs.

Versuch 2 (Harn 15).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

10 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 7,13 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 1 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert und mit 71,3 ccm Ag-lösung ausgefällt. Mit CO_3Ca neutralisirt. Erst dann filtrirt. Filtrat zur Titration benutzt.

Gemäss Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,1 ccm Salpetersäure + 7,13 ccm Ag-lösung = 22,23 ccm Mischung.

Analyse I. 22,23 ccm Harnmischung = 16,4 ccm Hg-lösung.

II. " " " = 16,5 " "

Mittel = 16,45 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 7,4 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : 0,1 % = (7,4—5,5) : 0,192.

0,5 % + 0,192 % = 0,692 % $\ddot{\text{U}}$ in der Mischung.

Weil 22,23 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 1,5383 % Harnstoff oder 0,7190 % Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03595 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03700 gr Stickstoff.

5 " " (Hg-lösung) = 0,03595 " "

Differenz = 0,00105 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = -2,8 % des Stickstoffs.

Versuch 3 (Harn 4).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

10 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 7,9 ccm Ag-lösung.

150 ccm Harn durch 1,2 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit 79 ccm Ag-lösung ausgefällt, mit CO_3Ca neutralisirt und dann filtrirt. Filtrat zur Titration benutzt.

Wegen der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 7,9 ccm Ag-lösung + 0,12 ccm Salpetersäure = 23,02 ccm Mischung.

Analyse I. 23,02 ccm Harnmischung = 15 ccm Hg-lösung.

II. " " " = 14,9 " "

Mittel = 14,95 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 6,494 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : 0,1 % $\ddot{\text{U}}$ = (6,494—5,5) : 0,1004.

0,5 % + 0,1004 % = 0,6004 % $\ddot{\text{U}}$ in der Mischung.

Weil 23,02 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 1,3821% Harnstoff oder 0,64599% Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,32299 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03204 gr Stickstoff.

" " (Hg-lösung) = 0,03230 " "

Differenz = 0,00026 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = +0,8% des Stickstoffs.

Versuch 4 (Harn 4).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

10 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 11,35 ccm Ag-lösung.

150 ccm Harnbarytmischung durch 0,8 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit 113,5 ccm Ag-lösung ausgefällt, mit CO_3Ca neutralisirt, dann filtrirt und Filtrat zur Titration benutzt.

Wegen der Zusätze zu dem Harne hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,08 ccm Salpetersäure + 11,35 ccm Ag-lösung = 26,43 ccm Mischung.

Analyse I. 26,43 ccm Harnmischung = 23,5 ccm Hg-lösung.

" II. " " = 23,3 " "

Mittel = 23,4 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 8,85 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : 0,1% $\bar{U}$ = (8,85—5,5) : 0,338.

0,5% + 0,338% = 0,838.

Weil 26,43 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 2,2148% Harnstoff oder 1,0352% Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,05176 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,05150 gr Stickstoff.

" " (Hg-lösung) = 0,05176 " "

Differenz = 0,00026 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = +0,5% des Stickstoffs.

Versuch 5 (Harn 22).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 21,1 ccm Ag-lösung. Also 10 ccm = 10,55 ccm Silberlösung.

150 ccm Harnbarytmischung mit 1,2 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit 105,5 ccm Ag-lösung ausgefällt, und noch sauer filtrirt und das Filtrat zur Titration benutzt.

Wegen der Zusätze zu dem Harne hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,12 ccm Salpetersäure + 10,55 ccm Ag-lösung = 25,67 ccm Mischung.

Analyse I. 25,67 ccm Harnmischung = 17,7 ccm Hg-lösung.

„ II. „ „ = 17,3 „ „

Mittel = 17,5 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 6,82 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : $0,1\frac{0}{0} \text{ } \overset{+}{U} = (6,82-5,5) : 0,133.$

$0,5\frac{0}{0} + 0,133\frac{0}{0} = 0,633\frac{0}{0} \text{ } \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 25,67 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,6249\frac{0}{0}$ Harnstoff oder $0,7594\frac{0}{0}$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03797 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03594 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,03797 „ „

Differenz = 0,00203 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+5,6\frac{0}{0}$ des Stickstoffs.

Versuch 6 (Harn 21).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

10 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 10 ccm Ag-lösung.

150 ccm Harnbarytmischung durch 1,5 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit 100 ccm Ag-lösung ausgefällt und ohne zu neutralisiren, filtrirt. Filtrat zur Titration gebraucht.

Wegen der zum Harn gemachten Zusätze hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 10 ccm Ag-lösung + 0,15 ccm Salpetersäure = 25,15 ccm Mischung.

Analyse: 25,15 ccm Harnmischung = 13,0 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 5,17 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : $0,1\frac{0}{0} = (5,5-5,17) : 0,033.$

$0,5\frac{0}{0}-0,033\frac{0}{0} = 0,467\frac{0}{0} \text{ } \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 25,15 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,1745\frac{0}{0}$ Harnstoff oder $0,54896\frac{0}{0}$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,027448 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,02620 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,02745 „ „

Differenz = 0,00125 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+4,8\frac{0}{0}$ des Stickstoffs.

Versuch 7 (Harn 23).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 18,9 ccm Ag-lösung. 10 ccm = 9,45 ccm Ag-lösung.

150 ccm der Harnbarytmischung durch 1,5 ccm verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert; mit 94,5 ccm Ag-lösung ausgefällt, mit CO_3Ca neutralisirt, dann filtrirt und Filtrat zur Titration benutzt.

Wegen der zum Harn gemachten Zusätze hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,15 ccm Salpetersäure + 94,5 ccm Ag-lösung = 24,6 ccm Mischung.

Analyse I. 24,6 ccm Mischung = 17,0 ccm Hg-lösung.

„ II. 24,6 „ „ = 17,0 „ „

„ III. 24,6 „ „ = 17,0 „ „

Also 10 ccm Mischung = 6,9 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\%$ = $(6,9-5,5):0,14$.

$0,5\%$ + $0,14\%$ = $0,64\%$ $\bar{U}$ in der Mischung.

Weil aber 24,6 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,5744\%$ Harnstoff oder $0,73588\%$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,036794.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,034313 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,036794 „ „

Differenz = 0,002481 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+7,2\%$ des Stickstoffs.

Versuch 8 (Harn 18).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

22 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 11 ccm Ag-lösung, also: 10 ccm Harn = 5 ccm Hg-lösung.

150 ccm Harnbarytmischung durch 1,4 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 50 ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Vermöge der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 5 ccm Ag-lösung + 0,14 ccm Salpetersäure = 20,14 ccm Mischung.

Analyse I. 20,14 ccm Harnmischung = 14,5 ccm Hg-lösung.

„ II. 20,14 „ „ = 14,28 „ „

„ III. 20,14 „ „ = 14,38 „ „

Mittel = 14,46 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 7,13 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\%$ $\bar{U}$ = $(7,13-5,5):0,165$.

$0,5\%$ + $0,165\%$ = $0,665\%$ $\bar{U}$ in der Mischung.

Weil 20,14 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,3373\%$ Harnstoff oder $0,6250\%$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03125 gr Stickstoff,

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlage = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,5 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 22,5 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03159 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlage = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,8 ccm Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 22,2 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,031688 gr Stickstoff.

Analyse I. 5 ccm Harn = 0,031590 gr Stickstoff.

„ II. 5 „ „ = 0,031169 „ „

Mittel = 0,031380 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,031380 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,031250 „ „

Differenz = 0,000130 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = -0,4% des Stickstoffs.

Versuch 9 (Harn 50).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen nach Mohr 19,3 ccm Ag-lösung, also 10 ccm Harn = 9,65 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 1,2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 96,5 ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Wegen der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 9,65 ccm Ag-lösung + 0,12 ccm Salpetersäure = 24,77 ccm Mischung.

Analyse I. 24,77 ccm Harnmischung = 18,7 ccm Hg-lösung.

„ II. 24,77 „ „ = 18,6 „ „

Mittel = 18,65 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 7,53 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\frac{0}{0} \overset{+}{U} = (7,53-5,5) : 0,205.$

$0,5\frac{0}{0} + 0,203\frac{0}{0} = 0,705\frac{0}{0} \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 24,77 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,7463\frac{0}{0}$ Harnstoff oder $0,8162\frac{0}{0}$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,04081 gr Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl für 5 ccm Harn.

Vorlage = 36 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure; gebraucht 8,8 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 27,2 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,038189 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,038189 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,040810 „ „

Differenz = 0,002621 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = +6,8% des Stickstoffs.

Versuch 10 (Harn 3).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 20,35 ccm Ag-lösung, also 10 ccm = 10,175 ccm Ag-lösung.

150 ccm Harnbarytmischung durch 1,2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 101,75 ccm Silberlösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Wegen der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 10,175 ccm Ag-lösung + 0,12 ccm Salpetersäure = 25,295 ccm Mischung.

Analyse I. 25,295 ccm Harnmischung = 24,45 ccm Hg-lösung.

„ II. 25,295 „ „ = 23,75 „ „

Mittel = 24,1 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 9,53 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung + $0,1\frac{1}{2}\%$ $\overset{+}{U}$ = (9,53—5,5) : 0,407.

$0,5\frac{1}{2}\%$ + $0,407\%$ = $0,907\%$ $\overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 25,295 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $2,2942\%$ Harnstoff = $1,0723\%$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,05361 gr Stickstoff.

Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 43 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,36 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 36,64 $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,05144 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlage = 43 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,96 ccm. Gebunden 36,04 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,05060 gr Stickstoff.

Analyse I = 0,05144 gr Stickstoff.

„ II = 0,05060 „ „

Mittel = 0,05102 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,05102 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,05361 „ „

Differenz = 0,00259 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+5,1\frac{1}{2}\%$ des Stickstoffs.

Versuch 11 (Harn 1).

150 ccm Harn + 150 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Mohr 21,7 ccm Ag-lösung; 10 ccm = 10,85 ccm Ag-lösung.

200 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 5,3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 108,5 ccm Ag-lösung ausgefällt.

Wegen der Zusammensetzung der Mischung hat man:

20 ccm Harnbarytmischung + 10,85 ccm Ag-lösung + 0,53 ccm Salpetersäure = 31,38 ccm Mischung.

Analysc: 31,38 ccm Harnmischung = 20,5 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 6,53 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (6,53-5,5) : 0,104$.

$0,5\% + 0,104\% = 0,604\%$ Harnstoff in der Mischung.

Weil 31,38 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,8953\%$ Harnstoff oder $0,88586\%$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,044293 gr Stickstoff.

Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analysc I. Gesamtvorlagen = 37 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,3 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden = 30,7 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04310 gr Stickstoff.

Analysc II. Gesamtvorlagen = 37 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Gebraucht 6,2 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 30,8 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04324 gr Stickstoff.

Mittel: 5 ccm Harn = 0,04317 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,04317 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,04429 „ „

Differenz = 0,00112 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+2,6\%$ des Stickstoffs.

Versuch 12 (Harn 3).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 27,4 ccm Ag-lösung, also:

10 ccm = 13,7 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 1,8 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 137 ccm Ag-lösung ausgefällt. Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,18 ccm Salpetersäure + 13,7 ccm Ag-lösung = 28,88 ccm Harnmischung.

Analysc I. 28,88 ccm Harnmischung = 28 ccm Hg-lösung.

„ II. 28,88 „ „ = 28 „ „

Mittel = 28 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 9,69 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (9,69-5,5) \text{ ccm} : 0,42$.

$0,5\% + 0,42\% = 0,92\%$ $\overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 28,88 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 2,657% Harnstoff oder 1,242% Stickstoff. Also:

$$5 \text{ ccm Harn} = 0,0621 \text{ gr Stickstoff.}$$

Die Analysen von Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 51 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 7,13 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also gebunden 43,87 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,06159 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 51 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 7,28 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Gebunden 43,72 = 0,06138 gr Stickstoff.

Analyse I: 5 ccm Harn = 0,06159 gr Stickstoff.

„ II: 5 „ „ = 0,06138 „ „

Mittel = 0,06148 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,06148 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,06210 „ „

0,00062 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = + 1,0% des Stickstoffs.

Versuch 13 (Harn 18).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 11,52 ccm Ag-lösung, also:

$$10 \text{ ccm Harn} = 5,76 \text{ ccm Ag-lösung.}$$

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 57,6 ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,2 ccm Salpetersäure + 5,76 ccm Ag-lösung = 20,96 ccm Harnmischung.

Analyse I: 20,96 ccm Harnmischung = 15,0 ccm Hg-lösung.

„ II: 20,96 „ „ = 14,95 „ „

Mittel = 14,975 ccm Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 7,1 ccm Hg-lösung.

$$0,99 \text{ ccm Hg-lösung: } 0,1\% \text{ } \overset{+}{U} = (7,1 - 5,5): 0,16.$$

$$0,5\% + 0,16\% = 0,66\% \text{ } \overset{+}{U} \text{ in der Mischung.}$$

Weil 20,96 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 1,3834% Harnstoff oder 0,6466% Stickstoff.

5 cc Harn = 0,03233 gr Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I: Gesamtvorlagen 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 5,74 ccm Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden also 23,26 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03265 gr Stickstoff.

Analyse II: Gesamtvorlagen 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 5,97 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden also 23,03 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03233 gr Stickstoff.

Analyse I: 5 ccm = 0,03265 gr Stickstoff.

„ II: 5 „ = 0,03233 „ „

Mittel = 0,03249 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03249 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,03233 „ „

Differenz = 0,00016 gr Stickstoff.

Beobachtungsfehler der Methode = - 0,5% des Stickstoffs.

Versuch 14 (Harn 25).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 11,1 ccm Ag-lösung, also:

10 ccm Harn = 5,55 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 55,5 ccm Ag-lösung ausgefällt und das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,2 ccm Salpetersäure + 5,55 ccm Ag-lösung = 20,75 ccm Mischung.

Analyse I: 20,75 ccm Harnmischung = 20,35 ccm Hg-lösung.

„ II: 20,75 „ „ = 20,40 „ „

Mittel = 20,375 ccm Hg-lösung.

Also:

10 ccm Mischung = 9,82 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \bar{U} = (9,82 - 5,5) \text{ ccm} : 0,44.$

$0,5\% + 0,44\% = 0,94\% \bar{U}$ in Mischung.

Weil 20,75 ccm Mischung = 10 cc Harn, so enthält dieser 1,9505% Harnstoff oder 0,9117% Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,04558 gr Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 45 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 13,28 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also

gebunden 31,72 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04453 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 45 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 13,21 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also

gebunden 31,79 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04463 gr Stickstoff.

Mittel 5 ccm Harn = 0,04458 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,04458 gr Stickstoff.

5 ccm Harn (Hg-lösung) = 0,04558 „ „

Differenz = 0,00100 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = + 2,2% des Stickstoffs.

Versuch 15 (Harn 1).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 14,08 ccm Ag-lösung; also:

10 ccm Harn = 7,04 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 70,4 ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,2 ccm Salpetersäure + 7,04 ccm Ag-lösung = 22,24 ccm Mischung.

Analyse I. 22,24 ccm Harnmischung = 25,75 ccm Hg-lösung

„ II. 22,24 „ „ = 25,75 „ „

Also: 10 ccm Mischung = 11,58 ccm Hg-lösung.

0,95 ccm Hg-lösung: 0,1% = (11,58 - 10,46): 0,118.

0,1% + 0,118% = 1,118% $\frac{1}{10}$ in Mischung.

Weil 22,24 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 2,4864% Harnstoff oder 1,1622% Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,0581 gr Stickstoff.

Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn:

Analyse. Gesamtvorlagen = 47 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 6,53 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also

gebunden 40,47 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,05681 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,05681 gr Stickstoff.

5 ccm Harn (Hg-lösung) = 0,05810 „ „

Differenz = 0,00129 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = + 2,3% des Stickstoffs.

Versuch 16 (Harn 24).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 26,85 ccm Ag-lösung; also:

10 ccm Harn = 13,42 ccm Ag-lösung.

150 ccm der Harnbarytmischung durch 2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 134,2 ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 13,42 ccm Ag-lösung + 0,2 ccm Salpetersäure = 28,62 ccm Mischung.

Analyse I. 28,62 ccm Harnmischung = 17,2 ccm Hg-lösung

„ II. 28,62 „ „ = 17,2 „ „

„ III. 28,62 „ „ = 17,2 „ „

„ IV. 28,62 „ „ = 17,2 „ „

Also: 10 ccm Harnmischung = 6,0 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (6,0-5,5) \text{ ccm} : 0,05$.

$0,5\% + 0,05\% = 0,55\% \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil 28,62 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,5741\%$ Harnstoff oder $0,73573\%$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,036786 gr Stickstoff.

Analyse nach Kjeldahl:

Gesamtvorlagen = 35 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 9,98 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden also 25,02 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,035128 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,035128 gr Stickstoff

5 ccm Harn (Hg-lösung) = 0,036786 „ „

Differenz = 0,001658 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+ 4,7\%$ des Stickstoffs.

Versuch 17 (Harn 1).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn nach Habel-Fernholz zur Ausfällung des Chlors brauchen 18,6 ccm titrierter Silberlösung:

10 ccm Harn also = 9,3 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 93 ccm Ag-lösung ausgefällt und Filtrat zur Titration gebraucht.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,3 ccm Salpetersäure + 9,3 ccm Ag-lösung = 24,6 ccm Harnmischung.

Analyse 1 ergibt: 24,6 ccm Harnmischung = 20,2 ccm Quecksilberlösung.

Analyse 2 ergibt: 24,6 „ „ = 20,4 „ „

Mittel: 24,6 ccm Harnmischung = 20,3 ccm Quecksilberlösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 8,25 ccm Quecksilberlösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (8,25-5,5) : x$
 $= 2,75 : x$

$0,99 : 0,275 = 0,28$.

Also: $0,5\% + 0,28\% = 0,78\% \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil aber 24,6 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,919\%$ Harnstoff = $0,897\%$ Stickstoff.

Die analytischen Belege für die Bestimmung nach Kjeldahl:

Analyse I. Vorlage 1 = 40 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Vorlage 2 = 1 „ $\frac{1}{10}$ „

Gesamtvorlage = 41 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 8,56 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung in toto.

Gebunden = 32,44 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Da 1 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,001404 gr Stickstoff, so sind 5 ccm Harn = 32,44 . 0,001404 = 0,04554 gr Stickstoff.

Analyse II.

Vorlage I u. II (wie bei Analyse I) = 41 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht: = 8,4 „ $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden: = 32,6 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Also: 5 ccm Harn = 0,04577 gr Stickstoff.

Analyse I = 0,04554 gr. Stickstoff.

„ II = 0,04577 „ „

Mittel = 0,04565 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

Die Analyse nach Kjeldahl: 5 ccm Harn = 0,04565 gr Stickstoff.

„ „ mit Hg-lösung: 5 „ „ = 0,04485 „ „

Differenz = 0,00080 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = - 1,8 % des Stickstoffs.

Versuch 18 (Harn II).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 18 ccm Ag-lösung.

10 ccm Harn also = 9,0 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung mit 2,5 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 90 ccm Silberlösung ausgefällt und Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,25 ccm verdünnter Salpetersäure + 9 ccm Ag-lösung = 24,25 ccm Harnmischung.

Analyse 1 gibt: 24,25 ccm Harnmischung = 22,4 ccm Hg-lösung.

„ 2 „ 24,25 „ „ = 22,5 „ „

Mittel = 22,45 cc Hg-lösung.

Also 10 ccm Harnmischung = 9,26 ccm Quecksilberlösung.

Es ist aber 0,99 ccm : 0,1 % = 3,76 ccm : 0,38 %; folglich:

0,5 % + 0,38 % = 0,88 % $\frac{1}{2}$ in der Mischung.

Weil aber 24,25 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 2,134 % Harnstoff = 0,9974 % Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. — Gesamtvorlage 43 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure. Verbraucht 7,13 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also 35,87 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure gebunden = 0,05036 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

Analyse II. — Verbraucht 6,94 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Demnach 36,06 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure gebunden = 0,05063 gr Stickstoff in 5 ccm Harn.

Analyse I: 5 ccm Harn = 0,05036 gr Stickstoff

„ II: „ „ = 0,05063 „ „

Mittel: = 0,05049 „ „

Die Analyse nach Kjeldahl: 5 ccm Harn = 0,05049 gr Stickstoff

„ „ mit Hg-lösung: 5 „ „ = 0,04987 „ „

Differenz = 0,00062 „ „

Fehler der Methode: $-1,2 \frac{0}{0}$ des Stickstoffs.

Versuch 19 (Harn 18).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors 10,7 ccm Ag-lösung.

Also 10 ccm Harn = 5,35 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat Harnbarytmischung mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 53,5 ccm Ag-lösung ausgefällt und das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'scher Barytmischung + 0,3 ccm Salpetersäure + 5,35 ccm Ag-lösung = 20,65 ccm Harnmischung.

Analyse 1: 20,65 ccm Harnmischung = 13,7 ccm Hg-lösung

„ 2: 20,65 „ „ = 13,4 „ „

„ 3: 20,65 „ „ = 13,6 „ „

Mittel = 13,57 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 6,57 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1 \frac{0}{0} \overset{+}{U} = (6,57 - 5,5): 0,11 \frac{0}{0}$

Also: $0,5 \frac{0}{0} + 0,11 \frac{0}{0} = 0,61 \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil aber 20,65 ccm Harnmischung 10 ccm Harn enthielten, so beträgt der $\frac{0}{0}$ gehalt des Harns

$1,260 \frac{0}{0}$ Harnstoff = $0,589 \frac{0}{0}$ Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 8,36 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 20,64 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02898 gr. Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 8,48 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 20,52 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02881 gr Stickstoff.

Im Mittel gebunden:

20,58 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02889 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,02889

5 ccm Harn (Analyse mit Hg-lösung) = 0,029450

Differenz = 0,000560

Fehler der Methode = + 1,6% des Stickstoffs.

Versuch 20 (Harn 99).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 23,7 ccm Ag-lösung.

Also: 10 ccm Harn = 11,85 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat neutralisirt durch 3 ccm verdünnter Salpetersäure, ausgefällt mit 118,5 ccm Ag-lösung und das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,3 ccm Salpetersäure + 11,85 ccm Ag-lösung = 27,15 ccm Harnmischung.

Analyse I: 27,15 ccm Harnmischung = 27,8 ccm Hg-lösung.

„ II: 27,15 „ „ = 28,2 „ „

„ III: 27,15 „ „ = 28,1 „ „

Mittel: = 28,03 ccm Hg-lösung.

Also:

10 ccm Mischung = 10,32 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg: 0,1% = (10,46—10,32): 0,014%.

Da nun 10 ccm 1% $\frac{1}{10}$ U-lösung = 10,46 Hg-lösung, so muss diese Mischung: (1—0,014)%ig sein = 0,986%.

Weil aber 27,15 ccm Harnmischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 2,677% Harnstoff = 1,251% Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn:

Analyse I. Gesamtvorlagen = 51 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 6,76 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden = 44,24 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse II. Gebraucht 6,5 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 44,50 $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse I: 44,24 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

„ II: 44,50 „ „ „

Mittel: 44,37 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

44,37 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,06230 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,06230 gr Stickstoff.

5 ccm Harn (Analyse mit Hg-lösung) = 0,06255 „ „

Differenz = 0,00025 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = + 0,4% des Stickstoffs.

Versuch 21 (Harn III).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz
16 ccm Ag-lösung. Also:

10 ccm Harn = 8 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung mit 2,5 cc verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 80 ccm Silberlösung ausgefällt und das Filtrat hiervon zur Titration gebraucht.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 0,25 ccm Salpetersäure + 8 ccm Ag-lösung = 23,25 cc Harnmischung.

Analyse I gibt: 23,25 ccm Harnmischung = 18,7 ccm Hg-lösung.

„ II „ 23,25 „ „ = 18,5 „ „

Mittel = 18,6 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 8,0 ccm Quecksilberlösung.

0,99 ccm: 0,1% = (8—5,5) ccm: 0,252%.

Also: 0,5% + 0,25% = 0,75% $\frac{1}{10}$ U in der Mischung.

Weil aber 23,25 ccm Harnmischung 10 ccm Harn entsprechen, so enthält dieser 1,744% Harnstoff = 0,815% Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn:

Analyse I. Gesamtvorlagen = 37 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 7,27 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden = 29,73 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse II. Gebraucht 7,43 ccm Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden = 29,57 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse I: verbrauchte $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 29,73 ccm

„ II: „ „ „ = 29,57 „

Mittel = 29,65 ccm

29,65 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04163 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

Die Analyse nach Kjeldahl: 5 ccm Harn = 0,04163 gr Stickstoff.

„ „ mit Hg-lösung: 5 ccm „ = 0,04075 „ „

Differenz = 0,00088 „ „

Fehler der Methode = -2,1% des Stickstoffs.

Versuch 22 (Harn 5).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz
21,5 ccm Silberlösung.

Also: 10 ccm Harn = 10,75 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 107,5 ccm Ag-lösung ausgefällt und Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Barytmischung + 0,3 ccm Salpetersäure + 10,75 ccm Ag-lösung = 26,05 ccm Harnmischung.

Analyse I: 26,05 ccm Harnmischung = 12,70 ccm Hg-lösung.

„ II: 26,05 „ „ = 12,45 „ „

Mittel = 12,57 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 4,83 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\% \overset{+}{U} = (5,5-4,8): 0,07$.

Also: $0,5-0,07 = 0,43\% \overset{+}{U}$ in der Mischung.

Weil aber 26,05 ccm Harnmischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser: $1,120\% \text{ Harnstoff} = 0,523\% \text{ Stickstoff}$.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 27 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 8,35 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 18,65 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse II: Gesamtvorlagen = 27 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 8,11 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 18,89 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Analyse I: 18,65 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

„ II: 18,89 „ $\frac{1}{10}$ „

Mittel: 18,77 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

18,77 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02635 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

Die Analyse nach Kjeldahl 5 ccm Harn = 0,0263 gr Stickstoff.

„ „ mit Hg-lösung 5 „ „ = 0,0261 „ „

Differenz = 0,0002 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = - 0,8% des Stickstoffs.

Versuch 23 (Harn 1).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 11,65 ccm Ag-lösung.

Also: 10 ccm Harn = 5,825 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 58,25 ccm Ag-lösung ausgefällt und das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 5,82 ccm Ag-lösung + 0,3 ccm Salpetersäure = 21,125 ccm Mischung.

Analyse 1: 21,125 ccm Harnmischung = 12,4 ccm Hg-lösung.

„ 2: 21,125 „ „ = 12,25 „ „

„ 3: 21,125 „ „ = 12,35 „ „

Mittel = 12,33 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 5,8 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg: $0,1 \frac{0}{0} \overset{+}{U} = (5,8-5,5): 0,03;$

Also: $0,5 \frac{0}{0} + 0,03 \frac{0}{0} = 0,53 \frac{0}{0}$ für die Mischung.

Da aber 21,125 ccm Mischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,1196 \frac{0}{0} \overset{+}{U}$ oder $0,5233 \frac{0}{0}$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,026165 gr Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse 1: Gesamtvorlage = 25 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 6,36 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden = 18,64 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02617 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlage = 25 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 6,19 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 18,81 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,02641 gr Stickstoff.

Analyse I: = 0,02617 gr Stickstoff.

„ II: = 0,02641 „ „

Mittel = 0,02629 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,02629 gr Stickstoff.

5 ccm Harn (Hg-lösung) = 0,026165 „ „

Differenz = 0,000125 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $-0,5 \frac{0}{0}$ des Stickstoffs.

Versuch 24 (Harn III).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 18,8 ccm Ag-lösung.

Also: 10 ccm Harn = 9,4 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 2 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 94 ccm Ag-lösung ausgefällt und das Filtrat hier- von zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 9,4 ccm Ag-lösung + 0,2 ccm Salpetersäure = 24,6 ccm Harnmischung.

Analyse 1. 24,6 ccm Harnmischung = 24,4 ccm Hg-lösung

„ 2. 24,6 „ „ = 24,35 „ „

„ 3. 24,6 „ „ = 24,50 „ „

„ 4. 24,6 „ „ = 24,50 „ „

Mittel = 24,44 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 9,93 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\frac{+}{0}\text{U} = (9,93 \text{ ccm} - 5,5 \text{ ccm}): 0,45$.

Die Harnmischung enthält also $0,95\frac{0}{0}$ Harnstoff.

Weil aber 24,6 ccm Harnmischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $2,337\frac{0}{0}$ Harnstoff oder $1,092\frac{0}{0}$ Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,0546 gr Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn:

Analyse I. Gesamtvorlagen = 44 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 4,13 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden: 39,87 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,05598 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 44 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 4,12 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 39,88 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,05599 gr Stickstoff.

Analyse I. = 0,05598 gr Stickstoff.

„ II. = 0,05599 „ „

Mittel = 0,055985 gr Stickstoff = 5 ccm Harn.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,055985 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,054600 „ „

Differenz = 0,001385 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $-2,4\frac{0}{0}$ des Stickstoffs.

Versuch 25 (Harn 99).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach H a b e l - F e r n h o l z $17,2$ ccm Ag-lösung;

Also: 10 ccm Harn = 8,6 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 86 ccm Ag-lösung ausgefällt. Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Harnmischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 8,6 ccm Ag-lösung + 0,3 ccm Salpetersäure = 23,9 ccm Harnmischung.

Analyse I: 24,9 ccm Harnmischung = 20,1 ccm Hg-lösung.

„ II: 24,9 „ „ = 20,2 „ „

„ III: 24,9 „ „ = 20,3 „ „

Mittel = 20,2 ccm Hg-lösung.

Also: 10 ccm Harnmischung = 8,1 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung: $0,1\frac{+}{0}\text{U} = (8,1 - 5,5): 0,262$.

$0,5\frac{0}{0} + 0,262\frac{0}{0} = 0,762\frac{0}{0}\text{U}$ in der Mischung.

Weil aber 23,9 ccm Harnmischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser $1,821\frac{0}{0}$ Harnstoff oder $0,85123\frac{0}{0}$ Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 37,0 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 6,1 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 30,9 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04338 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 37,0 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 5,82 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 31,18 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,04378 gr Stickstoff.

Analyse I: = 5 ccm Harn = 0,04338 gr Stickstoff.

„ II: = 5 „ „ = 0,04378 „ „

Mittel = 0,04350 gr Stickstoff.

Also: 5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,04358 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,04256 „ „

Differenz = 0,00102 gr Stickstoff.

Fehler der Methode = - 2,3 % des Stickstoffs.

Versuch 26 (Harn II).

200 ccm Harn + 100 ccm Liebig'sche Barytmischung.

20 ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 27,15 ccm Ag-lösung.

Also 10 ccm Harn = 13,575 ccm Ag-lösung.

150 ccm Filtrat der Harnbarytmischung werden mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit 135,75 ccm Silberlösung ausgefällt und das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Harnmischung hat man:

10 ccm Harn + 5 ccm Liebig'sche Barytmischung + 13,575 ccm Ag-lösung + 0,3 ccm Salpetersäure = 28,875 ccm Harnmischung.

Analyse I. 28,875 ccm Harnmischung = 16,4 ccm Hg-lösung.

„ II. 28,875 „ „ = 16,5 „ „

„ III. 28,875 „ „ = 16,5 „ „

Mittel = 16,48 Hg-lösung.

Also 10 ccm Mischung = 5,7 ccm Hg-lösung.

0,99 ccm Hg-lösung : 0,1 % $\overset{+}{U}$ = (5,7 - 5,5) : 0,02.

Die Harnmischung ist also eine 0,52 % ige Lösung von Harnstoff.

Weil aber 28,875 ccm Harnmischung = 10 ccm Harn, so enthält dieser 1,501 % Harnstoff oder 0,701 % Stickstoff.

5 ccm Harn = 0,03505 gr Stickstoff.

Die Analysen nach Kjeldahl mit je 5 ccm Harn:

Analyse I. Gesamtvorlagen = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 2,95 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 26,05 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03657 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 29 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht = 3,07 ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 25,93 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03641 gr Stickstoff.

Analyse I. = 5 ccm Harn = 0,03657 gr Stickstoff.

„ II. = 5 „ „ = 0,03641 gr „

Mittel = 0,03649 gr Stickstoff.

5 ccm Harn nach Kjeldahl = 0,03649 gr Stickstoff.

5 „ „ (Hg-lösung) = 0,03506 gr „

Differenz = 0,00143 gr Stickstoff.

Also Fehler der Methode = $-3,9\%$ des Stickstoffs.

Versuch 27 (Harn IV).

200ccm Harn + 100ccm Liebig'sche Barytmischung.

20ccm Harn gebrauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 20,35ccm Ag-lösung.

Also 10ccm Harn = 10,175ccm Ag-lösung.

150ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 3ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 101,75ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Mischung hat man:

10ccm Harn + 5ccm Liebig'sche Barytmischung + 10,175ccm Ag-lösung + 0,3ccm Salpetersäure = 25,475ccm Harnmischung.

Analyse I. 25,475ccm Harnmischung = 14,8ccm Hg-lösung.

„ II. 25,475 „ „ = 14,5 „ „

„ III. 25,475 „ „ = 14,5 „ „

Mittel = 14,6ccm Hg-lösung.

Also 10ccm Harn-Mischung = 5,7ccm Hg-lösung.

0,99ccm Hg-lösung : $0,1\%$ $\bar{U}$ = (5,7—5,5) : 0,02.

Also enthält die Mischung $0,52\%$ Harnstoff.

Weil aber 25,475ccm Mischung = 10ccm Harn, so enthält dieser $1,325\%$ Harnstoff oder $0,6193\%$ Stickstoff.

5ccm Harn = 0,030965.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5ccm Harn:

Analyse I. Gesamtvorlagen = 28 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 5,37ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 22,63 $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03177 gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 28 ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 5,35ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden = 22,65ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,03180 gr Stickstoff.

Analyse I. 5ccm Harn = 0,03177 gr Stickstoff.

„ II. 5 „ „ = 0,03180 „ „

Mittel = 0,031785 gr Stickstoff.

Also:

5ccm Harn nach Kjeldahl = 0,031785gr Stickstoff.

5 " " (Hg-lösung) = 0,030965 " "

Differenz = 0,000820gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $-2,5\%$ des Stickstoffs.

Versuch 28 (Harn V).

200ccm Harn + 100ccm Liebig'sche Barytmischung.

20ccm Harn brauchen zur Ausfällung des Chlors nach Habel-Fernholz 18,2ccm Ag-lösung.

Also 10ccm Harn = 9,1ccm Ag-lösung.

150ccm Filtrat der Harnbarytmischung durch 3ccm verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit 91ccm Ag-lösung ausgefällt. Das Filtrat hiervon zur Titration benutzt.

Gemäss der Zusammensetzung der Harnmischung hat man:

10ccm Harn + 5ccm Liebig'sche Barytmischung + 9,1ccm Ag-lösung + 0,3ccm Salpetersäure = 24,4ccm Harnmischung.

Analyse I. 24,4ccm Harnmischung = 9,8ccm Hg-lösung.

" II. 24,4 " " = 9,6 " "

" III. 24,4 " " = 9,7 " "

Mittel = 9,7ccm Hg-lösung.

Also 10ccm Harnmischung = 3,98ccm Hg-lösung.

0,99ccm Hg-lösung : $0,1\%$ $\overset{+}{U}$ = $(5,5-3,98) : 0,153$.

$0,5\%-0,153\% = 0,347\%$ Harnstoff in der Harnmischung.

Weil aber 24,4ccm Harnmischung = 10ccm Harn, so enthält dieser $0,8468\%$ Harnstoff oder $0,3958\%$ Stickstoff.

5ccm Harn also = 0,01979gr Stickstoff.

Die Analyse nach Kjeldahl mit je 5ccm Harn.

Analyse I. Gesamtvorlagen = 21ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 6,90ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung.

Gebunden 14,1ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,019796gr Stickstoff.

Analyse II. Gesamtvorlagen = 21,0ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure.

Gebraucht 6,92ccm $\frac{1}{10}$ Natriumhyposulfitlösung. Also

gebunden 14,08ccm $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,019768gr Stickstoff.

Analyse I. 5ccm Harn = 0,019796gr Stickstoff.

" II. 5 " " = 0,019768 " "

Mittel = 0,019782gr Stickstoff.

5ccm Harn nach Kjeldahl = 0,019782gr Stickstoff.

5 " " (Hg-lösung) = 0,019790 " "

Differenz = 0,000008gr Stickstoff.

Fehler der Methode = $+ 0,04\%$ des Stickstoffs.

Generaltabelle.

Titration des Harns mit Rautenberg'scher Quecksilberlösung.

Nummer des Versuchs.	5 ccm Harn enthalten Stickstoff nach		Fehler von Rautenberg's Methode.		Nummer des Harns.
	Kjeldahl.	Rautenberg.	+ Fehler.	— Fehler.	
1	0,0390 gr	0,03671 gr		—5,7 ‰	1
2	0,03700 „	0,03595 „		—2,8 „	15
3	0,03204 „	0,03230 „	+0,8 ‰		4
4	0,05150 „	0,05176 „	+0,5 „		4
5	0,03594 „	0,03797 „	+5,6 „		22
6	0,02620 „	0,02745 „	+4,8 „		21
7	0,034313 „	0,036794 „	+7,2 „		23
8	0,03138 „	0,03125 „		—0,4 „	18
9	0,03819 „	0,04081 „	+6,8 „		50
10	0,05102 „	0,05361 „	+5,1 „		3
11	0,04317 „	0,04429 „	+2,6 „		1
12	0,06148 „	0,06210 „	+1,0 „		3
13	0,03249 „	0,03233 „		—0,5 „	18
14	0,04458 „	0,044558 „	+2,2 „		25
15	0,05681 „	0,05810 „	+2,3 „		1
16	0,035128 „	0,036786 „	+4,7 „		24
17	0,04565 „	0,04485 „		—1,8 „	1
18	0,05049 „	0,04987 „		—1,2 „	2
19	0,02889 „	0,02945 „	+1,6 „		18
20	0,06230 „	0,06255 „	+0,4 „		99
21	0,04163 „	0,04075 „		—2,1 „	3
22	0,02630 „	0,02610 „		—0,8 „	5
23	0,02629 „	0,026165 „		—0,5 „	1
24	0,055985 „	0,05460 „		—2,4 „	3
25	0,04358 „	0,04256 „		—2,3 „	99
26	0,03649 „	0,03506 „		—3,9 „	2
27	0,031785 „	0,030965 „		—2,5 „	4
28	0,019782 „	0,01979 „	+0,04 „		5
Summe:			+45,64 ‰	—26,9 ‰	

Also mittlerer Fehler = + 0,7 ‰

Aus der Generaltabelle folgt der mittlere Fehler $+ 0,7\%$ des Stickstoffs.

Betrachtet man aber die Versuche, die so in der Zeit nach einander angestellt sind, wie sie in der Tabelle auf einander folgen, so bemerkt man, dass in der ersten Hälfte der Versuche der Stickstoff meist zu gross, oft viel zu gross gefunden wurde, während in der zweiten Hälfte der Versuche die Sache sich in sofern umgekehrt verhält, als der Beobachtungsfehler gewöhnlich negativ erscheint.

Bei Betrachtung der Tabelle fällt ferner auf, dass die erste Hälfte der Versuche absolut grössere Beobachtungsfehler von negativem, besonders aber positivem Vorzeichen aufweist als die zweite Hälfte.

Der Grund dieser Verschiedenheit der Resultate in den ersten und letzten Versuchen liegt einmal darin, dass mit fortschreitender Uebung die Analysen genauer ausfielen; vielleicht spielt auch eine Rolle die Chlorbestimmung nach Mohr, weshalb diese sehr bald durch die exacte von Habel-Fernholz ersetzt wurde, um diese Complication zunächst zu eliminiren. Vorzüglich aber kommt in Betracht, dass immer mehr dahin gestrebt wurde, gegen das Ende der Titration das Vorhandensein eines grösseren Ueberschusses von kohlensaurem Kalk zu vermeiden. Man muss deshalb oft mit kleinen Quantitäten von kohlensaurem Kalk neutralisiren, viel schütteln und fortwährend mit gutem neutralen Lackmuspapier prüfen, ob auch genug zugesetzt, d. h. alkalische Reaction bemerkbar wird. Verfährt man in dieser Weise, dann wird etwas zu wenig Stickstoff gefunden, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt. —

Eine spätere Untersuchung soll die Frage behandeln, ob ein Ueberschuss an Silber bei der Ausfällung des Chlors ohne Bedeutung für das Resultat ist, wie es Pfeiffer behauptet, da das allerdings ein in Betracht kommender Vorthail der Methode wäre.

An ein paar Versuchen kann das bei der wechselnden Zusammensetzung des Harns natürlich nicht entschieden werden, so dass eine grössere Zahl von Analysen nothwendig wird.

Um die Resultate dieser Untersuchung zusammenzufassen bemerke ich zum Schlusse folgendes:

Durch meine und Bohland's Untersuchungen ist festgestellt, dass von 100 Gewichtstheilen des im Menschenharn enthaltenen Stickstoffs 13 Gewichtstheile im Mittel nicht in Harn-

stoff, sondern in anderen Körpern enthalten sind. Da nun die Methode von Rautenberg annähernd das Gewicht des gesammten Stickstoffs des Menschenharns ergibt, so kann sie nicht als quantitative Analyse des Harnstoffs angesehen werden.

Rautenberg's Methode ist also in der That eine Analyse des Stickstoffs. Streng genommen heisst der Titer nicht:

$$1 \text{ ccm R'-Hg-lösung} = 0,01 \text{ gr Harnstoff,}$$

sondern:

$$1 \text{ ccm R'-Hg-lösung} = 0,004674 \text{ gr Stickstoff.}$$

Wer endlich selbst meine Methode mit der von Rautenberg vergleicht, wird finden, dass der Index bei der letzteren mit weniger Schärfe hervortritt.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Jena.)

Die Wahrnehmung der Schallrichtung mittelst der Bogengänge.

Zum Theil nach Versuchen des Herrn Cand. d. Med. K. Schaefer.

Von

W. Preyer.

Einleitung.

Während es keinem Zweifel unterliegt, dass jede sinnliche Empfindung im Augenblick ihres Auftretens im Bewusstseinsfelde irgendwelchen räumlichen Charakter hat, ist es für sämtliche Sinnesgebiete und die Organempfindungen fraglich, was die jedem einzelnen Sinneseindruck ausserhalb und innerhalb des Körpers und an seiner Oberfläche zukommende Localisation bestimmt.