

hinzusetzt, weil der Zusatz der Schwefelsäure nicht die Ausscheidung, sondern die Bildung basischen Oxydsalzes verhindert. Bonsdorff, welcher diesen Zusatz zuerst empfohlen, gibt nämlich zwar das Verfahren richtig an, nicht aber den Grund desselben. Die vom überschüssigen Eisen, und mit demselben ganz gesättigt abfiltrirende Eisenvitriollösung enthält durchaus nur neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, und zieht sehr bald auf der Oberfläche eine Haut von basischem Oxydsalz, wenn man die Lauge nicht in die freie Säure hineinfltrirt. Die Analyse beweist, dass ein solcher Oxydgehalt in der eben filtrirenden Lauge nicht vorhanden ist, und dass die sich beimischende freie Säure also nicht die Ausscheidung, sondern die Bildung basischen Oxydsalzes verhindert. Es ist deshalb fehlerhaft, wenn einzelne Vorschriften (wie die der Pharm. Boruss. VII.) diesen Zusatz von Säure erst nach vollendeter Filtration geschehen lassen.*)

Ueber eine Vereinfachung der Bunsen'schen Methode der Harnstoff-Bestimmung.

Von

G. B u n g e.

Unter allen Methoden, welche bisher zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes in Vorschlag gebracht worden sind, ist bekanntlich die Bunsen'sche**) diejenige, welche sich als die genaueste und zuverlässigste bewährt hat. Dennoch ist diese Methode bei physiologischen Versuchen bisher nur wenig angewandt worden und zwar hauptsächlich nur aus

*) Anm. Auch die Chamäleonlösung ist haltbarer, als man gewöhnlich annimmt, vorausgesetzt, dass sie aus einem übermangansäuren Kali angefertigt war, welches kein Chlorkalium enthält, und also in verdünnter Schwefelsäure gelöst und gekocht kein Chlor entwickelt. Eine Lösung solchen reinen übermangansäuren Kalis (1:200) stand bei mir in halbgefüllter Flasche mit Glasstopfen, übrigens nur gegen Staub verwahrt, über ein Jahr im Keller; 0,3 Eisendraht verlangte von derselben am 8. März 1873 = 33,3 CC., am 15. März 1874 = 33,95 CC. Man wird sich allerdings, und besonders bei Aufbewahrung in Stubentemperatur resp. in staubiger Atmosphäre, immer lieber von Neuem ihres Titers versichern, allein man sollte doch ganz allgemein die Verwendung unreinen Salzes, oder der rohen Lauge von der Bereitung, ausschliessen.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1848. 65, 375.

dem Grunde, weil sie unter allen Methoden die umständlichste und zeitraubendste ist.

Die zeitraubendsten Operationen sind dabei 1) die vielen Wägungen — jede Bestimmung erfordert ihrer nicht weniger als acht —, 2) das Auswaschen des voluminösen Barytniederschlags und 3) das mechanische Ablösen des kohlen sauren Baryts von der Wandung des Glasrohrs. — Alle diese Operationen lassen sich umgehen, ohne dass die Genauigkeit der Methode darunter erheblich leidet.

Die vielen Wägungen und das Auswaschen des Barytniederschlags umgeht man dadurch, dass man ein gemessenes Harnvolumen mit einem gemessenen Volumen der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung zusammenbringt, durch ein trockenes Filter filtrirt und von dem Filtrate ein gemessenes Volumen in das Glasrohr bringt. Man begeht hierbei allerdings im Princip einen Fehler; denn wenn man z. B. 100 CC. Harn mit 50 CC. Chlorbaryumlösung zusammengebracht hat, so entsprechen 15 CC. des Filtrates nicht genau 10 CC. Harn, sondern einer etwas grösseren Menge, weil beim Herausfallen des Niederschlags eine Verminderung des Volumens der Lösung stattfindet, 15 CC. also etwas mehr als $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolumens ausmachen. Dieser Fehler aber ist, wie die unten angeführten Zahlen zeigen, ein sehr geringer.

Das oft sehr zeitraubende mechanische Ablösen des kohlen sauren Baryts von den Wandungen des Glasrohrs umgeht man folgendermaassen. Nachdem der Inhalt des Glasrohrs auf ein Filter gegossen worden, wird das Rohr mit kleinen Mengen destillirten Wassers so lange ausgespült, bis das Filtrat eine Silberlösung nicht mehr trübt. Darauf wird der auf dem Filter gesammelte kohlen saure Baryt in ein Becherglas gespritzt und in Salzsäure gelöst; der kohlen saure Baryt, welcher noch an der Wandung der Röhre haftet, wird gleichfalls durch Eingiessen von verdünnter Salzsäure gelöst; die beiden Lösungen werden vereinigt und, falls ein Glassplitter in denselben wahrnehmbar ist, filtrirt. Aus dem Filtrate wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, der auf einem Filter ausgewaschene schwefelsaure Baryt in einem kleinen Platintiegel geglüht und gewogen. Schultzen und Nencki*) führten bei ihrer Harnstoffbestimmung bloss den fest an der Wandung des Glasrohrs haftenden Theil des kohlen sauren Baryts in die schwefelsaure Verbindung über. Auf diese Weise ist die Arbeit natürlich die doppelte. Es muss schon

*) Zeitschr. f. Biologie 8, 141.

aus dem Grunde die ganze Menge des kohlensauren Baryts in Salzsäure gelöst werden, weil man nur so vollkommen sicher sein kann, keine Glassplitter mitzuwägen.

Um die Resultate der oben vorgeschlagenen, einfacheren, maassanalytischen Methode mit denen der genaueren gewichtsanalytischen zu vergleichen, habe ich folgenden Versuch ausgeführt:

100 CC. Menschenharn wurden in einem Glasballon gewogen; das Gewicht dieser Harnmenge betrug 102,5037 Grm. Es wurden darauf zu dem Harn in denselben Ballon 50 CC. der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung gebracht; die Gewichtszunahme betrug 61,3493 Grm. Nachdem die Flüssigkeit umgeschüttelt worden und der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde durch ein trockenes, gewogenes Filter filtrirt. Von dem Filtrate wurden 15 CC. direct mit der von aussen sorgfältig getrockneten Pipette in das am einen Ende zugeschmolzene und nebst einigen Stücken Chlorbaryum gewogene Glasrohr gebracht. — Beim Ausfliessen der Flüssigkeit aus der bis nahe zum unteren Ende des Glasrohrs hinabgesenkten Spitze der Pipette wird das Glasrohr schief gehalten, und die Pipette allmählich in dem Maasse, als das Rohr sich füllt, herausgezogen, wodurch alles Spritzen vermieden wird und der obere Theil des Rohres völlig trocken bleibt. — Darauf wurde die Gewichtszunahme des Glasrohrs bestimmt, indem dasselbe mittelst eines Platindrahtes an dem über der Wagschale befindlichen Haken aufgehängt wurde: das Gewicht der 15 CC. Harnbarytmischung betrug 16,2428 Grm. Darauf wurde die Röhre zugeschmolzen und während des Erhitzens derselben der Barytniederschlag aus dem Ballon vollständig auf das gewogene Filter gebracht und ausgewaschen: das Gewicht desselben nach vorhergegangenen Trocknen bei 100° C. betrug 1,8576 Grm. Das Gewicht des im Glasrohr gebildeten kohlensauren und in schwefelsauren übergeführten Baryts betrug 1,0600 Grm. Nehmen wir nun an, dass die 15 CC. Harnbarytmischung 10 CC. Harn entsprechen, so hatten also diese $1,0600 \text{ Ba SO}_4 = 0,2730 \overset{+}{\text{U}}$ geliefert:

100 CC. Harn enthielten somit $2,730 \overset{+}{\text{U}}$.

Bei der Berechnung nach allen ausgeführten Gewichtsbestimmungen findet man für 100 CC. Harn:

$$\frac{0,2730 \cdot (102,5037 + 61,3493 - 1,8376)}{16,2428} = 2,723 \overset{+}{\text{U}}.$$

Ich habe also mit einer einzigen Wägung nahezu dasselbe Resultat erhalten wie mit 8 Wägungen.

Bei einer zweiten Bestimmung betrug das Gewicht von 15 CC. desselben Filtrates 16,2386 Grm.; daraus wurden erhalten 1,0467

$$\text{Ba SO}_4 = 0,2695 \overset{+}{\text{U}}.$$

100 CC. Harn enthielten somit $2,695 \overset{+}{\text{U}}$.

Bei der Berechnung nach allen Gewichtsbestimmungen findet man für 100 CC. Harn:

$$\frac{0,2695 \cdot (102,5037 + 61,3493 - 1,8376)}{16,2386} = 2,689 \overset{+}{\text{U}}.$$

Wie oben bereits a priori auseinandergesetzt wurde, mussten die Resultate der maassanalytischen Bestimmungen etwas höher ausfallen als die gewichtsanalytischen. Den Grund und die Grösse dieses Fehlers überschaut man am klarsten und einfachsten folgendermaassen: wir haben angenommen, dass 15 CC. der Harnbarytmischung, deren Gewicht in dem einen Falle 16,2428, in dem andern 16,2386 Grm. betrug, $\frac{1}{10}$ von der Gesamtmenge der Harnbarytmischung ausmachen, somit 10 CC. Harn entsprechen; in Wirklichkeit aber beträgt das Gesamtgewicht der Harnbarytmischung $102,5057 + 61,3493 - 1,8376 = 162,0154$ Grm.; $\frac{1}{10}$ derselben wiegt also nur 16,2015 Grm. Der Fehler ist also ein sehr geringer; er tritt erst in der vierten Stelle hervor.

Es scheint daher nach diesem Versuche, dass der durch die Anwendung der maassanalytischen Methode begangene Fehler im Vergleiche zu den andern Fehlern dieser Harnstoffbestimmung gar nicht in Betracht kommt. Wir können uns also 7 Wägungen, das Auswaschen eines voluminösen Niederschlages und eine ziemlich zeitraubende Berechnung ersparen, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung in beachtenswerther Weise darunter leidet.

Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass der Fehler um so grösser ausfallen wird, je reicher der Harn an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Harnsäure ist, je bedeutender also die durch das Herausfallen des Barytniederschlages bewirkte Volumverminderung der Flüssigkeit. Für genauere Analysen concentrirter, an den genannten Säuren reicher Harne, wird daher die gewichtsanalytische Methode stets beizubehalten sein.

Ueberhaupt kann die Genauigkeit der maassanalytischen Methode durch diesen einen hier mitgetheilten Versuch nicht als festgestellt angesehen werden. Ich habe es indessen dennoch für nicht ganz nutzlos

erachtet, diesen Versuch schon jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben, da ich nicht weiss, wann ich die Zeit dazu finden werde, die ursprünglich geplanten weiteren Versuche zur Ausführung zu bringen.

Zu der grossen Umständlichkeit der Bunsen'schen Methode gesellt sich als zweiter Grund, welcher der Anwendung derselben zu physiologischen Zwecken bisher im Wege gestanden, die Gefahr des Zerspringens der Röhren bei der von Bunsen angegebenen Temperatur von 210 bis 240° C., wodurch leicht ganze Versuchsreihen vernichtet werden können. Schultzen und Nencki haben bereits angegeben (l. c. p. 141), dass eine Temperatur von 200° C. in den meisten Fällen genügt, um in 5 bis 6 Stunden die Umwandlung des $\overset{+}{U}$ in kohlsaures Ammon zu vollenden. Auch ich habe bei meinen Bestimmungen die Temperatur nie höher gesteigert. Dass dieselbe zur vollständigen Umwandlung hinreicht, geht aus den folgenden Versuchen hervor, welche ich mit vollkommen reinem Harnstoff anstellte, den ich aus Menschenharn dargestellt hatte. Die Röhren wurden 5 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Diese Versuche mögen zugleich als Belege dafür dienen, dass man bei der Ueberführung des kohlsauren Baryts in schwefelsauren nach der oben angegebenen Methode sehr befriedigende Resultate erhält:

$$0,2849 \overset{+}{U} \text{ gaben } 1,1016 \text{ Ba SO}_4 = 0,2837 \overset{+}{U}.$$

$$0,7335 \overset{+}{U} \text{ gaben } 2,8420 \text{ Ba SO}_4 = 0,7318 \overset{+}{U}.$$

Dorpat, 12. März 1874.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von

Dr. A. Hilger.

I. Zum Nachweise der selenigen und tellurigen Säure.

Bei einer Versuchsreihe über die Schwefelverbindungen des Selens, welche Herr Dr. v. Gerichten in meinem Laboratorium ausführte, wurde ein charakteristisches Verhalten der selenigen Säure gegenüber Magnesiasalzen beobachtet, darin bestehend, dass Lösungen von seleniger