

# Ueber die Harnstoffbestimmung mit Hilfe von unterbromigsaurem Natron

von G. Hüfner.

(Der Redaktion zugegangen am 26. Dezember 1877).

Wenn man sich zur Bestimmung des Harnstoffs in reinen wässrigen Lösungen, des in der Ueberschrift genannten Mittels bedient, so beobachtet man jederzeit ein Deficit. Dasselbe betrug bei den ersten Versuchen mit dem von mir beschriebenen Apparate <sup>1)</sup> nahezu 6%; während es in einer Reihe von späteren Versuchen, die Herr Dr. Schleich <sup>2)</sup> in meinem Laboratorium ausführte, gelang, dasselbe durch einige kleine Aenderungen am Apparate und im Verfahren bis auf 1% und darunter zu reduciren. Dabei ist aber zu bemerken, dass Schleich nur mit ziemlich verdünnten (höchstens  $\frac{1}{2}$  procentigen) Lösungen arbeitete, und dass er auf jede Bestimmung eine längere Zeit und eine peinliche Sorgfalt verwandte.

Was man aber auch thun möge — davon haben wir uns genugsam überzeugt —: ganz beseitigen lässt sich das Deficit nicht. <sup>3)</sup> — Dagegen haben wir die wichtige

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie. Neue Folge, III, 1 ff.

<sup>2)</sup> A. a. O. X, 261 ff.

<sup>3)</sup> Dass das Deficit nicht durch eine Absorption von Stickgas durch die Lauge bedingt wird, lässt sich leicht durch einen Versuch zeigen, wo die Lauge vor ihrem Gebrauche mit atmosphärischer Luft gesättigt wird. Das Deficit bleibt dabei nach wie vor. — Dass man mit dem genannten Reagens ein fehlerhaftes Plus an Harnstoff erhalte, ist bisher nur 1 Mal (Berl. chem. Ber. XIII, 1185) behauptet worden. Diese Behauptung, ebenso wie noch einige andere dort zu lesende Bemerkungen, sprechen nicht dafür, dass die Prüfung eine vorurtheilsfreie und sorgfältige gewesen.

Beobachtung gemacht, dass, je concentrirter die angewandte Harnstofflösung, um so grösser der jedesmalige Verlust wird, und zwar der Zunahme der Concentration ungefähr proportional; also z. B. der Art, dass, wenn man mit einer bestimmten Lauge in einer 1-procentigen Harnstofflösung nur 0,95 % findet, man gewiss sein darf, mit einer Lauge von der nämlichen Beschaffenheit in einer 2-procentigen Lösung nicht mehr als 1,90 % zu erhalten.

Nun könnte Einem zwar die Untersuchung gerade dieses bemerkenswerthen Verhaltens als die nächste und wichtigste Aufgabe erscheinen; allein mir kam es eben vor allen Dingen nur darauf an, die Harnstoffbestimmungsmethode selber so genau und so praktisch wie möglich zu machen; und da mühten wir uns nun nicht mehr ab, auf irgend welche Weise die vollständige Austreibung des theoretisch verlangten Stickgasvolumen's aus einer bekannten Harnstoffmenge zu erzwingen, sondern, gestützt auf jene Beobachtung der Proportionalität zwischen Concentration der Lösung und Grösse des Deficits, suchten wir vielmehr experimentell festzustellen, wie viel überhaupt im Mittel eine nach Knop's Vorschrift<sup>1)</sup> bereitete, noch ungebrauchte, Lauge aus einer bekannten Harnstoffmenge Stickgas auszutreiben vermag.<sup>2)</sup>

Es ist klar, dass, wenn sich in allen Einzelfällen einer darauf gerichteten Versuchsreihe immer wieder derselbe, nur innerhalb engerer Grenzen schwankende, Werth ergibt, dieser Werth als Constante benutzt und ein für alle Male in die Formel, die zur Berechnung des Harnstoffgewichts aus dem gefundenen Stickgasvolumen dient, aufgenommen werden kann.

Ich lasse im Folgenden alle einzelnen Resultate dreier Versuchsreihen folgen, die theils von mir selbst, theils von zweien meiner Schüler, den Herren Studirenden der Medizin Haidlen und Schwarzenhölzer, im Laufe des verflös-

<sup>1)</sup> Ber. d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1870. 11.

<sup>2)</sup> Dass schon Leconte einen solchen für seine Methode (mit unterchlorigsaurem Natron) gültigen Mittelwerth angenommen hat, findet sich bereits in meiner ersten Abhandlung (a. a. O. S. 3.) angegeben.

senen Sommers und Herbstes ausgeführt worden sind. Die von uns benutzte Harnstofflösung war immer dieselbe; sie war einprocentig; aber die Apparate waren verschieden, und damit variierten namentlich, wenn auch nur innerhalb enger Grenzen, die angewandten Volumina der Lösung.

In den nachfolgenden drei Tabellen bedeutet  $a$  das Volumen der Harnstofflösung in Cubikcentimetern,  $v$  das daraus entwickelte Gasvolumen, reducirt auf  $0^{\circ}$  Temperatur und 760 Mm. Quecksilber Druck, und  $V$  dasjenige, nach dem jedesmaligen Mittelwerthe einer Versuchsreihe berechnete Gasvolumen, welches ein Gramm Harnstoff unter den gleichen Bedingungen verlieren müsste. In Columne fünf bedeuten die Zeichen Hn, Hr, Sr die Namen der drei Beobachter. Ferner finden sich in Columne sechs die einzelnen Differenzen vom Mittel und in der folgenden Columne die Quadrate dieser Differenzen.

### I. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	$a$	$v$	$V$	Beob.	$\delta$	$\delta^2$	Bemerk.
1.	4,893	17,47	354,55	Hn.	+ 0,122	0,014884	Die Gasmes- sungen wurden bei gleichmäs- siger Sommer- temperatur ausgeführt.
2.	—	17,40			+ 0,052	0,002704	
3.	—	17,20			0,148	0,021904	
4.	—	17,49			+ 0,142	0,020164	
5.	—	17,20			— 0,148	0,021904	
6.	—	17,34			— 0,008	0,000064	
7.	—	17,34			— 0,008	0,000064	
8.	—	17,32			— 0,028	0,000784	
9.	—	17,32			— 0,028	0,000784	
10.	—	17,40			+ 0,052	0,002704	

Mittel = 17,348

$\Sigma \delta^2 = 0,085960$

mittlerer Fehler der Einzelbestimmung =  $\sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{9}}$

+ 0,09772 Cc. = + 0,282 Mgr. Harnstoff;

wahrscheinlicher Fehler der Einzelbestimmung

= + 0,06515 Cc. = + 0,188 Mgr. Harnstoff;

wahrscheinlicher Fehler von  $V$  = + 0,4810 Cc.

## II. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	a	v	V	Beob.	$\delta$	$\delta^2$	Bemerkungen.
11.	4.827	17,26	354,47	Hr.	+ 0,15	0,0225	Geheiztes Zimmer.
12.	—	16,97			- 0,14	0,0196	
13.	—	16,93			- 0,18	0,0324	
14.	—	16,95			- 0,16	0,0256	
15.	—	17,01			- 0,10	0,0100	
16.	—	17,02			- 0,09	0,0081	
17.	—	17,44			+ 0,33	0,1089	
18.	—	17,20			+ 0,09	0,0081	
19.	—	17,13			+ 0,02	0,0004	
20.	—	17,10			- 0,01	0,0001	
21.	—	17,09			- 0,02	0,0004	
22.	—	17,42			+ 0,31	0,0961	
23.	—	17,13			+ 0,02	0,0004	
24.	—	17,30			+ 0,19	0,0361	
25.	—	17,03	- 0,08	0,0064	Gleichmässig kühler Raum.		
26.	—	17,07	- 0,04	0,0016			
27.	—	16,98	- 0,13	0,0169			

Mittel = 17,11

 $\sum \delta^2 = 0,3936$ .mittlerer Fehler der Einzelbestimmung =  $\pm 0,1568$  Cc.=  $\pm 0,452$  Mgr. Harnstoff;wahrsch. Fehler der Einzelbestimmung =  $\pm 0,1046$  Cc.=  $\pm 0,301$  Mgr. Harnstoff;wahrsch. Fehler von V =  $\pm 0,524$  Cc.

## III. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	a	v	V	Beob.	$\delta$	$\delta^2$	Bemerkungen.
28.	4,968	17,60	353,97	Sr.	+ 0,01	0,0001	Messungen in gleichmässig kühlem Raum ausgeführt.
29.	—	17,64			+ 0,05	0,0025	
30.	—	17,60			+ 0,01	0,0001	
31.	—	17,50			- 0,09	0,0081	

Mittel = 17,59

 $\sum \delta^2 = 0,0108$ mittlerer Fehler der Einzelbestimmung =  $\pm 0,06$  Cc.=  $\pm 0,17$  Mgr. Harnstoff;wahrsch. Fehler der Einzelbestimmung =  $\pm 0,04$  Cc.=  $\pm 0,11$  Mgr. Harnstoff;wahrsch. Fehler von V =  $\pm 0,401$  Cc.

Das Mittel aus den drei so erhaltenen Zahlen: 354,55; 354,47 und 353,97, würde demnach = 354,33, sein, behaftet mit dem wahrscheinlichen Fehler  $\pm 0,30$ , und dieses wäre somit ein Werth, der fortan als Constante in der Harnstoffbestimmungsformel benutzt werden könnte.

Wie sich sowohl aus den in der letzten Columne der einzelnen Tabellen beigefügten Bemerkungen, als auch aus der verschiedenen Grösse der mittleren Fehler der Einzelbestimmungen und der drei Resultate ergibt, kommt nun zwar eben diesen drei Resultaten ein verschiedenes „Gewicht“ zu. Zwei der Versuchsreihen, die erste und die dritte, wurden bei gleichmässiger Temperatur, die mittlere aber absichtlich in einem geheizten Zimmer ausgeführt, wo grössere Schwankungen der Temperatur und namentlich Differenzen zwischen der Temperatur der Luft und derjenigen des Wassers, in welches das Messrohr gesenkt ward, unvermeidlich waren. Allein, auch wenn man zur genauen Ermittlung der fraglichen Constante aus den drei Resultaten ein von Gauss angegebenes Verfahren benutzt, welches auf das verschiedene „Gewicht“ der drei gefundenen Werthe gebührende Rücksicht nimmt, erhält man doch den von dem obigen nur wenig abweichenden Werth 354,28, mit dem wahrscheinlichen Fehler  $\pm 0,27$ .<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die mir von meinem Freunde, dem Professor der Mathematik Dr. Gundelfinger, mitgetheilte betreffende Formel lautet, wenn man mit  $x$  den wahrscheinlichsten Werth der fraglichen Grösse bezeichnet, wie folgt:

$$x = \frac{\frac{A_1}{r_1^2} + \frac{A_2}{r_2^2} + \frac{A_3}{r_3^2} + \dots}{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \dots}$$

Darin bedeuten  $A_1, A_2, A_3$  die drei verschiedenen Resultate und  $r_1, r_2, r_3$  die bezüglichen wahrscheinlichen Fehler. — Der wahrscheinliche Fehler von  $x$  selbst ist =

$$\sqrt{\frac{1}{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \dots}}$$

Die zur Berechnung der vorhandenen Harnstoffmenge  $h$  aus dem gefundenen, über Wasser abgelesenen, Stickgasvolumen  $v$  dienende Formel darf demnach künftig jedenfalls lauten:

$$h = \frac{v (b - b')}{760 \cdot (1 + 0,00366 t)} \cdot 354,3 ;$$

worin  $b'$  die Tension des Wasserdampfs beim beobachteten Temperaturgrade bedeutet.

Aus der obigen Zusammenstellung der analytischen Resultate ist nun noch weiter ersichtlich, 1) dass kleine Schwankungen in der Menge der angewandten Harnstofflösung ohne wesentlichen und jedenfalls ohne gesetzmässigen Einfluss auf die gesuchte Constante sind, und 2) dass auch die mittleren, bez. wahrscheinlichen procentischen Fehler der Einzelbestimmung einer jeden Reihe äusserst geringe sind.

Der mittlere procentische Fehler der Einzelbestimmung beträgt nämlich in

Versuchsreihe	I . . . . .	+ 0,58
„	II . . . . .	+ 0,94
„	III . . . . .	+ 0,34,

er macht also selbst bei der unter den ungünstigsten Bedingungen ausgeführten Versuchsreihe II nicht einmal ein Procent aus.

Herr Dr. Schleich <sup>1)</sup> hat bereits ausführlich gezeigt, dass die Menge Stickgas, welche von der täglichen Summe der anderen mit unserem Reagens Stickstoff ausgehenden Harnbestandtheile geliefert werden kann, durchschnittlich etwa 0,41 Grammen Harnstoff entsprechen würde. Nimmt man nun die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge mit Schleich in runder Summe zu 40 Grammen an, so sieht man, dass der von jener Seite drohende Fehler das aus einer Einzelbestimmung berechnete Resultat auch dann nur wenig alteriren würde, wenn zufällig der Fehler jener Einzelbestimmung positiv ausgefallen wäre; wogegen er im entgegen-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie. Neue Folge, X. 263, 264.

gesetzten Falle sogar ziemlich genau durch denselben compensirt werden müsste.

Zum Schlusse einige nützliche Regeln für den Gebrauch des Apparats!

1) Für die Füllung des kleinen Harnbehälters ist es rätlich, sich eines langen, spitz ausgezogenen Trichters zu bedienen, der bis in die Hahnbohrung hineinragt. Nach beendigter Füllung wird der Hahn, dessen Bohrung gleichfalls zu füllen ist, geschlossen und ein etwaiger geringer Ueberschuss der Lösung aus dem weiteren Gefässe herausgespült.

2) Die Lösung sei womöglich nur einprocentig. Ein vorläufig angestellter Versuch wird sogleich lehren, ob ein Harn unverdünnt zu gebrauchen ist.

3) Vor jedem neuen Versuche muss der Harnbehälter sehr sorgfältig (am raschesten mit Aether-Alkohol) getrocknet werden, da ein Rest von nur einem Zehntelcubikcentimeter Flüssigkeit bei Anwendung einer einprocentigen Lösung schon einen Verlust von einem Milligramm Harnstoff veranlassen kann.

4) Der Hahn muss, damit er leicht beweglich bleibe, sehr häufig gefettet werden.

Tübingen, den 22. Dezember 1877.