

Ueber einige Harnstoffverbindungen und eine neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harn;

von *Justus Liebig.*

Im Octoberhefte 1851 dieser Annalen habe ich einer Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd erwähnt, die man in Gestalt eines weissen gelatinösen Niederschlags erhält, wenn man eine Auflösung von Sublimat in eine mit Kalilauge alkalisch gemachte Harnstofflösung gießt.

Werther hatte schon früher beobachtet, dafs Harnstoff mit Quecksilberchlorid eine in platten perlglänzenden Säulen krystallisirende Verbindung eingeht, die nach Piria mit Kali einen weissen Niederschlag giebt, dem Amidquecksilber ähnlich und beim Erhitzen explodirend.

Ich habe drei Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd erhalten; die eine davon, welche man direct erhält, ist einige Wochen nach Bekanntwerdung meiner oben erwähnten Notiz von Dessaignes beschrieben worden, die andern werden durch Fällung einer alkalischen Harnstofflösung mit Sublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten.

A. *Harnstoff - Quecksilberoxyd* $2 \text{ HgO} + \overset{+}{\text{U}}^*$).

Wenn man in eine warme Harnstofflösung mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd bringt, so lösen sich die ersten Portionen, wie Dessaignes beschrieben hat, vollkommen in der Flüssigkeit auf; ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd verwandelt sich darin allmählig in ein weisses oder gelblich-weisses Pulver. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum ist die Farbe desselben schwach gelb; wird es trocken

*) $\overset{+}{\text{U}} = 1 \text{ Aeq. Harnstoff (Urea).}$

in einer Röhre erhitzt, so zerlegt sich die Verbindung, ohne zu verpuffen, es entwickelt sich Ammoniak, dann sublimirt metallisches Quecksilber und es bleibt ein gelber Rückstand von Mellon, der erst beim Glühen unter Entwicklung von Cyangas verschwindet. Im feuchten Zustande verknistert sie unter denselben Umständen; man beobachtet im Dunkeln Funken von grünem Lichte.

Ich habe durch Digestion des Quecksilberoxyds mit einer Harnstofflösung im Wasserbade die Verbindung nie ganz frei von cyansaurem Quecksilberoxyd oder -oxydul erhalten können; es tritt stets hierbei eine schwache, aber sehr deutliche Ammoniakentwicklung auf. Das gebildete gelblich-weiße Pulver löst sich in diesem Fall in Blausäure und Salzsäure mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes von metallischem Quecksilber und mit schwacher Gasentwicklung auf und diese Lösung entwickelt, mit Kalkmilch versetzt, Ammoniak. Diefs ist der Character der cyansauren Salze. Bei langer Digestion im Wasserbad verliert die Harnstoffverbindung ihre weiß-gelbliche Farbe und wird citrongelb, körnig; diese letztere Verbindung verhält sich wie ein basisch-cyansaures Quecksilbersalz.

2,000 Grm. gaben in Blausäure gelöst nach dem Abdampfen einen trockenen Rückstand von Harnstoff und Cyanquecksilber, welcher 2,394 Grm. wog. Aus diesem wurde mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoff 1,745 Schwefelquecksilber, und durch Verdampfen des Filtrats 0,429 Grm. Harnstoff erhalten. Diefs giebt für

100 Harnstoff-Quecksilberoxyd	{Quecksilberoxyd	81,09
	{Harnstoff	21,45
		<hr/>
		102,54.

Die Gewichtszunahme, welche über $2\frac{1}{2}$ pC. beträgt, scheint die Formel von Dessaignes zu bestätigen, wonach durch die Aufnahme von Quecksilberoxyd in dieser Verbindung 1 Aeq. Wasser austritt. Der von mir erhaltene Harnstoff war übrigens

nicht ganz trocken zu erhalten, er blieb etwas schmierig und besafs eine schwache Reaction auf Schwefelcyanammonium. Ich bin deshalb über die Thatsache eines Wasseraustritts aus dem Harnstoff nicht ganz gewifs, da sich bei der Silberverbindung, welche 3 Aeq. Silberoxyd enthält, ein gleicher Ersatz von Wasser durch Silberoxyd nicht zeigt.

Ich habe ganz nach demselben Verfahren, indem ich eine etwa 10 pC. Harnstoff enthaltende Lösung mit Quecksilberoxyd digerirte, bis die rothgelbe Farbe des Oxyds vollkommen in eine weifsgelbe übergegangen war, mehrmals eine Harnstoffverbindung erhalten, welche wie die zunächst zu beschreibende anstatt 2, 3 Aeq. Quecksilberoxyd enthielt.

B. *Harnstoff-Quecksilberoxyd* $3 \text{ HgO} + \overset{+}{\text{U}}$. -- Setzt man einer Harnstofflösung Kalilauge zu und mischt damit eine Sublimatlösung mit erneuertem Zusatz von Kalilauge, so dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, so erhält man einen dicken, gelatinösen, schneeweifsen Niederschlag, welcher nach dem vollkommenen Auswaschen noch feucht in siedendes Wasser gebracht, zu einem sandigen körnigen Pulver von gelber oder gelbweifser Farbe wird. Das Wasser nimmt hierbei eine alkalische Reaction an und empfängt einen Gehalt von Harnstoff.

Nach dem Trocknen ist das Pulver röthlich-gelb; es zersetzt sich in einer engen Glasröhre erhitzt unter Knistern, in feuchtem Zustande oft unter Explosion; im Dunkeln leuchtet die Substanz bei dieser Zersetzung und man bemerkt schön grüngefärbte Funken; es entwickelt sich hierbei Wasser, kohlsaures Ammoniak und es sublimirt metallisches Quecksilber, meistens ohne allen Rückstand von Mellon; die Verbindung löst sich ohne Aufbrausen in Blausäure und Salzsäure auf, Alkalien bewirken in letzterer Lösung einen weifsgelben Niederschlag.

Durch die Analyse der Verbindung von verschiedenen Bereitungen wurde erhalten :

- I. von 4,606 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 4,152 Schwefelquecksilber.
- II. von 2,685 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 2,436 Schwefelquecksilber.
- III. von 2,1904 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 1,9605 Schwefelquecksilber.
- IV. von 1,7578 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 1,5815 Schwefelquecksilber.
- V. 1,000 Grm. lieferte durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1144 Kohlensäure und 0,0594 Wasser.
- VI. 2,094 Grm. gaben durch directe Bestimmung 0,350 Grm. Harnstoff.

Dies giebt für 100 Theile :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Quecksilberoxyd	324	84,37	84,1	84,3	83,91	84	—	—
Harnstoff	60	15,63	—	—	—	—	15,6	16,6
	384	100,00.						

C. *Harnstoff-Quecksilberoxyd* $4 \text{ HgO} + \overset{+}{\text{U}}$. — Wenn man anstatt einer Sublimatlösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer alkalischen Harnstofflösung fällt, so erhält man einen weissen, etwas minder gelatinösen Niederschlag, der in kochendem Wasser ebenfalls diese Beschaffenheit verliert und zu einem sandigen Pulver zusammenfällt. Eine deutliche krystallinische Beschaffenheit liess sich unter dem Mikroscope bei keiner dieser Verbindungen wahrnehmen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind von denen der vorher beschriebenen nicht verschieden, sie enthält aber mehr Quecksilberoxyd. Von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden von verschiedenen Darstellungen bei der Analyse erhalten :

- I. 0,987 Grm. lieferten 0,932 = 94,4 pC. Schwefelquecksilber.
- II. 2,200 Grm. lieferten 2,085 = 94,3 pC. Schwefelquecksilber und 0,279 Grm. = 12,7 pC. Harnstoff.
- III. 3,000 Grm. lieferten 2,860 Schwefelquecksilber = 95,3 pC. und 0,329 = 10,96 pC. Harnstoff.
- IV. 2,000 Grm. lieferten 1,880 = 94 pC. Schwefelquecksilber

entsprechend folgender Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
4 Aeq. Quecksilberoxyd	432	87,804	87,82	87,3	88,72	87,4
1 „ Harnstoff	60	12,196	—	12,7	10,96	—
	492	100,000	100,0.			

Silberoxyd-Harnstoff.

Wenn man frisch niedergeschlagenes Silberoxyd in feuchtem Zustande in eine Harnstofflösung bringt und an einen 40 bis 50° warmen Ort stellt, so ändert nach einer oder zwei Stunden das Silberoxyd seine Farbe; es scheint von einem Punkte aus aufzuschwellen und wird heller grau und körnig; wenn die Masse eine gleichförmige Farbe angenommen hat und man etwas davon unter das Mikroskop bringt, so sieht man, daß das Pulver aus durchsichtigen, ziemlich regelmässigen, kaum gefärbten prismatischen Krystallen besteht. Die Verbindung löst sich leicht und ohne Gasentwicklung in Salpetersäure, schwer in Ammoniak; sie verglimmt an einer Stelle mit einem glühenden Körper berührt unter starker Ammoniakentwicklung zu einer dunkler gefärbten zusammenhängenden Masse, welche jetzt mit Säuren aufbraust und mit Salpetersäure neben Kohlensäuregas, Stickoxydgas oder salpetrige Säure entwickelt. Wird die verglimmte Masse in einer Röhre erhitzt, so nimmt man den starken Geruch der Cyansäure wahr und es sublimirt ein

weißer Körper von den Eigenschaften des Cyamelids. Die Harnstoffverbindung wird bei dem ersten Verglimmen in ein Gemenge von metallischem Silber mit cyansaurem Silberoxydul verwandelt. Bei dem Erhitzen in der Röhre entsteht eine zweite Feuererscheinung, das cyansaure Silberoxydul zerlegt sich, ein Theil des Cyans entweicht als Cyansäure, eine andere Portion bleibt bei dem Silber zurück; es bleibt in der That, wenn der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird, ein Gemenge von weißem Cyansilber und braunem Paracyansilber zurück.

Durch die Analyse der Verbindung von verschiedenen Darstellungen wurde erhalten :

- I. von 2,0340 Harnstoff-Silberoxyd im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 0,2960 Grm. reiner Harnstoff = 14,25 pC.
- II. von 1,052 der Verbindung 0,826 metallisches Silber.
- | | | | | | | | |
|------|---|-------|---|---|-------|---|---|
| III. | „ | 1,585 | „ | „ | 1,248 | „ | „ |
| IV. | „ | 1,547 | „ | „ | 1,222 | „ | „ |
| V. | „ | 1,758 | „ | „ | 1,385 | „ | „ |
| VI. | „ | 1,939 | „ | „ | 1,529 | „ | „ |
| VII. | „ | 1,574 | „ | „ | 1,242 | „ | „ |

Diese Resultate führen zu folgender Zusammensetzung :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
3 Aeq. Silberoxyd	348	85,29	—	84,32	84,54	84,81	83,50	84,68	84,75
1 „ Harnstoff	60	14,71	14,25	—	—	—	—	—	—
	408	100,00.							

Salpetersaurer Quecksilberoxyd - Harnstoff.

Wenn man einer Harnstofflösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zusetzt, so entsteht sogleich ein schneeweißer, flockiger Niederschlag, welcher Harnstoff, Quecksilberoxyd und Salpetersäure enthält. Je nach dem Verhältniß, in welchem die beiden Lösungen vermischt werden, oder dem

Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Diese verschiedenen Verbindungen besitzen die folgenden gemeinschaftlichen Eigenschaften: sie liefern mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge, worin sich Stickgas und Kohlensäuregas in dem Verhältniß wie 3 auf 2 Volume befinden; dies ist das nämliche Verhältniß wie im salpetersauren Harnstoff. Wird mit Schwefelwasserstoff das Quecksilberoxyd entfernt, so bleibt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit reiner salpetersaurer Harnstoff, der bis auf den letzten Tropfen krystallisirt. Diese Verbindungen unterscheiden sich demnach nur durch einen ungleichen Gehalt an Quecksilberoxyd; sie lösen sich ohne Rückstand in Blausäure und heißer Salpetersäure; in der salpetersauren Lösung bringt Kali einen weißen Niederschlag hervor. Werden sie trocken längere Zeit in einem warmen Luftstrom erhitzt, so tritt Zersetzung ein, sie nehmen eine gelbliche Farbe an und ihre salpetersaure Lösung giebt jetzt mit Kali einen gelblichen Niederschlag.

A. NO_5 , $\overset{+}{\text{U}} + 4 \text{HgO}$. — Wenn man die Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung *sehr verdünnt* und warm mischt und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen läßt, so fällt er ziemlich schnell zu einem schweren weißen Pulver zusammen, welches unter dem Mikroscope die Form von runden Körnern zeigt, die aus sehr kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. In trockenem Zustande rollt das Pulver auf Papier wie feiner Sand. Nach dem Trocknen im leeren Raume wurde erhalten durch Lösen in Blausäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff von :

- I. 1,990 Grm. Substanz 1,680 Schwefelquecksilber = 84,4 pC.
- II. 2,000 „ „ 1,700 „ „ 85 pC.
- III. 2,000 Grm. gaben nach der Ausfällung des Quecksilbers 0,410 salpetersauren Harnstoff und nach der

Sättigung desselben mit kohlensaurem Baryt 0,681 salpetersauren Baryt und Harnstoff. Bei Behandlung dieser 0,681 mit Alkohol blieben 0,462 salpetersaurer Baryt.

Hiernach besteht diese Verbindung aus :

	berechnet		I.	II.	III.
1 Aeq. Salpetersäure	54	9,90	—	—	9,55
1 „ Harnstoff	60	10,98	—	—	10,95
4 „ Quecksilberoxyd	432	79,12	78,58	79,14	—
	546	100,00.			

B. $\text{NO}_3, \text{U}^+ + 2 \text{HgO}$. — Wenn man eine Auflösung von krystallisirtem salpetersaurem Harnstoff in eine mit etwas Salpetersäure versetzte mäßig verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gießt, bis eine schwache Trübung sich zeigt, die nicht wieder verschwindet, abfiltrirt und die Mischung ruhig stehen läßt, so setzen sich über Nacht feste, harte, krystallinische Krusten ab, die aus einer Zusammenhäufung von rechtwinkligen, glänzenden, durchsichtigen kleinen Tafeln bestehen. Durch Behandlung mit siedendem Wasser werden diese Krystalle zersetzt, sie werden matt und undurchsichtig, sie gehen in die eben beschriebene Verbindung über, indem das Wasser salpetersauren Harnstoff daraus aufnimmt. Durch die Analyse wurde erhalten :

I. 2,400 Grm. lieferten 1,696 Schwefelquecksilber.

II. 2,000 „ „ 1,414 „

III. 2,000 Grm. gaben 0,700 Grm. salpetersauren Harnstoff und hieraus wurden 0,780 salpetersaurer Baryt erhalten.

Die Verbindung besteht hiernach aus :

	berechnet		I.	II.	III.
1 Aeq. Salpetersäure	54	16,37	—	—	16,1
1 „ Harnstoff	60	18,18	—	—	18,9
2 „ Quecksilberoxyd	216	65,45	65,6	65,7	—
	330	100,00.			

C. $\text{NO}_5, \overset{+}{\text{U}} + 3 \text{HgO}$, — Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überläßt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt sich der Niederschlag in sechseitige durchsichtige Blättchen, unter denen man mit dem Mikroscope rundliche Körner der ersten und einzelne quadratische Tafeln der andern Verbindung bemerkt. Ich habe dieselbe niemals ganz frei und rein von diesen Beimischungen erhalten können, das Mikroskop zeigt aber deutlich, dafs man eine von den beiden ganz verschiedene Verbindung vor sich hat.

2,000 Grm. lieferten 1,550 Schwefelquecksilber, 0,864 salpetersauren Baryt und Harnstoff und daraus 0,597 salpetersauren Baryt.

3,000 Grm. gaben 2,488 Schwefelquecksilber, 1,256 salpetersauren Baryt und Harnstoff und 0,836 salpetersauren Baryt.

Die erste Analyse giebt für 100 Substanz 77,5 Schwefelquecksilber, die andere 80,3. Wenn man annimmt, dafs die Verbindung auf 1 Aeq. salpetersauren Harnstoff 3 Aeq. Quecksilberoxyd enthält, so würde man im Zustand der Reinheit 79,4 pC. Schwefelquecksilber daraus erhalten müssen.

*Quantitative Bestimmung des Chlors in neutralen Flüssigkeiten
vermittelt salpetersauren Quecksilberoxyds.*

Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Sublimatlösung.

Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer

concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und gießt langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weißse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so daß die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist wie zuvor; ohne das Kochsalz würde dieselbe bleibend trüb geblieben seyn. Diefs dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, das Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weißse Trübung hervor.

Es ist nach diesem Verhalten einleuchtend: wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man einer kochsalzhaltigen Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt an Kochsalz bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlags zugesetzt hat, so weiß man damit den Chlor- oder Kochsalzgehalt dieser Lösung; 1 Aequivalent Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht genau 1 Aeq. Chlor (oder Kochsalz).

Kennt man umgekehrt den Kochsalzgehalt der Harnstofflösung und ist der Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung unbekannt, so läßt sich mit Leichtigkeit der Quecksilbergehalt der verbrauchten Quecksilberlösung berechnen.

Dieses Verfahren zur Bestimmung des Kochsalzgehaltes eignet sich ganz besonders für den Harn, da man diesem keinen Harnstoff zuzusetzen braucht; es kann, wie sich von selbst versteht, zur Bestimmung des Chlorgehaltes einer Salzsoole oder des Meerwassers, überhaupt da, wo man eine größere Anzahl von dergleichen Bestimmungen in kürzester

Zeit zu machen hat, mit Vortheil angewendet werden. Für diejenigen Fälle, in denen das Kochsalz nicht im Harn, sondern in andern neutralen Flüssigkeiten zu bestimmen ist, muß die jetzt zu beschreibende Methode in einigen Punkten geändert werden.

Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyds. — Im Fall man chemisch reines Quecksilber zu seiner Verfügung hat, ist die Darstellung mit keinerlei Schwierigkeit verbunden. Man übergießt 1 Theil Quecksilber mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,425 spec. Gewicht in einem Becherglas, setzt dieses in ein Wasserbad, erhitzt es darin unter häufigem Zusatz mit einigen Tropfen Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und ein Tropfen davon mit Kochsalzlösung vermischt sich nicht mehr trübt, dampft die Lösung in demselben Gefäße im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz ab. Für den gedachten Zweck läßt sich das käufliche Quecksilber nicht anwenden, weil es stets mit Blei und namentlich mit Wismuth verunreinigt ist, welche den Versuch bei der Chlorbestimmung unsicher machen. Bei einem Blei- oder Wismuthgehalt entsteht, wenn die Quecksilberlösung mit einer harnstoffhaltigen Kochsalzlösung vermischt wird, sogleich eine weißse Trübung, oder ein Opalisiren, welches macht, daß die Grenze, oder der Punkt, bei welchem die Harnstoffverbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds gefällt wird, nicht deutlich erkannt werden kann. Es ist deshalb nothwendig, zuerst durch Kochen von verdünnter Salpetersäure mit überschüssigem metallischem Quecksilber, Concentriren und Erkalten, sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu verschaffen. Die Krystalle dieses Salzes werden von der Mutterlauge, worin sich die fremden Metalle befinden, getrennt, mit etwas verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser abgewaschen, wobei ein Theil in basisches Salz übergehen darf, sodann in Salpetersäure gelöst und so lange erhitzt, bis man keine salpetrige

Säure mehr entweichen sieht und ein Tropfen davon durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird. Die im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Lösung des Oxydsalzes wird jetzt mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnt. Scheidet sich nach 24 Stunden aus dieser Mischung basisches Oxydsalz ab, so muß sie davon abfiltrirt werden.

Um diese Quecksilberlösung zur Kochsalzbestimmung zu verwenden, muß sie titirt, d. h. auf einen bestimmten Gehalt von Oxydsalz gebracht werden. Diefs kann auf zweierlei Weise geschehen. Man titirt sie entweder direct mit einer Lösung von reinem Kochsalz von bestimmtem Gehalt, oder man bestimmt den Gehalt an Quecksilberoxyd und verdünnt sie sodann mit so viel Wasser, daß ein Kubikcentimeter dieser verdünnten Quecksilberoxydlösung genau 10 Milligrm. Kochsalz anzeigt. Für beide Verfahrensweisen bedarf man einer Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalt an Kochsalz.

Wenn man reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken mit Wasser übergießt, so löst sich bei 12 bis 24°, und wenn die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen wird, eine unveränderliche Menge Salz auf.

Zehn Kubikcentimeter dieser klar filtrirten Lösung enthalten, ohne daß man eine Wägung vorzunehmen hat, ein bestimmtes nicht wechselndes Gewicht Kochsalz.

Nach den Versuchen von Fuchs lösen 100 Theile Wasser 36, nach den letzten Bestimmungen von Fehling 35,91 Kochsalz, und 10 Gewichtstheile Lösung enthalten 2,6423 Kochsalz. Nach Karsten ist das spec. Gewicht der Lösung 1,2046, nach Anthon 1,205; hiernach sollten 10 Kubikcentimeter gesättigten Lösung enthalten 3,183 Grm. Kochsalz.

Durch Abdampfen von 10 CC. gesättigter Kochsalzlösung habe ich erhalten 3,185 3,184 3,195 3,175, im

Mittel 3,184 Grm. Kochsalz. Diefs ist die nämliche Zahl, welche Fuchs und Fehling erhalten haben.

Wenn man daher 20 CC. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Kochsalzlösung mittelst einer Pipette genau abmisst (den an der Spitze der Pipette hängenden Tropfen nicht abgeblasen) und mit 298,4 CC. Wasser mischt, so hat man :
298,4 CC. Wasser

20 „ Kochsalzlösung } 318,4 CC. verdünnte Kochsalzlösung
und darin 2×3184 Milligrm. Kochsalz. In 10 Kubikcentimetern dieser Lösung sind demnach enthalten 200 Milligrm. Kochsalz.

Darstellung der Probeflüssigkeit für die Kochsalzbestimmung. — Man misst mit einer kleinen Pipette, welche bis an den Strich in der engen Röhre genau 10 CC. Flüssigkeit faßt, 10 CC. der eben beschriebenen Kochsalzlösung ab, läßt dieselbe in ein kleines Becherglas fließen und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff, in 1 CC. demnach 40 Milligrm. Harnstoff enthält *).

Man füllt jetzt die verdünnte Quecksilberlösung, welche titirt werden soll, in ein Tropfglas (burette), bemerkt sich den Stand derselben und gießt sie tropfenweise in die mit Harnstoff versetzte Kochsalzlösung, welche man in eine rotierende Bewegung versetzt. Sobald in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag bleibend entsteht, ist die Probe fertig **).

*) Zum Abmessen dieser Lösung macht man sich ein kleines Maßgefäß aus einer engen Probirröhre, in die man 3 CC. Flüssigkeit abmisst; die Höhe derselben bezeichnet man mit einem Feilstrich; ein paar Tropfen mehr oder weniger sind ohne Einfluß.

**) Ein Opalisieren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her; es wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, daß nach dem Eintreten dieser Trübung einige Tropfen der Quecksilberlösung mehr hinzugesetzt dieselbe nicht vermehren. Diefs findet nicht statt, wenn der Niederschlag durch die Harnstoffverbindung entsteht; ein jeder

Wenn man für 10 CC. der Kochsalzlösung 7,8 CC. Quecksilberlösung bis zum Eintreten eines Niederschlags verbraucht hat, so ist diese zu concentrirt, um eine genaue Titrirung zuzulassen, man verdünnt sie mit ihrem gleichen Volum Wasser und macht die Probe zum zweitenmal. Angenommen, man habe jetzt für 10 CC. der mit Harnstoff versetzten Kochsalzlösung bis zur Bildung einer Trübung 15,5 CC. Quecksilberlösung nöthig gehabt, so setzt man jetzt zu je

155 Volum dieser Quecksilberlösung

45 Volum Wasser zu,

wodurch man $\frac{200}{200}$ Volum einer Quecksilberlösung erhält, von der 20 CC. genau 200 Milligrm. Kochsalz oder 1 CC. 10 Milligrm. Kochsalz anzeigen.

Verbraucht man in der ersten Probe für 10 CC. Kochsalzlösung 2,7 CC. Quecksilberlösung, so setzt man dieser vor der definitiven Titrirung die fünf- bis sechsfache Menge Wasser zu. Die Quecksilberlösung, die man titriren will, darf mit einem Wort nicht allzuweit in ihrer Concentration von dem Gehalt entfernt seyn, den man ihr geben will.

Durch einen Controlversuch wird zuletzt die Richtigkeit der Abmessungen geprüft; den Grad der Trübung, den man bleibend erhält, wenn man zu 10 CC. der harnstoffhaltigen Kochsalzlösung 20 CC. der Probeflüssigkeit zugemischt hat, muß man bei den eigentlichen Bestimmungen im Auge behalten. Darin, daß man bei der Anwendung dieser Probeflüssigkeit zu den quantitativen Bestimmungen des Kochsalzes mehr Quecksilberlösung hinzusetzt, wodurch die Trübung stärker, oder weniger, wodurch sie schwächer wird, liegt eine Fehlerquelle, die man bei einiger Uebung leicht beseitigt.

mehr hinzugesetzte Tropfen der Quecksilberlösung bringt in diesem Fall eine wolkige Trübung hervor, wodurch die Flüssigkeit trüber wird, als sie vorher war.

Die Probeflüssigkeit, deren Bereitung ich so eben beschrieben habe, ist für diejenigen Fälle berechnet, in denen man außer Chlormetallen keine fremden Salze und keinen Ueberschufs von Harnstoff in Lösung hat; sie giebt aber, wenn man sie zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn verwendet, einen kleinen Fehler, welcher den Gehalt desselben im Harn geringer macht, als er in der Wirklichkeit ist. Dieser Fehler wird dadurch bedingt, daß die Trübung, oder der Anzeiger an dem Ende des Versuchs etwas früher erscheint, wenn viel Harnstoff und fremde Salze zugegen sind, als ohne dieselben, indem der Niederschlag in solchen Flüssigkeiten etwas schwerer löslich ist. Ein Absatz des salpetersauren Quecksilberoxyd-Harnstoffs entsteht in der Flüssigkeit, wie sich von selbst versteht, nicht früher, als bis dieselbe damit gesättigt ist; die Quecksilberlösung enthält stets freie Salpetersäure, und diese löst mehr davon auf als Wasser, letzteres mehr als eine salpetersaure Harnstofflösung.

Da nun der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man zum Behufe der Titrirung der Quecksilberlösung der Kochsalzlösung zugesetzt hat, so wird, indem dieser Harnstoff einen Theil der freien Salpetersäure des Quecksilbersalzes in Beschlag nimmt und salpetersauren Harnstoff bildet, das Lösungsvermögen der Flüssigkeit für den Niederschlag vermindert und dieser erscheint früher, d. h. man verbraucht etwas weniger der Probeflüssigkeit, um die Probe hervorzu-bringen. Diesem Fehler wird vollkommen vorgebeugt, wenn man den 10 CC. Kochsalzlösung, welche mit 3 CC. Harnstofflösung versetzt ist, 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Glaubersalz zusetzt und hierauf die Probeflüssigkeit titirt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron einen gelben pulverigen Niederschlag von Mineralturpith. Wenn das schwefelsaure Natron Kochsalz enthält, so entsteht beim Zusatz des salpetersauren

Quecksilberoxyds nicht eher eine Fällung von Turpith, als bis das Kochsalz in Sublimat verwandelt ist, und es wird deshalb durch den Zusatz von Glaubersalzlösung der Versuch nur in der Weise geändert, daß die freie Säure des Quecksilbersalzes mit dem schwefelsauren Natron zu saurem Salze sich verbindet, wodurch der nämliche Zweck erreicht wird, wie durch einen Ueberschuß von Harnstoff.

Setzt man einer kochsalzfreien Glaubersalzlösung Harnstoff und dann salpetersaures Quecksilberoxyd hinzu, so verdickt sich die Mischung auch bei ziemlich verdünnten Flüssigkeiten zu einem gelatinösen Brei einer schneeweißen Verbindung, welche Schwefelsäure, Harnstoff und Quecksilberoxyd enthält; sie ist in Wasser und Salpetersäure etwas schwerer löslich, als die correspondirende salpetersaure Verbindung.

Die Methode der Chlorbestimmung durch ein Silbersalz ist so genau, daß man nicht sagen kann, es gebe eine andere, welche genauer sey, aber die beschriebene Methode der Bestimmung des Chlors oder des Kochsalzes durch das salpetersaure Quecksilberoxyd steht der durch salpetersaures Silberoxyd an Genauigkeit nicht nach; sie eignet sich aber nur für neutrale, oder für sehr schwach saure, oder alkalische Flüssigkeiten, weil ein Säureüberschuß die Fällung der Harnstoffverbindung hindert.

Die folgenden Zahlen lassen eine Vergleichung der beiden Methoden zu, sie beziehen sich auf sehr verdünnte kochsalzhaltige Flüssigkeiten von sehr geringem Unterschied im Kochsalzgehalt.

	Gehalt von 10 CC. Lösung	Durch salpetersaures Queck- silberoxyd bestimmt
I.	81,5 Milligrm.	81,6
II.	80,2 „	79,8
III.	82,7 „	82,3.

Man bemerkt leicht, daß die Zahlen nicht mehr von einander abweichen, als dies Statt hat bei Titrirungen mit salpetersaurem Silberoxyd auf die gewöhnliche Weise.

Der einzige Vorzug, den das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silbersalzen hat, beruht, wie ich glaube, darin, daß das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wird. Bei der Anwendung einer Silberlösung ist der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr wahrnehmbar ist; hierbei steht die Trübung der Flüssigkeit, die Schwierigkeit, sie hell zu bringen, um das Ende wahrzunehmen, der Schnelligkeit der Ausführung im Wege. Bei Anwendung des Quecksilbersalzes lassen sich einige Dutzend Analysen in einer Stunde machen, und sie eignet sich gerade deshalb für technische Zwecke, für die Kochsalzbestimmung im Glaubersalz und nach vorhergegangener Neutralisation in der käuflichen Soda.

Zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Ich habe dazu eine Mischung von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt mit 2 Volumen kalt gesättigtem Barytwasser zweckmäfsig gefunden. Von dieser Mischung setzt man 1 Volum zu 2 Volumen des zu untersuchenden Harns, und filtrirt von dem entstandenen Niederschlag die Flüssigkeit ab; sie ist alkalisch von überschüssigem Baryt; diese alkalische Reaction muß mittelst Salpetersäure hinweggenommen werden.

Zum Versuch nimmt man 15 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit, entsprechend 10 CC. Harn, und bedient sich zum Abmessen einer kleinen Pipette, welche bis an den Strich genau dieses Volum ohne Unterabtheilung faßt; man läßt die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas fließen (den an der Pipette zuletzt anhängenden Tropfen nicht abblasen oder abgestrichen), und vermischt damit unter Umschütteln die

Quecksilberlösung. Nachdem die Trübung sich eingestellt hat, liest man die aus dem Tropfglas ausgeflossene Probeflüssigkeit ab; jeder verbrauchte Kubikcentimeter entspricht 10 Milligrm. Kochsalz.

Ich habe nach dieser Methode eine große Anzahl vergleichender Versuche mit einer gleichfalls auf 10 Milligrm. Kochsalz in 1 Kubikcentimeter Wasser titrirten Silberlösung gemacht, und es dürften die folgenden Zahlen eine Probe der Genauigkeit der ersteren und der nahen Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Methode abgeben.

	Mit salpeters. Silberoxyd Milligrm.	Mit salpeters. Quecksilberoxyd Milligrm.
1) 10 CC. Morgenurin enthielten	115,4	115 Kochsalz
2) 10 CC. „ von einem Kinde	110	110 „
3) 10 CC. Urin nach dem Essen ge- lassen	164	164 „
4) 10 CC. Urin vor Tisch gelassen	189	188,5 „
5) 10 CC. „ „ „ „	74	74 „
6) 10 CC. „ „ „ „	142,8	142 „
7) 10 CC. Urin nach Theegenufs	127,5	127,5 „
8) 10 CC. Urin nach Biergenufs	27,7	27,7 „
9) 10 CC. Urin vor dem Schlafen- gehen nach Biergenufs .	25	25 „
10) 10 CC. derselbe Harn	25	25 „
11) 10 CC. Urin (Weib)	110	110 „
12) 10 CC. derselbe Harn	110	110 „

Die Richtigkeit und Uebereinstimmung dieser Bestimmungen hängt wesentlich davon ab, daß man bei der Neutralisation des mit Barytwasser und salpetersaurem Baryt gefällten Harns nicht mehr Salpetersäure zusetzt, als gerade erforderlich ist, um eine schwach saure Reaction herzustellen. Aus diesem Grunde ist es besser, nicht die abgemessenen fünfzehn Kubikcentimeter Flüssigkeit, die man zur Probe nimmt, sondern das

ganze Filtrat, von dem man etwas zurückbehält, mit Salpetersäure anzusäuern; ein Tropfen mehr macht bei 100 und mehr Kubikcentimetern nichts aus, während er, der kleinen Menge, welche zur Bestimmung dient, zugesetzt, der Genauigkeit des Versuches schaden würde.

Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Harn verursacht der Kochsalzgehalt desselben einen Fehler, welcher durch vorangehendes Ausfällen des Chlors bei ganz scharfen Analysen beseitigt wird, und es dient für diesen Fall die Kochsalzbestimmung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds, um genau die Menge der Silberlösung, welche auf die nämliche Menge Kochsalz titirt ist, zu kennen, die man dem Harn zur Ausfällung ohne weiteres Tasten zuzusetzen hat.

Bestimmung des Quecksilberoxyds in einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds.

Wenn man Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und phosphorsaurem Natron mit einander mischt, so entsteht sogleich ein weißer flockiger Niederschlag von phosphorsau-rem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird.

Sublimatlösung hingegen läßt sich mit dem phosphorsauren Alkali mischen, ohne daß eine Trübung entsteht.

Setzt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium sogleich um in Sublimat und phosphorsaures Natron, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell.

Ich habe darauf ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Aequivalent phosphorsaures

Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Aeq. Chlornatrium, und wenn man daher die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiß man damit den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung.

Da die Äquivalentenzahl des Kochsalzes beinahe um die Hälfte kleiner ist als die des Quecksilberoxyds, so ist dieses Verfahren der Analyse nicht so scharf und genau, als die Kochsalzbestimmung durch das Quecksilbersalz, insofern ein kleiner Fehler in dem Zusatz der Kochsalzlösung einen doppelt so großen in der Quecksilberberechnung nach sich zieht. Für gewisse Fälle, namentlich für diejenigen, welche ich im Auge habe, ist diese Methode hinlänglich genau.

Bereitung der zur Quecksilberbestimmung anzuwendenden normalen Kochsalzlösung.

Nach den Atomgewichten des Kochsalzes und des Quecksilberoxyds entsprechen 108 Quecksilberoxyd 58,6 Kochsalz, oder 200 Oxyd entsprechen 108,52 Kochsalz.

Wenn man also 20 Kubikcentim. einer gesättigten Kochsalzlösung mischt mit 566,8 Kubikcentim. Wasser, so hat man 586,8 Kubikcentim. verdünnte Kochsalzlösung, welche im Ganzen 6368 Milligramm. Kochsalz (den Gehalt in 20 Kubikcentimeter gesättigten Lösung) enthält, in 10 Kubikcentimetern mithin 108,52 Milligramm. Kochsalz, entsprechend 200 Milligramm. Quecksilberoxyd (1 Kubikcentimeter Kochsalzlösung = 20 Milligramm. Quecksilberoxyd).

Um den Oxydgehalt in einer salpetersauren Quecksilberlösung mit einiger Genauigkeit durch diese Titrimethode zu ermitteln, darf dieselbe nicht concentrirt seyn, theils der genaueren Abmessung wegen, theils weil sich die Grenzen der Reaction in verdünnten Flüssigkeiten schärfer wahrnehmen lassen, als in concentrirten; es ist gut, wenn die zur Probe

dienende Quecksilberlösung in 10 Kubikcentimetern nicht mehr als 180 bis 200 Milligrm. Quecksilberoxyd enthält.

Zur Ermittlung der Concentration macht man vorläufig folgenden Versuch : man mischt 10 CC. der *Kochsalzlösung* mit 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron (dem officinellen Salz), und läßt zu dieser Mischung aus einem Tropfglas die Quecksilberlösung bis zur Entstehung eines beim Umschütteln nicht weiter verschwindenden Niederschlags zufließen. Angenommen, man habe 2,4 CC. Quecksilberlösung dazu verbraucht, so entsprechen diese 200 Milligrm. Oxyd; 10 Kubikcentimeter davon enthalten über 800 Milligrm. Oxyd, dies ist zu concentrirt. Diese Lösung müßte hier-nach vor der eigentlichen Probe mit 3 Vol. Wasser verdünnt werden.

Von dieser verdünnten *Quecksilberlösung* mißt man jetzt 10 CC. in ein Becherglas ab, versetzt dieselbe mit 4 CC. der erwähnten Lösung von phosphorsaurem Natron und läßt aus dem Tropfglas die titrirte *Kochsalzlösung* unter beständiger Bewegung, gegen Ende sehr langsam, zufließen, bis der gebildete weiße Niederschlag völlig wieder gelöst ist.

Der Zusatz der Lösung des phosphorsauren Natrons und der Kochsalzlösung muß rasch auf einander folgen; wenn man zwischen beiden nur einige Minuten verstreichen läßt, so wird das phosphorsaure Quecksilberoxyd krystallinisch, und es löst sich dann nicht mehr, oder nur schwierig auf. Auch darf die Quecksilberlösung nicht zuviel freie Säure enthalten; sie enthält die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz des phosphorsauren Natrons die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Reagirt sie sauer, so muß man dieselbe vorher mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron versetzen, bis sich basisches Salz niederschlägt, und dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung bringen.

Es liegt in der Natur dieser Bestimmungsmethode, daß die Fehler derselben wesentlich darauf beruhen, daß man einen oder einige Tropfen Kochsalzlösung mehr zusetzt, um den Niederschlag wieder aufzulösen, als man eigentlich nöthig hätte. Je mehr Kochsalz man nun für diesen Zweck für ein gegebenes Volum Quecksilberlösung verbraucht, desto mehr Oxyd setzt dies in diesem Volum voraus, und der bezeichnete Fehler vergrößert deshalb den Quecksilbergehalt über den wirklichen Gehalt. Da das phosphorsaure Quecksilberoxyd ein wenig in der Flüssigkeit löslich und zuletzt die Kochsalzlösung auf diesen Fehler titirt ist, so ist dieser Fehler in der Regel sehr klein. Verfährt man umgekehrt, d. h. läßt man die Quecksilberlösung in ein Gemisch der Kochsalzlösung mit dem Phosphorsalz fließen, so setzt man, um den Niederschlag entstehen zu machen, stets etwas Quecksilberlösung mehr zu, weil derselbe nicht eher bleibend ist, als bis sich die Flüssigkeit damit gesättigt hat. Nach diesem Verfahren fällt also die Quecksilberbestimmung etwas zu niedrig aus.

Die Bestimmungen werden noch genauer, wenn man beide Methoden combinirt und auf folgende Weise verfährt :

(Methode I.) Man mißt 10 Kubikcentimeter von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 Kubikcentimeter einer Lösung des phosphorsauren Natrons hinzu und läßt sogleich, ohne zu warten bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, aus der Burette von der Kochsalzlösung zufließen, bis der Niederschlag verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 12,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so mißt man (Methode II) jetzt 12,5 derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaures Natron zu und läßt zu dieser Mischung aus einer Burette von der nämlichen Quecksilberlösung fließen, bis ein Niederschlag sich einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist der wahre Gehalt derselben :

Es wurden verbraucht auf :

I.	10	CC. der Quecksilberlösung	12,5	CC. Kochsalzlösung
II.	10,25	CC. „	12,5	CC. „
	20,25	CC. Quecksilberlösung	25,0	CC. Kochsalzlösung

Da nun jeder Kubikcentimeter Kochsalzlösung 20 Milligrm. Quecksilberoxyd entspricht, so zeigen die 25 CC., welche verbraucht worden sind, $20 \times 25 = 500$ Milligrm. Quecksilberoxyd an, welche in 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten sind.

Zur näheren Beurtheilung dieser Bestimmungsmethode dürften die folgenden Versuche als Anhaltspunkte dienen.

a. Es wurden 7,480 Grm. reines Quecksilber in einem Becherglas mit 24 Grm. Salpetersäure von 1,402 übergossen und in demselben im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann mit Wasser gemischt, so dafs das Volum der Flüssigkeit 400 Kubikcentimer betrug. 10 CC. dieser Lösung enthielten hiernach 187 Milligrm. Quecksilber.

Durch Titrirung nach der Methode I wurde darin gefunden 190,8 Milligrm.

Durch Titrirung nach der Methode II wurde darin gefunden 184,8 Milligrm.

Mittel 187,8 Milligrm. Quecksilber.

b. 6,993 Quecksilber in derselben Weise in Salpetersäure gelöst und bis auf 400 CC. verdünnt. 10 CC. enthielten 174,8 Milligrm. Quecksilber ;

gefunden nach der Methode I 177 Milligrm.

„	„	„	„	II	172,4	„
				gefundenes Mittel	174,7	Milligrm. Quecksilber.

c. 8,321 Quecksilber in derselben Weise gelöst, bis auf 500 CC. verdünnt ; 10 CC. enthielten 166,4 Milligrm. Quecksilber ; gefunden nach der Methode I 170,2 Milligrm. Quecksilber

„	„	„	„	II	163,4	„
				gefundenes Mittel	166,8	Milligrm. Quecksilber.

d. In einer Lösung von unbekanntem Gehalt an Oxyd wurde in 10 CC. erhalten durch Fällung mit Kali 1,436 Grm. Quecksilberoxyd, und mit der Titirmethode im Mittel 1,446 Grm.

e. 31,669 Quecksilber in Salpetersäure auf die beschriebene Art gelöst und mit 443 CC. Wasser verdünnt; 10 CC. enthielten 772 Milligramm. Oxyd. 1 Volum dieser Auflösung wurde mit 3 Vol. Wasser gemischt; 10 CC. dieser verdünnten Flüssigkeit enthielten 193 Milligramm. Oxyd.

Es wurde gefunden durch die Methode I 192,5 Milligramm.

" " " " "	II 183	"
	im Mittel 187,9 Milligramm. Oxyd.	

Statt des phosphorsauren Natrons läßt sich auch das pyrophosphorsaure Natron, das neutrale chromsaure Kali und noch andere Salze, welche den Sublimat nicht fällen, anwenden.

Es liegt in der Natur der Sache, daß diese Methode nur auf salpetersaure Quecksilberlösungen anwendbar ist, welche keine durch phosphorsaure Alkalien in der salzsauren Lösung fällbare Metalle enthält. Es läßt sich aber eine Scheidung vieler Metalle vom Quecksilber ziemlich gut bewerkstelligen, wenn man die Lösung der gemischten Metalle mit phosphorsaurem Natron fällt, alsdann eine Kochsalzlösung im Ueberschuß zusetzt und abfiltrirt; das Quecksilber löst sich unter diesen Umständen auf und die andern Metalle bleiben als phosphorsaure Salze ungelöst.

Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Die eben beschriebenen Methoden der Kochsalz- und Quecksilberbestimmung sind wesentlich für die Bestimmung des Kochsalzes und Harnstoffs im Harn berechnet, und haben vielleicht nur für diesen Zweck einen besonderen Werth.

Ich will jetzt in dem Folgenden eine neue Methode der Harnstoffbestimmung im Harn beschreiben, welche den ge-

bräuchlichen an Genauigkeit gleichsteht und die den Vorzug vor diesen hat, daß sie dieselben an Schnelligkeit der Ausführung weit übertrifft und zur Ausführung keine besondere Geschicklichkeit erfordert, so daß sie sich, wie ich glaube, besonders zu medicinischen Zwecken als Mittel zur Diagnose gewisser Krankheitszustände eignet.

Diese Methode beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählig zusetzt und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweißen Niederschlag, welcher im Wasser unlöslich ist. Führt man mit dem Zusatz von dem Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung, oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkt abfiltrirt enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge von Harnstoff mehr; aller Harnstoff ist gefällt. Ich habe diesen, durch seine amorphe Beschaffenheit von den beschriebenen Verbindungen des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd abweichenden Niederschlag der Analyse unterworfen, und stets darin auf 1 Aequivalent Harnstoff 4 Aequivalente Quecksilberoxyd gefunden. Man kann sich mit Leichtigkeit überzeugen, wenn man eine Harnstofflösung mit einer Quecksilberlösung, beide von bekanntem Gehalt, vermischt, daß man nicht eher eine Fällung von gelbem Oxyd durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu dieser Mischung wahrnimmt, bis man ein Volum der salpetersauren Quecksilberlösung zugesetzt hat,

worin, auf 10 Theile Harnstoff in der Harnstofflösung, 77 Theile Quecksilberoxyd sich befinden; diefs sind aber 4 Aeq. Oxyd auf 1 Aeq. Harnstoff.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlensaurem Natron *weifs*; läßt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden ruhig stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlags, er wird krystallinisch, man erkennt leicht die sechsseitigen Blättchen der Verbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd darin, und es giebt jetzt die klare, über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit, welche früher weifs gefällt wurde, durch Alkalien einen *gelben* Niederschlag. In der sauren Flüssigkeit wird die Verbindung mit 4 Atomen Quecksilberoxyd zurückgeführt in eine Verbindung, welche weniger Oxyd enthält, d. h. ein Theil des Oxyds tritt wieder in Lösung.

Um zu erkennen, ob man die richtige, zur Hervorbringung der Verbindung des Harnstoffs mit 4 Atomen Quecksilberoxyd nöthige Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist nach dem Zusatz desselben zur harnstoffhaltigen Flüssigkeit, die Neutralisation mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben auf einem Uhrglas mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weifs bleibt, so kann man sicher voraussetzen, daß sich noch freier Harnstoff in der Flüssigkeit befindet; erst dann, wenn sich beim Zusammenfließen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbliche Haut zeigt, ist die Grenze erreicht, oder richtiger ein wenig überschritten; es gehört ein nur sehr geringer Ueberschuß des Quecksilbersalzes dazu, um anzuzeigen, daß die zur Fällung des Harnstoffs erforderliche Menge zugesetzt worden ist. Es ist hiernach einleuchtend, daß, wenn man den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung kennt, man auch aus der zur Fällung

des Harnstoffs in der angegebenen Weise verbrauchten Menge dieser Lösung die Quantität des in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs ermitteln kann. Oder wenn man zur Fällung einer *bekannten* Menge Harnstoffs, sagen wir zu 100 Milligrm., ein gewisses Volum der Quecksilberlösung nöthig hatte, so wird in harnstoffhaltigen Flüssigkeiten von unbekanntem Gehalt ein gleiches Volum derselben die nämliche Menge Harnstoff anzeigen. Aus dem Volum dieser zur Fällung verbrauchten Quecksilberlösung läßt sich alsdann die vorhandene Menge Harnstoff berechnen; der Verbrauch des halben Volums zeigt halb so viel, die doppelte Menge doppelt so viel Harnstoff in der Flüssigkeit an.

Auch über diesen Punkt haben meine Versuche ganz übereinstimmende Resultate gegeben, wie die folgenden Zahlen darthun.

Die erste Reihe zeigt die Harnstoffmenge an, welche in 10 CC. der Lösung enthalten und durch einfaches Abdampfen bestimmt worden war. Die zweite Reihe drückt die Harnstoffmenge in einem gleichen Volum der nämlichen Lösung aus, so wie sie die Bestimmung mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ergab.

Für 10 CC. Harnstofflösung wurden erhalten :

	1.	2.	3.	4.	5.
I. Harnstoff durch Abdampfen	371,5	412	117	98	512 Milligrm.
II. Durch salpeters.					
Quecksilberoxyd .	372,5	412	116,8	98	512,75 „

Die bis jetzt als die besten anerkannten Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs sind die von Ragski und Bunsen; beide beruhen auf demselben Princip : auf der Ueberführung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak. Ragski bestimmt das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak, Bunsen die Kohlensäure in der Form von kohlensaurem Baryt. Wenn man das in Ragski's Methode mitgefällte Kaliumplatinchlorid

in Rechnung nimmt, so geben beide Verfahrungsweisen sehr zuverlässige Resultate.

Die folgende Reihe von Versuchen, in welchen der Harnstoffgehalt von Menschenharn nach Ragski's Methode und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt wurde, dürfte darthun, daß die letztere der ersteren nicht nachsteht.

20 CC. Harn von verschiedenen Individuen enthielten Harnstoff :

	I.	II.	III.	IV *).
Bestimmt mittelst salpeters.				
Quecksilberoxyd . . .	450	360	450	508 Milligrm.
Nach Ragski's Methode .	446	350	457	508 „

Ich habe gefunden, daß, wenn man Harn mit einer Mischung von salpetersaurem Baryt und Barytwasser fällt, den phosphor- und schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug zur Trockne bringt und zum zweitenmal mit absolutem Alkohol erschöpft, daß diese alkoholische Lösung ziemlich reinen Harnstoff enthält, der in farblosen Nadeln daraus krystallisirt. Es läßt sich dieser Weg benutzen, um Harnstoff ohne Fällung mit Salpetersäure direct aus dem Harn darzustellen, und es ist dieses Verfahren auch als eine Methode zur quantitativen Bestimmung nicht ganz schlecht, wie die folgenden Versuche darthun, zu welchen der nämliche Harn diente, in welchem der Harnstoff in den obigen Versuchen bestimmt worden war.

	In 20 CC. Harn				In 10 CC. Harn *)		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Harnstoff							
durch Alkohol . .	428	326	439	503	223	219	198,5 Milligrm.
durch salpeters.							
Quecksilberoxyd .	450	360	450	508	225	220	200 „

*) Diese Bestimmungen sind von meinem Assistenten Herrn Dr. Mayer ausgeführt.

Die Löslichkeit des Kochsalzes im Alkohol wird übrigens durch den Harnstoff etwas vermehrt. Nach einem hierüber angestellten Versuch löst Alkohol aus einer Mischung von Kochsalz mit Harnstoff 1,0085 Grm. auf, welche aus 0,9785 Harnstoff und 0,030 Grm. Kochsalz bestanden. 100 Theile der gelösten Substanz enthielten hiernach 2,97 Kochsalz und 97,03 Harnstoff.

Ich habe zuletzt in Proben von Harn von verschiedenen Personen den Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt, und dann, um den Einfluss der andern Harnbestandtheile zu prüfen, denselben Harn mit abgewogenen Mengen von reinem Harnstoff versetzt und letzteren aufs neue bestimmt, und es zeigen die folgenden Resultate, dass diese andern Bestandtheile auf die Bestimmung keinen Einfluss hatten.

10 CC. Harn enthielten :

	I.	II.	III.	
Harnstoff . . .	272	212	170	195 Milligramm. Harnstoff
Nach Zusatz von 100	372	250	25	
gab die neue Bestimmung . . .	373	464	196	„ „

In allen Versuchen mit der Titirmethode wurde der Harn vorher mit einer Mischung von Barytwasser und salpetersaurem Baryt gefällt, eine Operation, die bei Anwendung des Verfahrens von Ragski unterlassen wurde.

Darstellung der zur Fällung des Harnstoffs im Harn dienenden Quecksilberlösung.

Man löst zuvörderst 4 Grm. reinen Harnstoff in Wasser auf und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Volum der Lösung genau 200 Kubikcentimeter beträgt (durch Lösen von 4 Grm. Harnstoff in 200 CC. Wasser würde man 201,75 CC. Flüssigkeit, also 1,75 CC. zuviel erhalten).

Von der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn dient, sollen

20 CC. genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. der eben beschriebenen Harnstofflösung (worin 200 Milligrm. Harnstoff) genau anzuzeigen: 1 CC. derselben soll 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen. Die Quecksilberlösung muß zu diesem Zweck eine Quantität Quecksilberoxyd enthalten, welche hinreicht, um mit 100 Milligrm. Harnstoff die salpetersaure Verbindung mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd zu bilden, sodann einen kleinen Ueberschuß von Quecksilberoxyd, welcher dient, um die vollkommene Fällung des Harnstoffs anzuzeigen; so zwar, daß bei der Hinzufügung des letzten Tropfens der 10 CC. Quecksilberlösung zu der Harnstofflösung, wenn einige Tropfen der Mischung mit kohlensaurer Natronlösung versetzt werden, eine deutliche gelbe Färbung wahrnehmbar ist.

Ich habe durch eine Reihe von Versuchen gefunden, daß auf 100 Milligrm. Harnstoff, welche nach der Rechnung 720 Milligrm. Quecksilberoxyd (in der Form von salpetersaurem Salz) bedürfen, 10 Kubikcentimeter der Quecksilberlösung 772 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten müssen, um auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd hervorzubringen. Jeder Kubikcentimeter der Flüssigkeit muß also einen Ueberschuß von 5,2 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten. Am einfachsten erhält man die Probenflüssigkeit, wenn man reines metallisches Quecksilber in einem Becherglase in reiner Salpetersäure löst und unter öfterem Zusatz von etwas Salpetersäure in der Wärme erhält, bis man keine Spur mehr von salpetrigsauren Dämpfen entweichen sieht, sodann in demselben Gefäß im Wasserbade zur Syrupdicke abdampft, und endlich mit so viel Wasser verdünnt, daß in 100 CC. der verdünnten Flüssigkeit sich genau 7,140 Grm. Quecksilber befinden. Diefes geschieht, wenn man auf 100 Grm. Quecksilber (in salpetersaures Oxyd verwandelt) so viel Wasser zusetzt, daß das Volum der Flüssigkeit 1400 CC. beträgt.

Wendet man zur Darstellung des salpetersauren Quecksilberoxyds krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul an, was wohl leichter rein und frei von fremden Metallen zu erhalten ist, als das metallische Quecksilber, und hat man eine concentrirte Lösung des Oxydsalzes von unbekanntem Gehalt, so muß dieser Gehalt ausgemittelt und durch Zusatz von Wasser derselbe auf die angegebene Stärke verdünnt werden. Dieß geschieht mittelst der Seite 307 ff. beschriebenen Methode. Oder man verdünnt ein bekanntes Volum der concentrirten Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser, nimmt davon 10 CC. und bestimmt das darin enthaltene Quecksilberoxyd durch Fällung mit Aetzkali, oder in der Form von Schwefelquecksilber, indem man die Lösung mit Glaubersalzlösung vermischt und dann bis zur Zersetzung des niedergefallenen basisch-schwefelsauren Quecksilberoxyds Schwefelwasserstoff einleitet.

Vor der Anwendung zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn muß die verdünnte Quecksilberlösung auf ihre Richtigkeit mittelst einer Lösung von reinem Harnstoff geprüft werden, und es dient dazu die im Eingang beschriebene Harnstofflösung, welche in 10 CC. 200 Milligrm. Harnstoff enthält.

Es ist zweckmäfsig bei der Verdünnung der concentrirten Quecksilberlösung, sie durch den Wasserzusatz nicht sogleich auf den berechneten Gehalt zu bringen, sondern etwas weniger Wasser zuzusetzen und dann mit der Harnstofflösung zu probiren und fertig zu machen.

Am besten verfährt man auf die Weise, daß man 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung mit ihrem fünf- oder zehnfachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration, verdünnt, und in 10 CC. dieser verdünnten Lösung den Oxydgehalt mittelst phosphorsauren Natrons und der titrirten Kochsalzlösung annäherungsweise bestimmt.

Angenommen, man habe für 10 CC. der fünffach verdünnten Quecksilberlösung verbraucht 18,5 CC. Kochsalzlösung, so läßt sich hiernach der Wasserzusatz leicht berechnen.

Zu 10 CC. der concentrirten Lösung sollten 38,5 CC. Kochsalzlösung (entsprechend 772 Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden, es sind dazu verbraucht worden $5 \times 18,5 = 92,5$ CC. Kochsalzlösung. Wenn man zu 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung 92,5 Kochsalzlösung brauchte, so hat man 4,16 CC. derselben genau nöthig für 38,5 CC. Kochsalzlösung. Wenn man also 416 Vol. der concentrirten Quecksilberlösung mischt mit $\frac{584}{1000}$ „ Wasser, so hat man 1000 Vol. einer verdünnten Lösung, von welcher 10 CC. genau 38,5 CC. Kochsalzlösung entsprechen.

Es ist nun, wie gesagt, zweckmäfsig, die berechnete Menge Wasser nicht ganz zuzusetzen, sondern etwas weniger. Man mißt sich nun 10 CC. der normalen Harnstofflösung ab, und setzt aus einem Tropfglas die annäherungsweise verdünnte Quecksilberlösung zu, bis ein paar Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase mit kohlensaurer Natronlösung eine deutliche gelbe Färbung geben. Angenommen, man habe dazu 19,25 CC. der Quecksilberlösung gebraucht, so fügt man jetzt auf je 192,5 CC. der Lösung

7,5 Kubikcentimeter Wasser zu, und macht eine neue und 200,0

damit die letzte Probe. Wenn nach dem Zusatz von 20 CC. die Erscheinung der gelben Farbe deutlich ist, so kann die Quecksilberlösung zur Harnstoffbestimmung im Harn gebraucht werden.

Auf die richtige Beschaffenheit der Probcflüssigkeit muß man alle Sorgfalt verwenden, da sie die Stelle einer Wage vertritt, mit der man, wenn sie einen Fehler hat, um so ungenauere Wägungen macht, je kleiner die Gewichtsunterschiede

sind, die man bestimmen will. Bei einer unrichtigen Wage kann man bei einer jeden Wägung dem Fehler begegnen, man kann genaue Wägungen damit machen; aber bei einer titrirten Flüssigkeit müssen die Correctionen vor dem Gebrauche gemacht werden. Das Volum der Flüssigkeit vermehrt die Mühe nicht, und es ist deshalb zweckmäfsig, sich möglichst grofse Mengen auf einmal vorzubereiten.

Der kleine Ueberschufs von Quecksilberoxyd in der Probe-
flüssigkeit ist gleich dem Zeiger der Wage, die gelbe Färbung der Ausschlagn derselben, dessen Gröfse man sich genau merken mufs.

Die Probeflüssigkeit ist auf eine Harnstofflösung titrirte, welche 2 pC. Harnstoff enthält; 15 Kubikcentimeter dieser Harnstofflösung bedürfen zur Ausfällung des Harnstoffs und zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 CC. Quecksilberlösung; man erhält 45 CC. Mischung, worin sich im Ganzen 30mal $5,2 = 156$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd befinden; jeder Kubikcentimeter enthält mithin 3,47 Milligrm. Quecksilberoxyd.

Wenn die 15 CC. Harnstofflösung 4 pC. Harnstoff enthalten und man setzt zu 15 CC. derselben 60 CC. Quecksilberlösung, so hat man zusammen 75 CC. Mischung, worin sich 312 Milligrm. Quecksilberoxyd befinden, in jedem Kubikcentimeter 4,16 Milligrm., demnach 0,69 Milligrm. Quecksilberoxyd mehr als erforderlich ist, um die ursprüngliche Färbung hervorzubringen.

Genaue Versuche haben gezeigt, dafs man bei Harnanalysen, wenn der Harnstoffgehalt zunimmt, einen Fehler begeht, welcher den Harnstoffgehalt verkleinert; in dem eben berührten Fall würde man bis zur Erscheinung der ursprünglichen Färbung nicht 60 CC., sondern nur 59,37 CC. Quecksilberlösung zusetzen. Um diesen Fehler zu beseitigen, müssen auf 15 CC. Harn für die Anzahl der Kubikcentimeter Queck-

silberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung gebraucht, der Mischung die halbe Anzahl Kubikcentimeter Wasser *vor der Probe mit kohlensaurem Natron* zugesetzt werden; verbraucht man z. B. 20 CC. mehr, so setzt man 10 CC. Wasser dazu. Man wird stets finden, daß man nach dem Wasserzusatz einige Tropfen Quecksilberlösung zusetzen muß, um die richtige Anzeige zu bekommen.

Aus denselben Gründen muß man, wenn der Harnstoffgehalt des Harns nur 1 pC. beträgt, um die Probe zu haben, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. Quecksilberlösung, sondern 15,3 CC. zusetzen; um diesen Fehler, der den Gehalt vergrößert, zu beseitigen, muß man bei verdünnterem Harn für je 5 Kubikcentimeter Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten Kubikcentimeter Quecksilberlösung 0,1 CC. abziehen. Verbraucht man also für 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung, so ist der Gehalt, 249 Milligrm., ausgedrückt durch 24,9 CC. Quecksilberlösung etc.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn bereitet man sich zuvörderst eine Mischung von 2 Vol. Barytwasser mit 1 Vol. einer Auflösung von salpetersaurem Baryt, beide kalt gesättigt, und mischt 1 Volum dieser alkalischen Flüssigkeit mit 2 Vol. Harn. Man nimmt dazu am einfachsten einen kleinen Glaszylinder von beliebigem Inhalt, den man zuerst mit Harn *zweimal* bis zum Ueberfließen füllt. Die Oeffnung des Cylinders wird jedesmal mit einer Glasplatte bedeckt, so daß der Ueberschuß abfließt; denselben Cylinder füllt man *einmal* in gleicher Weise mit der Barytlösung und gießt seinen Inhalt zu dem Harn in ein Becherglas; bei der Vermischung entsteht ein Niederschlag, den man abfiltrirt. Von der durchlaufenden Flüssigkeit mißt man für jede Analyse 15 CC. ab, welche 10 CC. Harn entsprechen.

Man läßt zu diesem Volum Harn, ohne vorher zu neutralisiren, aus einem Tropfglas die titrirte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds zufließen, unter beständigem Umrühren, und nimmt, wenn man keine Fällung (keine Verdickung der Flüssigkeit) mehr bemerkt, die Probe vor. Zu diesem Zweck schüttet man einige Tropfen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage aus dem Becherglase in ein Uhrglas und läßt von dem Rande des Uhrglases aus einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zufließen, am besten aus einer Kautschukpipette (siehe Mohr's Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, zweite Auflage, 1853, S. 397). Behält die Mischung nach einigen Minuten ihre weiße Farbe, so muß der Zusatz von Quecksilberlösung vermehrt werden, und dies so lange, bis bei einer neuen Probe aus dem Becherglas nach dem Zufließen mit dem kohlensauren Natron eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Man liest alsdann die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter ab und corrigirt die erhaltene Zahl je nach dem Gehalt des Harns auf die angegebene Weise.

Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs in kochsalzhaltigem Harn.

Eine Reihe von Versuchen hat dargethan, daß der Kochsalzgehalt des Harns, wenn derselbe 1 bis $1\frac{1}{2}$ pC. erreicht, auf die Bestimmung des Harnstoffs mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds einen Einfluß ausübt. Wenn man zu 10 CC. einer reinen Harnstofflösung 20 CC. der titrirten Quecksilberlösung zusetzt, so bringt kohlensaures Natron in dieser Mischung eine deutliche gelbe Färbung von gefälltem Quecksilberoxyd hervor; versetzt man jetzt die Mischung mit 100 bis 200 Milligrm. Kochsalz und nimmt die Probe von neuem vor, so bleibt die gelbe Färbung bei Zusatz des kohlensauren Natrons aus, und um dieselbe wieder zum Vorschein zu bringen

mufs man $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Kubikcentimeter der Quecksilberlösung mehr zusetzen; es fällt deshalb die Bestimmung um 15 bis 25 Milligrm. Harnstoff zu hoch aus.

Ganz dasselbe zeigt sich beim Harn; von den vielen Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, wähle ich, um diesen Einfluss sichtbar zu machen, die folgenden aus: In einer Portion Harn wurde zuerst der Kochsalzgehalt, sodann in einer gleichen Menge der Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt, diese Bestimmung wurde wiederholt mit einem gleichen Volum Harn nach Ausfällung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd; zuletzt wurde in derselben Menge Harn der Harnstoff nach Ragski's Methode ermittelt.

10 Kubikcentimeter Harn enthielten Milligramme Harnstoff:

	Kochsalz	Vor dem Aus- fällen d. Chlors	Nach dem Aus- fällen des Chlors	Nach Ragski's Methode
I.	145	245	225	223
II.	155	210	180	175
III.	135	245	225	225,5

In dem Versuch I gab die Probe 20 — in II 30 — in III 20 Milligrammen Harnstoff vor der Ausfällung des Chlors mehr an, als darin enthalten war. Bei einem Gehalt von mehr wie 2 pC. Kochsalz steigt dieser Fehler nicht mit dem Kochsalzgehalt, sondern er bleibt mit gewissen Schwankungen constant.

Es ist aus der Methode der Kochsalzbestimmung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds ersichtlich, dafs eine Kochsalz enthaltende Harnstofflösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt wird, und dafs nicht eher eine Fällung durch das salpetersaure Quecksilberoxyd entsteht, bis das Kochsalz vollständig in Sublimat übergeführt ist. In einer Lösung von 200 Milligrm. Harnstoff und 100 Milligrm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, welcher man 20 CC. Quecksilberlösung zusetzt, ist der Ueberschufs des Quecksilbersalzes,

welcher beim Zusatz von kohlensaurem Natron die gelbe Färbung gegeben haben würde, nicht in der Form von salpetersaurem Salz, sondern als Sublimat enthalten, und es ist offenbar, daß die Aenderung der Anzeige durch die Bildung und Gegenwart des Sublimats verursacht wird. Anstatt 3,46 Milligrm. Quecksilberoxyd in der Form von salpetersaurem Salz, enthält die Mischung dieselbe Menge Oxyd in der Form von Sublimat.

Wenn man eine Lösung von Sublimat so weit mit Wasser verdünnt, daß sie mit kohlensaurem Natron einen deutlichen braungelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid giebt, dann die nämliche Sublimatlösung mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt und dem kohlensaurem Natron hinzutropft, so bleibt die Mischung beider klar, es bildet sich kein Niederschlag, oder höchstens eine schwache weißliche Trübung, aus der sich nach langem Stehen einzelne braungelbe Blättchen absetzen. In dieser Beschaffenheit befindet sich aber der Sublimatüberschuß in der Mischung der Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung, sie enthält den größten Theil der Salpetersäure der letzteren im freien Zustande.

Durch diese Salpetersäure wird ein Theil des kohlen-sauren Natrons in doppelt - kohlen-saures Salz übergeführt, welches den Sublimat nicht fällt. Enthält die Mischung in Folge eines größeren Kochsalzgehaltes eine größere Menge Sublimat, so ist die freiwerdende Kohlensäure nicht genügend, um die Fällung alles Quecksilberoxyds zu verhüten, es entsteht jetzt ein braungelber Niederschlag. Es scheint mir hierin der Grund zu liegen, warum die Anzeige der vollendeten Fällung des Harnstoffs durch die Gegenwart einer gewissen Quantität Kochsalz weiter hinausgerückt wird und warum die Grenze der Reaction sich nicht erweitert, wenn der Kochsalzgehalt zunimmt.

Bei einem Harn, welcher 1 bis $1\frac{1}{2}$ pC. Kochsalz enthält, kann man ohne weiteres, um die richtige Zahl der Milligrammen

Harnstoff in 10 CC. Harn zu erhalten, von der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Quecksilberlösung 2 Kubikcentimeter abziehen, und auch wenn der Kochsalzgehalt des Harns verschiedener Individuen in gewissen Grenzen wechselt, so sind die erhaltenen Unterschiede im Harnstoffgehalt dennoch richtig und vergleichbar mit einander; nur in der absoluten Quantität ist ein Fehler, welcher uncorrectirt 15 bis 20 Milligramme auf 10 CC. Harn ausmacht.

Bei Bestimmungen, in welchen es auf die absolute Quantität Harnstoff im Harn ankommt, muß das Chlor im Harn entfernt, das Kochsalz in salpetersaures Natron verwandelt werden; dieß geschieht durch Ausfällung mittelst salpetersauren Silberoxyds. Zu diesem Zweck bereitet man sich eine Silberlösung aus 11,601 Grm. geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd, welche man in Wasser löst und so weit verdünnt, daß das Volum der Lösung 400 CC. beträgt. 1 CC. enthält 29,01 Milligrm. salpetersaures Silberoxyd, entsprechend 10 Milligrm. Kochsalz.

Die Quecksilberlösung, deren Darstellung S. 301 u. f. sich angegeben findet, correspondirt mit dieser Silberlösung, beide zeigen beim Verbrauch von gleichem Volum. einerlei Mengen Kochsalz an. Wenn man demnach 10 CC. Harn von der Quecksilberlösung 12,5 CC. zusetzen mußte bis zum Erscheinen der Trübung, so wird in dem gleichen Volum Harn durch Zusatz von 12,5 CC. Silberlösung das Chlor vollkommen ausgefällt und es bleibt kein Silber in Lösung.

Da man mittelst der Quecksilberlösung in einigen Sekunden erfährt, wie viel Silberlösung man dem kochsalzhaltigen Harn zuzusetzen hat, um das Kochsalz zu beseitigen, so verliert diese Operation, welche sonst zeitraubend und mühsam ist, alle Unbequemlichkeit.

Angenommen, man habe zu 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns (worin 10 CC. Harn) verbraucht

17,5 CC. Quecksilberlösung, so misst man jetzt mit der Pipette ab	30 CC. desselben Harns
und setzt	35 CC. Silberlösung zu; man
	<u>65 CC.</u>

filtrirt ohne weiteres ab und nimmt von der durchlaufenden Flüssigkeit zur Probe stets die Hälfte der Summe der gemischten Flüssigkeit, also 32,5 CC., worin sich 10 CC. Harn befinden. Diese werden jetzt mit der titrirten Quecksilberlösung versetzt und der Harnstoff auf die beschriebene Weise mit Berücksichtigung der Verdünnung in Folge der hinzugesetzten Silberlösung (siehe S. 322) ermittelt.

Die vielen Versuche, welche die Herren Professoren Dr. Vogel und Dr. Bischoff, auf deren Veranlassung diese Methode entstanden ist, mit derselben angestellt haben, lassen keinen Zweifel über die Anwendbarkeit und Genauigkeit derselben zu. In der Beschreibung eines solchen Verfahrens liegen eine Menge Schwierigkeiten, welche in der Praxis als unbedeutend sich herausstellen, ja die Beschreibung an sich ist weit verwickelter, als die Ausführung.

Die große Einfachheit, welche die Methode der Harnstoff- und Chlorbestimmung im Harn gewonnen hat, verdankt sie wesentlich dem lebhaften Interesse, welches meine beiden ausgezeichneten Freunde meinen Versuchen widmeten; sie ist aus einer ganzen Reihe von Methoden hervorgegangen, von denen eine nach der andern, weniger wegen Mangel an Genauigkeit, als wegen der schwierigen Ausführung, verworfen wurde, und ich habe bei dieser Gelegenheit recht gesehen, wie wichtig und erforderlich es für den Zweck der Sache ist, wenn der Chemiker, wenn es sich darum handelt, ein physiologisches Problem zu lösen, nicht für sich, sondern im Verein mit einem Pathologen und Physiologen die Aufgabe bearbeitet.

Die Chemiker werden wahrnehmen, daß in der Harnstoff-, Quecksilber- und Kochsalzbestimmung noch ein anderes nicht uninteressantes Problem gelöst ist, nämlich die Bestimmung in Gewichten, von Kochsalz, Quecksilber und Harnstoff, ohne daß man hierzu eine Wage braucht. Das Paradoxe einer Gewichtsbestimmung ohne jemals zu wiegen verschwindet, wenn man sich erinnert, daß eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung unveränderlich ein bestimmtes Gewicht Kochsalz enthält, und daß man in 10 Kubikcentimetern, die man abmißt, genau 3,184 Grm. Kochsalz hat; mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt, bekommt man damit eine Kochsalzlösung, welche in einem Kubikcentimeter 10 Milligramm. oder 10,852 Milligramm. Kochsalz enthält; auf diese Lösungen läßt sich salpetersaures Quecksilberoxyd zur Chlor-, zur Quecksilber- und zur Harnstoffbestimmung titrieren, ohne, wenn man es nicht will, weitere Instrumente als ein Tropfglas oder eine Pipette anzuwenden.

Ueber Azobenzid, Azoxybenzid und Semi-
naphthalidin;
nach N. Zinin *).

Azobenzid verwandelt sich bei Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit schwefliger Säure leicht in Benzidin; das fast unlösliche schwefelsaure Salz dieser Base schlägt sich dabei sogleich nieder. — Azoxybenzid verwandelt sich bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln leicht in Benzidin.

*) Petersb. Acad. Bull. X, 348.