

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn.

Von

Dr. Petri und Th. Lehmann.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Heilanstalt des Dr. Brehmer in Görbersdorf.
(Der Redaktion zugegangen am 14. Januar 1884.)

Die von Kjeldahl (in Heft 3, Jahrgang 1883 der Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius) veröffentlichte Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen ist, wie wir gefunden haben, ganz vorzüglich geeignet für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn. Absolute Genauigkeit, Handlichkeit und geringer Zeitaufwand, sowie der Umstand, dass ein Arbeiter gleichzeitig mehrere Analysen ansetzen und verfolgen kann, sind Vorzüge, welche keine der bisher angewandten Methoden in gleichem Masse vereinigt. Wir halten es daher nicht für überflüssig, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diese bequeme Methode zu lenken, und unsere Erfahrungen über den Gegenstand mitzutheilen. Besonders für Stoffwechseluntersuchungen dürfte diese Methode mit Freuden zu begrüßen sein. Sie gestattet den Stickstoff der Einfuhr, wie der Ausfuhr in Nahrungsmitteln und Ausscheidungen ohne vorherige Präparation — wie Trocknen und Eindampfen — der Untersuchungsobjekte ebenso genau, jedoch viel weniger umständlich zu bestimmen, als nach Dumas oder Will-Varrentrapp (mit Verbesserungen) möglich ist.

Selbstverständlich muss man sich bei der Verschiedenheit der hier in Frage kommenden Substanzen vor übereilter Generalisation hüten. Erst wenn genügend ausgedehnte Erfahrungen die Anwendbarkeit, resp. die Vorzüglichkeit der

nen Methode bewahrheiten, darf man ungestraft altbewährte, aber umständlichere Methoden verlassen¹⁾. Kjeldahl selbst hat durch die Zahlenbelege in seiner betr. Publikation schon den Beweis geliefert, dass sein Verfahren für viele Objekte der Stoffwechseluntersuchungen zu empfehlen ist.

Wir haben nun sein Verfahren einer Prüfung unterzogen und auf mehrere in seiner Publikation noch nicht angeführte Gegenstände ausgedehnt, dabei in erster Linie Objekte der Stoffwechselarbeiten in Angriff genommen. Für Nahrungsmittel, Fäces und andere hier in Betracht kommende Gegenstände sind wir zu ganz vorzüglichen Resultaten gekommen. Indess sind unsere diesbezüglichen Erfahrungen noch nicht vollkommen abgeschlossen, und gedenken wir darüber s. Z. zu berichten. Für die Stickstoffbestimmungen in Harnen — normalen wie pathologischen — jedoch scheint aus dem bisher Beobachteten die Vorzüglichkeit der Methode ausreichend erwiesen zu sein. Wir zögern deshalb auch nicht, unser Material mitzuthellen. Dabei haben wir auch einige an sich unwesentliche, nur die Technik betreffende Aenderungen vorzuschlagen, die sich uns im Verlaufe der Arbeiten als zweckmässig ergaben.

Kjeldahl kocht die stickstoffhaltige Substanz mehrere Stunden lang mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure, eventl. unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure, oxydirt noch siedendheiss mit pulverigem Kaliumpermanganat, bis die Masse grün wird. Nach dem Erkalten verdünnt er mit Wasser, alkalisirt, destillirt das frei gewordene Ammoniak ab und bestimmt dasselbe titrimetrisch. Er nimmt relativ geringe Substanzmengen in Arbeit, so dass 10 ccm. Schwefelsäure zur Zersetzung mehr wie genügen, und alkalisirt mit 40 ccm. Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht. Die Destillation führt er aus in einem $\frac{3}{4}$ Liter haltenden Kolben, in den er zur Vermeidung des überaus heftigen Stossens Zinkspähne gibt. Das

¹⁾ Für gewisse Fälle, bei Gegenwart flüchtiger stickstoffhaltiger Säuren oder schwer zersetzlicher Alkaloide muss, wie Kjeldahl, l. c. anzudeutet, die Methode ausgeschlossen bleiben.

Ammoniak fängt er in sehr verdünnter (bis $\frac{1}{20}$ Normal-) Lauge auf und titirt unter Anwendung des Jodsäure-Natriumhyposulfit-Verfahrens.

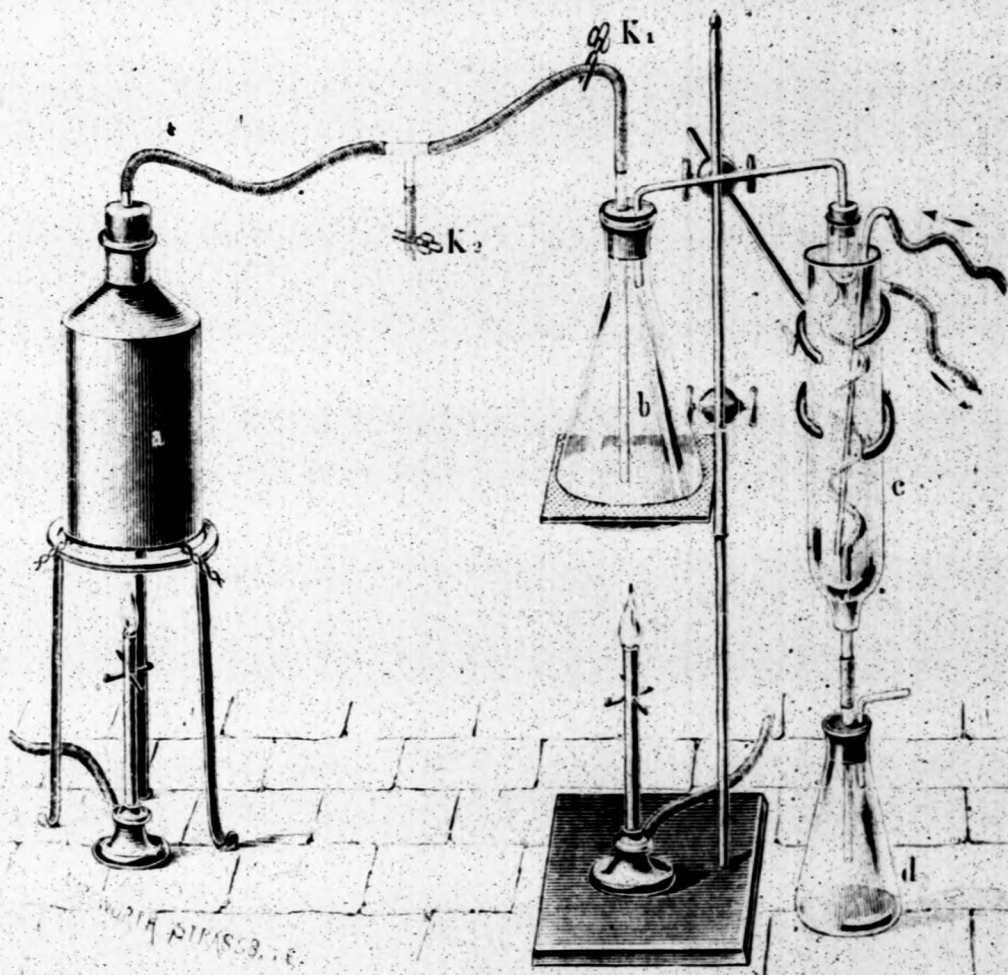
Wir verfahren nach Kjeldahl's Vorschrift. Zur Zersetzung nahmen wir eine Säure, die halb aus dem Hydrat Nr. 1, halb aus starker, rauchender Schwefelsäure bestand. Nach 2stündigem Kochen waren die meisten Substanzen in farblose Lösung gegangen. Es erfolgte nun Oxydation durch feinen Staubregen von Kaliumpermanganat, und sobald starke Grünfärbung die Beendigung des Prozesses anzeigte, wurden die Kolben mit Kautschukkappen verschlossen zum Abkühlen bei Seite gesetzt. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit Wasser verdünnt und sorgfältigst in das Destillirgefäss gespült. Als solches benutzen wir nicht einen kugeligen Kolben, sondern ein Gefäss mit flachen Boden und geradem, ziemlich engem Hals nach Erlenmeyer von ca. $\frac{3}{4}$ Liter Gehalt. Dies ist praktischer, weil die Ausbreitung der Flüssigkeitsschicht auf dem Boden das Stossen wesentlich verringert. Zum Alkalisiren erwiesen sich 40 chem. Lauge vom specif. Gewicht 1,3 nicht immer als ausreichend, wesshalb wir lieber 60 chem. anwenden, zumal der grössere Ueberschuss von Alkali zur Austreibung des Ammoniaks nur dienlich ist. Nach Zusatz der Lauge erfolgt sofort die Destillation. Kjeldahl ist bei dieser Procedur viel von dem heftigen Stossen der sich mehr und mehr concentrirenden, mit Manganoxydflocken vermengten Salzlösung belästigt worden, und setzt deshalb Zinkspähne zu. Wir führen nun, um das Stossen absolut zu vermeiden, die Destillation unter Einleitung eines schwachen Wasserdampfstromes aus, indem wir dabei gleichzeitig den Vortheil heützen, aus der schliesslich sehr concentrirten, aber doch ohne Stossen siedenden Flüssigkeit die letzten Spuren des Ammoniaks mit grösster Leichtigkeit gewissermassen auswaschen zu können.

Die so ausgeführten Stickstoffbestimmungen geben ausgezeichnete Resultate, welche mit Dumas und Will-Varrentrapp übereinstimmen. Analysen von Substanzen mit bekanntem Stickstoffgehalt haben uns Zahlen geliefert, welche

von den theoretischen Werthen noch geringere Abweichungen zeigen, als die von Kjeldahl veröffentlichten Belege (s. Schlusstabelle).

Obschon für den in der Laboratoriumspraxis Bewanderten das bisher Mitgetheilte genügen wird, halten wir es doch nicht für unzweckmässig, die Technik des Verfahrens insbesondere der Harnstickstoffbestimmungen auch für weniger Geübte zu detailliren, da gerade eine leicht auszuführende Stickstoffbestimmung im Harn für Manchen, der sens. strict. nicht zu den Fachleuten gehört, willkommen sein dürfte.

Eine praktische und kompendiöse Zusammenstellung der betreffenden Apparate zeigt beifolgende Zeichnung:



a ist eine Blechflasche von ca. 1½ Liter Gehalt und dient zur Erzeugung des Wasserdampfes¹⁾. Der Erlens-

¹⁾ Natürlich kann man jeden Glaskolben dazu nehmen. Wir benutzen der Unzerbrechlichkeit wegen eine jener Weissblechflaschen, wie sie zur Verwendung feuergefährlicher Flüssigkeiten vielfach in Gebrauch sind.

meyer'sche Kolben b nimmt das Reaktionsgemenge auf, c ist der Kühler und d ein zur Aufnahme des Destillats bestimmtes Kölbchen. a, b, c, d sind mit ein-, resp. zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. (Bei b und c könnte man sich des modernen Glasschliff- und Quecksilberverschlusses bedienen, jedoch ist das durchaus nicht nöthig, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, die Stopfen vor Festdrehung in die Oeffnungen mit destillirtem Wasser anzufeuchten). Das Dampfableitungsrohr von a ist mit der zum Boden des Destillirgefässes b reichenden Glasröhre durch einen Schlauch verbunden, in dessen Mitte ein gläsernes T-Rohr eingeschaltet ist. Der nach abwärts sich öffnende Schenkel dieses T-Rohres ist mit einem kurzen Stück Schlauch armirt, welches zugeklemt werden kann. Die Vorrichtung dient zum beliebigen Ablassen des Dampfes, zur Entfernung des Wassers, welches sich etwa zwischen a und b kondensirt, sowie nach Schluss einer Destillation zum Einlassen der Luft. Das zum Kühler führende Destillationsrohr lässt man zweckmässig von b nach c etwas ansteigen, damit etwaige gegen dessen Öffnung spritzende Laugetröpfchen wieder nach b zurücklaufen. Am Kühler ist durch einen kurzen Kautschukschlauch die Vorlage d mittelst einer halbwegs hineinragenden Glasröhre aufgehängt. Den mit dieser Röhre, sowie einem nach Aussen führenden offenen Winkelrohr armirten Kautschukstopfen kann man ein für alle Mal am Kühler hängen lassen, und die dazu passenden, mit Säure beschickten Vorlagekölbchen werden jedesmal auf denselben aufgeschoben.

Hat man sich den Apparat in der beschriebenen Weise zusammengesetzt, so ist dessen Handhabung speciell zur Stickstoffbestimmung im Harn äusserst einfach.

Aus einer Bürette werden, von concentrirten Harnen (specif. Gewicht über 1,020) 5, von dünneren 10 ccm. in einen starkwandigen, gegen 200 ccm. fassenden Kolben mit langem Halse gegeben. Ein Eindampfen dieser Harnmenge ist, wie Kjeldahl es für flüssige Untersuchungsobjekte vorschlägt, durchaus nicht nöthig¹⁾. Nachdem man von dem

¹⁾ Nur die zuckerhaltigen Harnen sind zweckmässig vorher einzudampfen.

oben erwähnten Schwefelsäuregemenge aus einem kleinen Masscylinder oder einer Pipette 10 ccm. hineingethan hat, wird der Kolben unter einem gut ziehenden Abzug durch eine Klemme in ganz schräger Lage auf einem Drahtnetz fixirt und durch Anfangs sehr kleine Flamme erhitzt, bis der sich schnell dunkel färbende Inhalt in mässigem Sieden sich hält. Nach ungefähr einer Viertelstunde ist das Harnwasser verjagt, und das Sieden hört auf. Bilden sich fast keine Blasen mehr, so wird die Flamme etwas verstärkt, und die concentrirte Säure wieder in ein meist stossweise erfolgendes Sieden gebracht. Jetzt kann man den Kolben sich selbst überlassen. Nach spätestens einer Stunde, meist schon viel früher, ist die Harnschwefelsäuremischung wieder ganz durchsichtig und fast farblos geworden. Ist dieser Moment erreicht — längeres Sieden kann nichts verderben — so dreht man die Flamme aus, richtet den Kolben fast gerade auf und lässt das Kaliumpermanganatpulver in ganz kleinen Portionen hineinfallen. Es ist leicht die Zugabe dieser Substanz so zu reguliren, dass bei der ziemlich heftigen Reaktion keine Dampf Wolken der Oeffnung des Kölbchens entsteigen. Verluste haben auch wir bei dieser Operation nie erlitten. Nach Zugabe weniger Centigramme des Pulvers ist die Oxydation beendet und der Kolbeninhalt stark grün gefärbt. Die Nothwendigkeit dieser Oxydation auch für den Harn erhellt aus Beleg-Analyse Nr. 23. Jetzt verschliesst man den Kolben der Sicherheit halber mit einer Kautschukkappe und stellt ihn zum Abkühlen bei Seite. Währenddessen lässt man aus einer Bürette in die Vorlage d 10, resp. 20 ccm. Normal-säure laufen, und befestigt d wieder an c. Nachdem das erkaltete Reaktionsgemenge nun sorgfältig unter Benutzung eines Trichters in das Destillationsgefäss b gespült und mit 60 ccm. 30%iger Natronlauge versetzt worden ist (wobei man sich hütet, den Hals von b zu befeuchten, eventl. dort angespritzte Tropfen mit der Spritzflasche schnell herunter-wäscht), wird der Kolben b wieder mit den übrigen Apparaten verbunden, der Gummischlauch dicht über dem Kolben bei k I zugeklemmt und der Wasserström im Kühler in Circu-

lation gesetzt. Der Brenner unter b wird angezündet und voll brennen gelassen. Der Brenner unter a war schon einige Zeit vorher angezündet und wird so eingestellt, dass aus dem am T-Rohr aufgesteckten Schlauchende ein schwacher Dampfstrom entweicht. Als bald ist der Inhalt von b in lebhaftes Sieden gerathen und erscheint am Tropfrohre in c das farblose Destillat. Nach einigen Minuten Destillirens ist der Inhalt von b concentrirter geworden, und es erfolgen ganz leichte Stöße. Jetzt nimmt man die Klemme über dem Dampfeinleitungsrohre weg und verschliesst damit das Schlauchende am T-Rohr bei k 2. Der durch Regulirung des Brenners unter a etwas stärker oder schwächer gemachte Dampfstrom geht nun durch das siedende Destillationsgemenge. Dasselbe beträgt, wenn wie oben manipulirt wird, ungefähr 150 bis 200 ccm. Sobald unter Zuhilfenahme des Dampfstromes 100 bis 150 ccm. (ohne Dampfstrom würde es schwer sein, so viel Destillat zu erhalten) davon abdestillirt sind, ist die Operation beendet und man kann sich nach Entfernung von d überzeugen, dass weiter nachfolgendes Destillat mit Nessler's Reagens absolut farblos bleibt, also keine Spur von Ammoniak mehr enthält. Die Ausführung einer solchen Destillation dauert 15 bis 20 Minuten. Hat man gleichzeitig mehrere Bestimmungen angesetzt, so kann man in ununterbrochener Reihenfolge abdestilliren und bequem 3 bis 4 Destillationen pro Stunde machen. Natürlich darf man das Gemenge in b nicht in so starke Wallungen bringen, dass es den Stopfen bespritzt. Dies ist, wenn b $\frac{3}{4}$ Liter fasst, durch Regulirung der Brenner unter a und b unschwer zu erreichen.

Im Destillat kann man das Ammoniak nach allen dafür angegebenen Methoden bestimmen. Die von Kjeldahl empfohlene Titration hat bei ihrer grossen Schärfe doch den Nachtheil, dass man den Titer der Hyposulfidlösung jedesmal neu bestimmen muss. Bei der geschilderten Stickstoffbestimmung im Harn muss man der relativ grossen in Betracht kommenden Ammoniakmengen wegen, um nicht zu viel Flüssigkeit zu erhalten, wie schon erwähnt Normalsäure vorlegen. (Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ oder gar $\frac{1}{20}$ Säure würden

mehr als 50 oder 100 ccm. vorzulegen sein, cfr. Beleg-Analyse Nr. 16). Den nach der Destillation in d noch vorhandenen Ueberschuss derselben kann man vollkommen genügend scharf mit Normallauge zurücktitriren unter Anwendung von guter Lakmuskinktur als Indikator. Hat man von demselben Harn, wie sich empfiehlt, gleichzeitig zwei Bestimmungen angesetzt, so kann man diese Titration direkt in d vornehmen. Andernfalls, wenn nur eine Bestimmung vorliegt, fülle man den Inhalt von d zu 200 oder 250 ccm. auf und titrire in Portionen von je 50 oder 100 ccm. Die Berechnung der Analysen ist äusserst einfach, und kann aus den deshalb ausgedehnter gegebenen Beleg-Analysen 24 und 25 ersehen werden.

Natürlich muss man sich durch Controlanalysen überzeugen, wie die angewandte Schwefelsäure, das destillierte Wasser etc. beschaffen sind. Das von uns angewandte Material erwies sich als ammoniakfrei. Nur einmal kam eine Säure zur Anwendung, welche eine Spur Ammoniak enthielt. 10 ccm. sättigten, wie angegeben behandelt, 0,2 ccm. einer $\frac{1}{10}$ Normal-salzsäure. In diesem Falle wurde die nöthige Correktion angebracht.

Nachstehend theilen wir zur Erhärtung der angegebenen Behauptungen einige Beleg-Analysen mit, die aus einem grossen Material beliebig ausgewählt, die Vorzüglichkeit der Methode illustriren sollen. Wie ersichtlich, haben wir auch beim Analysiren von Körpern mit bekanntem Stickstoffgehalt uns meist der Normalflüssigkeiten und stets des Lakmus mit beginnender Bläuung als Endreaktion bedient. Die erhaltenen Resultate sind genau und stimmen mit den nach Dumas ausgeführten Verbrennungen im Schiffchen überein. Wir gebrauchten die in Hoppe-Seyler's Lehrbuch für diesen Zweck angegebene Methode, unter Benutzung des Kossel'schen Messrohres.

Die abgemessenen Flüssigkeiten waren stets auf 15° (Normalthermometer) gebracht, und geschahen alle Messungen in Büretten mit Glashalm und Schwimmer, die genau auf einander stimmten.

Beleg-Analysen.

1. Titerstellung der angewandten Normalsalzsäure und Normalnatronlauge.

20 ccm. der Säure geben 2,872 AgCl $\quad 35,51 \text{ Cl} = 14,0586 \text{ N}$ im Liter.

20 ccm. der Säure werden durch 20,1 ccm. der Natronlauge zur beginnenden Bläuung titirt. (Vorher Verdünnung bis auf etwa 150 ccm. und Zugabe von 10 Tropfen Lakmustinktur¹⁾. **P.** und **L.**)

Untersuchung von Substanzen mit bekanntem Stickstoffgehalt.

Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad 21,17\% \text{ N.}$

2. 0,2422 Substanz **0,05146 N.**

20 ccm. Normalsäure vorgelegt. Verbraucht 16,42 ccm. Normal-
lauge. Gefunden demnach **0,05149 N** $\quad 21,25\% \text{ N.}$ **P.**

3. 0,1474 Substanz **0,03132 N.**

20 ccm. Säure vorgelegt; 17,86 Lauge verbraucht. Gefunden dem-
nach **0,03134 N** $\quad 21,26\%.$ **P.**

Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4 \quad 46,72\% \text{ N.}$

4. 0,4425 Substanz **0,2068 N.**

20 ccm. Säure vorgelegt; 5,4 Lauge verbraucht **0,20565 N**
 $46,71\%.$ **P.**

5. 0,2087 Substanz **0,09754 N.**

Verbraucht 3,1 Lauge **0,09722 N** $46,66\%.$ **P.**

6. 0,2491 Substanz **0,116423 N.**

Es wurde nur mit Schwefelsäure gekocht und nicht mit KMnO_4
weiter behandelt. Vorgelegt 10 ccm. Säure; verbraucht 1,75 Lauge
0,1161 N $= 46,68\%.$ **P.**

Harnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 \quad 33,33\% \text{ N.}$

7. 0,3600 Substanz **0,12 N.**

20 ccm. Säure vorgelegt; verbraucht 11,5 Lauge **0,12029 N**
 $33,41\%.$ **P.**

8. 0,1866 Substanz **0,0622 N.**

20 ccm. Säure vorgelegt; verbraucht 15,65 Lauge $=$ **0,062258 N**
 $33,36\%.$ **P.**

Hippursäure $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3 \quad 7,82\% \text{ N.}$

9. 0,2509 Substanz **0,01968 N.**

Nach Will-Varrentrapp mit Natronkalk verbrannt, als Platin-
salmiak gewogen. Gefunden 0,3201 Platinsalmiak **0,02025 N**
 $8,05\%.$ **L.**

¹⁾ Nach Fresenius.

²⁾ **P** = Petri, **L** = Lehmann.

10. 0,2282 Substanz **0,0178 N.**
 50 ccm. $\frac{1}{10}$ -Normalsäure vorgelegt, und mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge zurück
 titirt. Die Zehntelsäure war absolut richtig (durch gewichtsanaly-
 tische Bestimmung des Ag Cl aus 50 ccm. bestimmt — I). 50 ccm.
 Säure waren = 50,2 Lauge.
 Das Destillat wurde zu 250 ccm. aufgefüllt und in je 50 ccm.
 titirt; verbraucht 7,5 Zehntellauge. Demnach gefunden **0,0177 N**
 7,76%₀. P.
11. 0,2645 Substanz **0,0207 N.**
 Wie Analyse 10 behandelt. Verbraucht 7,05 Lauge. Die zur Analyse
 verwandte Schwefelsäure gab im Controlversuch so viel Ammoniak,
 dass davon 0,2 der vorgelegten Zehntelsäure neutralisirt wurden.
 Diese Korrektur angebracht, verbraucht die Substanz 35,45 Zehntel-
 lauge **0,0206 N** 7,79%₀. P.
12. 0,4695 Substanz **0,03672 N.**
 Wie 10 und 11. Verbraucht 23,6 Zehntellauge **0,0368 N**
 7,83%₀. P.
 Kairiin A. $C_{11}H_{15}NO, HCl$ 6,55%₀ N.
13. 0,13 Substanz **0,0085 N.**
 Keine Säure vorgelegt, das Destillat mit Normalschwefelsäure über-
 sättigt und mit Normalnatronlauge zurücktitirt. Gefunden **0,0084 N**
 6,46%₀. P.
14. 0,1422 Substanz **0,0093 N.**
 50 ccm. Zehntelsäure vorgelegt; verbraucht 43,8 Zehntellauge
0,0091 N 6,40%₀. P.
15. 0,2036 Substanz **0,0133 N.**
 Wie 14. Verbraucht 41,1 Zehntellauge **0,0127 N** 6,23%₀. P.

Stickstoffbestimmungen im Harn.

I. Normaler, concentrirter Harn vom 17. Dezember 1883.

16. 10 ccm. Harn mit 0,5 Schwefelsäure versetzt und bei 100° im Trocken-
 schranke eingedampft. Der schwarze Rückstand nach Kj. behandelt
 und das Destillat in 50 ccm. Zehntelsäure aufgefangen. Das Destillat
 war alkalisch, und verbrauchte im Ganzen 107,7 (nach Corr.) Zehntel-
 säure zur Sättigung **0,1508 N** = 1,508%₀. P.
17. 10 ccm. dess. Harns, wie 16. behandelt, nur 20 ccm. Normalsäure
 säure vorgelegt. Titirt mit Zehntellauge. Gefunden **0,1538 N**
 1,538%₀. P.
18. 10 ccm. dess. Harns, ohne vorher einzudampfen, wie oben behan-
 delt. In Zehntelsäure aufgefangen. Das Destillat eingedampft, bei 100°
 vom Säureüberschuss befreit, der zurückbleibende Salmiak zu 250 ccm.
 gelöst und in je 50 ccm. das Chlor nach Mohr (Silberchromat)
 titirt. Vier absolut gleiche Bestimmungen. Gefunden **0,1542 N**
 1,542%₀. P.

19. 5 ccm. dess. Harns, wie 18. In 10 ccm. Normalsäure aufgefangen,
4,5 Normallauge verbraucht **0,077 N** 1,540% P.
20. 10 ccm. dess. Harns, wie 18. Gefunden **0,1549** 1,549% P.

H. Concentrirter, normaler Harn vom 27. Dezember 1883.

21. 10 ccm. nach der im Text angegebenen Methode behandelt. 20 ccm. Normalsäure vorgelegt. 8,25 davon neutralisirt. **0,1155 N** 1,155% P.
22. 10 ccm. dess. Harns, wie 21. Gefunden **0,1148 N** 1,148% P.
23. 10 ccm. dess. Harns, wie 21 und 22, jedoch ohne mit KMnO_4 zu oxydiren. Der nach dem Kochen wieder klar gewordene Harn wurde abdestillirt. Gefunden **0,0441 N** 0,441% P.

III. Normaler Harn vom 29. Dezember 1883.

24. 10 ccm. wie angegeben behandelt. 20 ccm. Normalsäure vorgelegt. Das Destillat verbraucht bis zur eintretenden Bläuung 10,0 ccm. Normallauge.

Berechnung: Nach Beleg-Analyse Nr. 1 ist 1 ccm. Normal-säure 0,0140568 N. 20 ccm. Normalsäure 20,1 ccm. Normallauge. 1 ccm. der letzteren ist demnach = 0,995 Säure. Der Stickstoffgehalt im Destillat wird daher gefunden aus dem Ansatz:

$$(20 - 10,0 \times 0,995) \times 0,0140568 \quad \mathbf{0,1413 N} \quad 1,413\% \quad \text{P.}$$

25. 5 ccm. dess. Harns, ebenso behandelt. 10 ccm. Normalsäure vorgelegt; verbraucht 4,9 Normallauge. Ansatz:

$$(10 - 4,9 \times 0,995) \times 0,0140568 \quad 0,072043 N \quad \mathbf{1,44086\%} \quad \text{P.}$$

26. 5 ccm. dess. Harns, nach Knop-Hüfner mit 50 ccm. Bromlauge zersetzt, geben 0,061893 N **1,23786%** P.

27. 2 ccm. dess. Harns im Schiffchen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eingedampft, und nach Dumas mit CuO verbrannt. Gefunden 0,029939 N **1,49695%** P.

28. 3 ccm. dess. Harns, wie in 27 nach Dumas verbrannt. Gefunden 0,043548 N **1,4516%** P.

Gemenge von Harnsäure + Harnstoff **42,61%** N.

29. 0,2755 Harnstoff **0,128762 N**

0,1233 Harnsäure **0,041173 «**

Summa . . **0,169935 N.**

Nach Kjeldahl behandelt, ohne KMnO_4 . Verbraucht 8,0 Normallauge. Vorgelegt 20 ccm. Normalsäure. Gefunden **0,16926 N** 42,44% P.

30. 0,2768 Harnstoff **0,12937 N**

0,1078 Harnsäure **0,036002 «**

Summa . . **0,165392 N.**

Wie 29. jedoch mit KMnO_4 oxydirt. Verbraucht 8,25 Normallauge **0,16575 N** 43,9% P.

IV. Eiweiss-harn vom 3. Januar 1884.

31. 10 ccm. Harn wie im Text behandelt. Gefunden **0,10397 N** =
1,0397% o. L.
32. 10 ccm. dess. Harns verbrauchen 12,55 Lauge. Vorgelegt 20 ccm.
Säure = 0,10167 N = **1,047%** o. L.
33. 3 ccm. desselben Harns im Schiffchen nach Dumas verbrannt.
Gefunden 0,03087 N = **1,029%** o. L.
34. 10 ccm. Harn wie im Text verbrauchen 11,65 Normalauge =
0,118189 N = 1,18189% o. P.
35. 10 ccm. dess. Harns, wie 33. behandelt. Verbraucht 11,6 Normal-
auge. Gefunden **0,118899 N** = 1,18899% o. P.
36. 5 ccm. dess. Harns nach Knop-Hüfner mit 50 ccm. Bromlauge
zersetzt, ergaben 0,04797 N = **0,9588%** o. P.
37. 3 ccm. dess. Harns nach Dumas im Schiffchen verbrannt, geben
0,0354642 N = **1,18214%** o. P.

V. Zuckerharn.

38. 3 ccm. im Schiffchen nach Dumas verbrannt, geben 0,0269 N =
0,896% o. L.
39. 10 ccm. desselben Harns nach Kjeldahl, ergaben 0,0878125 N =
0,878% o. L.

VI. Normaler Harn.

40. 10 ccm. verbrauchen 25,05 Lauge. Vorgelegt 30 ccm. Säure =
0,0693 N = **0,693%** o. L.
41. 10 ccm. dess. Harns, 10 ccm. Säure vorgelegt. Verbraucht 5 ccm.
Lauge = 0,0702 N = **0,702%** o. L.
42. 10 ccm. dess. Harns. Im gebildeten Chlorammon das Chlor nach
Mohr titirt. Verbr. 49,4 Zehntelsilber = 0,069357 N = **0,694%** o. L.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der mitgetheilten analytischen Daten liefern nachstehende beiden Tabellen.

Tabelle I.

Analysirte Substanz.	Stickstoff-Gehalt nach Kjeldahl.	Mittel	Theoret. Procentgehalt	Differenz.
Ammoniumsulfat	21,25 21,26	21,25	21,17	+ 0,08
Harnstoff . . .	46,71 46,66 46,68	46,68	46,72	— 0,04
Harnsäure . . .	33,41 33,36	33,38	33,33	+ 0,05
Hippursäure . .	7,76 7,79 7,83	7,79	7,82	— 0,03
Kairin	6,46 6,40 6,23	6,36	6,55	— 0,19

Tabelle II.

Harn-Nr.	Stickstoff-Gehalt nach Kjeldahl.	Mittel.	Stickstoff-Gehalt nach Dumas.	Differenz.
I.	1,538 1,542 1,540 1,549	1,542	—	—
II.	1,155 1,148	1,151	—	—
III.	1,413 1,441	1,427	1,497 1,451 Mittel: 1,474	— 0,037
IV.	1,039	—	1,021	+ 0,018
V.	1,182 1,189	1,185	1,182	+ 0,003
VI.	0,896	—	0,876	+ 0,018

Die gelieferten Zahlenbelege beweisen demnach die Anwendbarkeit der Methode auf's Deutlichste. Die Differenzen zwischen den nach Kjeldahl gefundenen Stickstoffprocenten und der theoretischen Menge bewegen sich bei vier der untersuchten Substanzen mit zum Theil positiven, zum Theil negativen Vorzeichen in den Hundertsteln. (Kjeldahl's Differenzen erreichten für dieselben Körper zum Theil die Zehntel). Nur für das Kairin geht die Differenz bis in die Zehntel. Ueberraschend gut sind ferner die Stickstoffbestimmungen im Harn. Hier sind, obwohl das überdestillirte Ammoniak nach mehreren Methoden bestimmt wurde, die Differenzen der einzelnen Bestimmungen unter einander, sowie vom Mittel in den Tausendstelprocenten gelegen, so dass bei Berechnungen des Harnstickstoffs auf das vierundzwanzig-, resp. zwölfstündliche Harnvolum die Schwankungen in die Centigramme fallen. Die Uebereinstimmung der Kjeldahl'schen Bestimmungen mit den nach Dumas erhaltenen Procenten ist ebenfalls eine äusserst befriedigende. Einzelne Analysen stimmen bis auf Tausendstel Procente, über die Hundertstel geht die Differenz, bald positiv, bald negativ, nicht heraus. Das heisst aber mit anderen Worten, die beobachteten Fehler sind Versuchsfehler, und so klein, dass sie nicht in Betracht kommen.

Görbersdorf, den 10. Januar 1884.