

Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure im Harn.

Von

Prof. E. Salkowski.

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 9. April 1886.)

Für die Bestimmung der Aetherschwefelsäure in Form von abgespaltener Schwefelsäure giebt E. Baumann¹⁾ folgende Vorschrift:

«Das mit den Waschwässern vereinigte (sc. salzsäurehaltige) Filtrat (sc. von der Bestimmung der präformirten Schwefelsäure) wird noch mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, bis der in einigen Minuten gebildete Niederschlag sich klar abgesetzt hat.» In Parenthese fügt Baumann hinzu: «ich habe früher 1stündiges Erwärmen für die Abscheidung dieses zweiten Niederschlages angegeben, um absolut sicher zu sein, dass alle gepaarten Schwefelsäuren zersetzt würden.»

Wenn ich Baumann recht verstehe, so hat der in Parenthese hinzugefügte Satz keine andere Bedeutung, als dass 1stündiges Erwärmen sich für die Abscheidung des Niederschlages als überflüssig erwiesen hat. Belege hat Baumann für seine Vorschrift nicht mitgetheilt, dieselbe auch, soviel mir bekannt, nicht mehr abgeändert.

Ich muss gestehen, dass ich immer Bedenken getragen habe, kürzere Zeit, als 1 Stunde zu erhitzen, da es mir

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, S. 71.

schien, dass diese Zeit zur Abscheidung des Niederschlages, namentlich, wenn man unmittelbar darauf filtriren will, doch erforderlich ist; es scheint mir auch wohl möglich, dass bei Befolgung der Vorschrift von Baumann hier und da Fehler gemacht sind, indem man sich mehr an den in Parenthese stehenden Satz hielt, als an die Forderung, dass der Niederschlag sich klar abgesetzt haben muss. Ausserdem lässt die Vorschrift über die Quantität der zuzusetzenden Salzsäure im Unklaren; nimmt man zu wenig, so ist vielleicht unvollständige Spaltung der Aetherschwefelsäuren, nimmt man zu viel, die lösende Wirkung der Salzsäure zu fürchten.

Diese Unsicherheiten, die ich selbst vielfach bei Bestimmungen der Aetherschwefelsäuren empfunden, haben mich veranlasst, einige Versuche über die Einzelheiten der Methode anzustellen, um die Frage zu beantworten, welche Bedingungen man einhalten muss, um eine völlige Spaltung der Aetherschwefelsäuren und eine möglichst vollständige Abscheidung des Baryumsulfats zu erreichen. Die Frage nach der Reinheit des erhaltenen Baryumsulfats habe ich hier nicht berührt, da sie für die kleinen Quantitäten der abgespaltenen Schwefelsäure von untergeordneter Bedeutung ist und ausserdem zu der gestellten Aufgabe in keiner directen Beziehung steht.

Zu den Versuchen diente theils genuiner Harn und zwar fast stets Hundeharn, in welchem die Gesamtschwefelsäure bestimmt wurde, theils von präformirter Schwefelsäure befreiter Harn. Um zu schwefelsäurefreien Harnfiltraten zu gelangen, benutzte ich das von mir früher¹⁾ beschriebene Verfahren: gleiche Volumina Harn und alkalische Chlorbaryumlösung werden gemischt und nach kurzem Stehen durch ein trocknes Filter filtrirt: aliquote Theile des klaren Filtrates dienen zur Bestimmung der Aetherschwefelsäure.

Gegen dieses Verfahren ist von Kossel²⁾ der Einwand erhoben worden, dass man bei der Fällung mit alkalischer

1) Virchow's Archiv, Bd. 79, S. 550.

2) Diese Zeitschrift, Bd. VII, S. 292.

Chlorbaryumlösung Gefahr laufe, Baryumsalze der gebundenen Schwefelsäuren mitzufallen. Dieser Einwand gründet sich darauf, dass Kossel aus dem nach Fütterung von Phenetol entleerten Harn durch Zusatz von Barytwasser schwerlösliche Doppelsalze erhielt, welche aus chinäthonsaurem und phenolschwefelsaurem resp. kresolschwefelsaurem Baryt bestanden. Dieselben Doppelsalze bildeten sich auch beim Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung der Kaliumsalze genannter Säuren. Es scheint mir, dass Kossel etwas zu weit geht, wenn er aus diesem Grunde die Ausfällung der präformirten Schwefelsäure in alkalischer Lösung, welche erhebliche Vortheile bietet, überhaupt verwirft, ich glaube an derselben, abgesehen von den ziemlich seltenen Fällen, in denen die von Kossel angezogene Möglichkeit besteht, festhalten zu dürfen.

Zu allen Versuchen diente dieselbe schwefelsäurefreie Salzsäure von 1,12 spec. Gew. Das angewendete (schwedische) Filtrirpapier entsprach allen Anforderungen in Bezug auf Zurückhaltung von Baryumsulfat, dagegen nicht ganz den Anforderungen bezüglich des Aschengehaltes. Stets wurden mit Salzsäure gut extrahirte Filter von 8 Centim. Durchmesser angewendet: 3 derselben lieferten 1 bis 1,2 Milligr. Asche. Nicht grösser war der Aschengehalt, wenn grössere Quantitäten chlorbaryumhaltiger, mit Salzsäure angesäuerter Flüssigkeiten hindurchfiltrirt waren: das Chlorbaryum liess sich also vollständig auswaschen. Dagegen wurde aus den barythaltigen ganz klaren Harnfiltraten bei nochmaliger Filtration stets etwas Baryum zurückgehalten, das sich auch durch noch so energisches Auswaschen nicht entfernen liess (selbstverständlich war in den Waschwässern kein $BaCl_2$ mehr nachweisbar). Der Aschengehalt war in diesem Fall also etwas höher, aber nicht ganz constant: 3 Filter lieferten unter diesen Umständen 1,5 bis 2,0 Milligr. Asche, jedes Filter also im Mittel ungefähr 0,6 Milligr.

Nach diesen Vorbemerkungen kann ich zur Mittheilung der Versuche übergehen.

Eine Vorfrage, die nothwendig vorher erledigt werden musste, ist die nach der Zeit der Filtration. Vorausgesetzt, man habe in einem stark salzsäurehaltigen Harn durch Chlorbaryum unter Erwärmen einen Niederschlag von Baryumsulfat zum völligen Absetzen gebracht, kann man sofort filtriren oder muss man 24 Stunden stehen lassen, ehe man zur Filtration schreitet? Auf Grund zahlreicher Beobachtungen, die ich nicht einzeln aufführen will, glaube ich die Frage dahin beantworten zu können, dass man, wenn es sich um einen irgend erheblichen Niederschlag handelt, ohne nennenswerthen Fehler sofort filtriren kann. Lässt man das Filtrat 24 Stunden kalt stehen, so trübt es sich allerdings stets, aber diese Trübung löst sich bei gelindem Erwärmen so gut wie vollständig und der durch Filtration etc. erhaltene Gewichtszuwachs ist minimal.

So wurden aus 100 ccm. Hundeharn erhalten bei sofortigem Filtriren BaSO_4 aus Gesamtschwefelsäure 0,7342 gr. Das Filtrat + den ersten Waschwässern gab nach 24stündigem Stehen und nochmaliger Filtration 0,0011 gr.

100 ccm. menschlicher Harn, spec. Gew. 1017, ergab bei sofortigem Filtriren BaSO_4 aus Gesamtschwefelsäure: 0,4733 gr., das Filtrat davon bei 24stündigem Stehen 0,0008 gr.

Zieht man in Betracht, dass die Filterasche unter diesen Bedingungen etwa 0,6 Milligr. beträgt, so ist der Zuwachs an BaSO_4 gegenüber der bei sofortigem Filtriren erhaltenen Quantität minimal zu nennen.

Es kommen allerdings mitunter auch etwas höhere Werthe vor — so gaben 100 ccm. eines Hundeharn sofort filtrirt 0,4946 gr., das Filtrat nach 24stündigem Stehen noch 0,0028 gr. —, doch bleibt die nachträglich ausgeschiedene Menge stets sehr geringfügig.

Anders liegt die Frage in solchen Fällen, in denen überhaupt nur eine äusserst geringe Quantität Baryumsulfat zu erwarten ist. In diesem Falle liefert die sofortige Filtration unter Umständen ganz fehlerhafte Resultate, man muss viel-

mehr unbedingt 24 Stunden warten. In den vorliegenden Versuchen habe ich stets, um alle Fehler nach dieser Richtung zu vermeiden, erst nach 24stündigem Stehen und erneutem gelinden Erwärmen filtrirt, halte dieses aber, wie gesagt, bei irgend reichlicherem Niederschlage nicht für nothwendig.

A. Versuche über die erforderliche Zeit des Erhitzens.

I. Auf freiem Feuer.

Versuch I. Hundeharn von 1028 spec. Gewicht. 100 ccm. mit 10 ccm. Salzsäure auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, dann $\frac{1}{2}$ Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann durch Zusatz von heissem Wasser auf ungefähr 150 ccm. gebracht, mit BaCl_2 in Ueberschuss versetzt, bis zum völligen Absetzen des BaSO_4 auf dem Wasserbad erwärmt, nach 24 Stunden warm filtrirt.

Erhalten: BaSO_4 0,7068 gr.

Das Filtrat sammt den ersten Waschwässern wiederum zum Sieden erhitzt, nach 24 Stunden warm filtrirt, der Rückstand ausgewaschen etc.

Erhalten: Glührückstand 0,0010 gr.

Das Filtrat von diesem Niederschlag nochmals ebenso behandelt.

Erhalten: Glührückstand 0,0006 gr.

Zum Ueberfluss wurde nun noch, um die Möglichkeit der unvollständigen Spaltung sicher auszuschliessen, das baryumhaltige Filtrat mit weiteren 10 ccm. Salzsäure versetzt und gekocht, nach 24 Stunden filtrirt.

Erhalten: Glührückstand 0,0008 gr.

Versuch II. Schwefelsäurefreies Filtrat desselben Harns. 160 ccm. = 80 ccm. Harn mit Salzsäure neutralisirt, dann 10 ccm. Salzsäure hinzu, im Uebrigen so verfahren wie bei Versuch I.

Erhalten: BaSO_4 0,0356 gr.

Aus dem Filtrat durch Wiederholung der Procedur erhalten 0,0009 gr., aus diesem Filtrat durch nochmalige Wiederholung 0,0007 gr.

Versuch III. Hundeharn von 1019 spec. Gewicht.

Alles ebenso, jedoch nur eine Viertelstunde erhitzt.

Erhalten BaSO_4 0,3630 gr.

Aus dem Filtrat durch Wiederholung erhalten 0,0012 gr.

Versuch IV. Schwefelsäurefreies Filtrat desselben Harns.

160 cbcm. = 80 cbcm. Harn; alles ebenso, wie in Versuch II, jedoch nur eine Viertelstunde gekocht.

Erhalten: BaSO_4 0,0198 gr.

Das Filtrat dann $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht etc.; erhalten: Glührückstand 0,0014 gr.

Versuch V. 100 cbcm. Hundeharn von 1020 spec. Gewicht. Alles ebenso, jedoch nur 5 Minuten erhitzt.

Das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt etc. Erhalten: Glührückstand 0,0050 gr.; in demselben ist durch Schmelzen mit schwefelsäurefreiem kohlen-sauren Natron etc. reichlich Schwefelsäure nachweisbar, die quantitative Bestimmung derselben leider verabsäumt.

Das Filtrat von dem zweiten Niederschlag nochmals ebenso behandelt; erhalten 0,0014 gr. Glührückstand.

Versuch VI. Schwefelsäurefreies Filtrat desselben Harns. 160 cbcm. = 80 cbcm. Harn; alles ebenso wie in Versuch IV, jedoch nur 5 Minuten erhitzt.

Gewicht des Glührückstandes I. (BaSO_4) . 0,0238 gr.

» » » II. . 0,0010 »

» » » III. . 0,0016 »

Nach diesen Versuchen kann man es als sicher annehmen, dass eine halbe und ebenso eine Viertel-Stunde andauerndes Erhitzen mit Salzsäure in der Verdünnung 10 : 100 bis 10 : 160 auf freiem Feuer, vom beginnenden Sieden an gerechnet, hinreicht, um eine vollständige Spaltung der Aetherschwefelsäure herbeizuführen; ob auch 5 Minuten genügen, bleibt zweifelhaft.

II. Erhitzen auf dem Wasserbad.

Es lässt sich nicht verkennen, dass das Erhitzen auf freiem Feuer Unbequemlichkeiten verursacht. Die salzsäurehaltigen Harns haben grosse Neigung zu stossen, vollends

wenn sie, wie bei der Bestimmung der Aetherschwefelsäure, schon Baryum enthalten; ist die Menge der Aetherschwefelsäure erheblich, so macht sogar die grössere Quantität des ausgeschiedenen BaSO_4 das Erhitzen auf freiem Feuer ganz unausführbar. Es war also zu versuchen, ob man nicht durch Erhitzen auf dem Wasserbad allein dasselbe erreicht.

Versuch VII. Schwefelsäurefreies Filtrat von Hundeharn. 160 cbcm. = 80 cbcm. Harn, mit Salzsäure neutralisirt, dann noch 10 cbcm. Salzsäure hinzu, eine Stunde auf stark kochendem Wasserbad erhitzt, am nächsten Tage filtrirt, das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde auf freiem Feuer erhitzt, dann nach 24 Stunden wieder filtrirt.

Gewicht des Glührückstandes I. (BaSO_4)	.	0,0230 gr.
» » » II.	.	0,0010 »

Versuch VIII. Alles ebenso, nur das Filtrat vom zweiten Niederschlag nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.

Gewicht des Glührückstandes I. (BaSO_4)	.	0,0192 gr.
» » » II.	.	0,0011 »
» » » III.	.	0,0006 »

Versuch IX. Schwefelsäurefreies Filtrat von Hundeharn. 160 cbcm. = 80 cbcm. Harn, mit Salzsäure neutralisirt, dann 10 cbcm. Salzsäure hinzu, auf stark kochendem Wasserbad erhitzt; nach 8 Minuten wird die Flüssigkeit trüb unter Bildung von BaSO_4 (Temperatur dabei 75°); im Ganzen eine halbe Stunde erhitzt, die Temperatur der Flüssigkeit steigt dabei nicht über 86° . Alles Andere wie gewöhnlich, also das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde in gelindem Sieden etc.

Gewicht des Glührückstandes I. (BaSO_4)	.	0,0188 gr.
» » » II.	.	0,0072 »
» » » III.	.	0,0010 »

In dem Glührückstand II. durch Schmelzen mit Na_2CO_3 reichlich Schwefelsäure nachweisbar.

Versuch X. Schwefelsäurefreies Filtrat von Hundeharn (200 Harn + 200 alkalische Chlorbaryumlösung gemischt, filtrirt). a) 160 cbcm. mit HCl neutralisirt, 10 cbcm. Salzsäure hinzu, 20 Minuten erhitzt (stets vom beginnenden Sieden

an gerechnet), am nächsten Tage filtrirt, Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt etc. b) Alles ebenso, jedoch nicht auf freiem Feuer erhitzt, sondern $\frac{1}{2}$ Stunde auf stark kochendem Wasserbad. Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde auf freiem Feuer erhitzt etc.

Gewicht der erhaltenen Glührückstände.	a) freies Feuer.	b) Wasserbad.
I. (Ba SO ₄)	0,0400	0,0352
II.	0,0020	0,0052
III.	0,0008	0,0006

Aus den Versuchen IX. und X. scheint mir unzweifelhaft zu folgen, dass halbstündiges Erhitzen auf einem gut kochenden Wasserbad nicht mit Sicherheit ausreicht — sei es, dass unter Umständen die Spaltung unvollständig bleibt, sei es, dass das Baryumsulfat sich nicht abscheidet —, dass dagegen 1stündiges Erhitzen ausreicht (Versuch VII. und VIII.). Es könnte vielleicht auffallend erscheinen, dass ich nur diese eine Doppelbestimmung von Erhitzen auf freiem Feuer einerseits und auf dem Wasserbad andererseits ausgeführt habe, ich habe diese Versuchsanordnung aber absichtlich nicht in grösserem Umfang angewendet, weil sie mir nicht so sicher schien, wie die von mir bevorzugte: es handelt sich hier immer um sehr kleine Werthe, Differenzen können leicht durch Ungenauigkeiten beim Abmessen im Messcylinder oder auf andere Weise entstehen, ohne dass sie in der Natur der Sache begründet sind. Der Versuch, ob aus den Filtraten durch weiteres Erhitzen eine erneute Ausscheidung herbeizuführen sei, scheint mir jedenfalls eindeutiger.

Fassen wir also das bisher festgestellte Resultat zusammen, so würde sich ergeben, dass man bei Einhaltung der angegebenen Quantität Salzsäure (10 cbcm.) sicher sein kann, eine vollständige Spaltung herbeizuführen, wenn man entweder 15 Minuten auf freiem Feuer erhitzt bei gelindem Sieden (immer vom beginnenden Sieden an gerechnet), oder eine Stunde auf einem stark kochenden Wasserbad.

B. Versuche über die Vollständigkeit der Ausscheidung.

Es war nun zu untersuchen, ob man bei dem gewählten Salzsäurezusatz sicher ist, resp. inwieweit man sicher ist, den entstandenen schwefelsauren Baryt auch wirklich zu erhalten, oder mit anderen Worten, ob die Löslichkeit des BaSO_4 in verdünnter Salzsäure die Genauigkeit der Bestimmung nicht sehr wesentlich beeinträchtigt.

Nach den vorliegenden Angaben ist diese Besorgniss nur zu sehr begründet.

Nach Fresenius (Quant. Analyse, VI. Aufl., S. 152) lösten 1000 Th. einer 3% HCl enthaltenden Salzsäure 0,06 BaSO_4 . An derselben Stelle giebt Fresenius noch ohne Quellenangabe an: «230 cbcm. Salzsäure von 1,02 spec. Gew. mit 0,678 gr. BaSO_4 $\frac{1}{4}$ Stunde siedend nahmen 0,048 gr. auf».

Die letztere Angabe kommt hier weniger in Betracht, da keine Nöthigung vorliegt, siedend heiss zu filtriren, die erstere stützt sich auf Versuche, die Fresenius in der Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. IX, S. 62, mitgetheilt hat. Berücksichtigen wir nur diejenigen Versuche, in denen die Flüssigkeiten Wasser, Salzsäure, Chlorbaryum enthielten, welche dann mit bekannten Mengen Kaliumsulfat versetzt wurden — in anderen waren ausserdem noch neutrale Salze vorhanden, diese sollen hier nicht in Betracht gezogen werden —, so ergibt sich Folgendes:

1. 400 cbcm. Wasser mit einem Gehalt von ungefähr 0,56 gr. HCl lösten nicht vollständig 1 Milligr. BaSO_4 .

2. 400 cbcm. Wasser mit einem Gehalt von etwa 5,6 gr. HCl lösten nicht vollständig 14 Milligr. BaSO_4 .

3. 400 cbcm. Wasser mit einem Gehalt von etwa 11,3 gr. HCl lösten nicht vollständig 27 Milligr. BaSO_4 .

Hieraus berechnet sich folgende maximale Löslichkeit:

1 Th. BaSO_4 erfordert zur Lösung mindestens:

400,000 Th. verdünnte Salzsäure von . . .	0,14 % HCl.
28,570 » » » » . . .	1,4 » »
17,000 » » » » . . .	2,8 » »

In unseren Mischungen stellt sich der Gehalt an Salzsäure auf 1,5% bis 2,6% HCl. 100 cbcm. derselben würden also nach diesen Angaben etwa 3,5 bis 6,25 Milligr. BaSO₄ in Lösung erhalten, was immerhin nicht ganz unbedeutend wäre.

Diese Löslichkeits-Angaben sind nun in der Weise erhalten, dass zu den Mischungen von salzsäurehaltigem Wasser und Chlorbaryum successiv Kaliumsulfat hinzugesetzt wurde, bis ein Niederschlag von Baryumsulfat entstand. Damit scheinen mir die Verhältnisse, welche bei der Bildung eines Niederschlages von Baryumsulfat im Harn statthaben, nicht ganz identisch zu sein. Es wäre denkbar, dass unter solchen Verhältnissen weniger Baryumsulfat in Lösung blieb, als bei den Versuchen von Fresenius. Es schien mir daher nicht überflüssig, Versuche in der Form anzustellen, dass gleiche abgewogene Quantitäten Chlorbaryum in Wasser von wechselndem Salzsäuregehalt gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt wurden. Der Vergleich der so erhaltenen Mengen musste über die Löslichkeit des Baryumsulfats unter diesen Verhältnissen Aufschluss geben.

Versuch XI. 1,0616 gr. käufliches, lufttrockenes Chlorbaryum wurde zu 100 cbcm. gelöst. Diese Lösung bildete den Ausgangspunkt.

a) 100 cbcm. Wasser, 10 cbcm. Chlorbaryumlösung, 3 Tropfen Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann durch einige Tropfen Schwefelsäure ausgefällt.

Erhalten BaSO₄: 0,1013 gr.

b) Alles ebenso, jedoch 10 cbcm. Salzsäure von 1,12 spec. Gew.

Erhalten BaSO₄: 0,1008 gr.

Versuch XII. Wiederholung in derselben Form.

Erhalten BaSO₄: a) 0,1012 gr.; b) 0,1007 gr.

Versuch XIII. Alles ebenso.

Erhalten BaSO₄: a) 0,1013 gr.; b) 0,1006 gr.; Differenz 0,0007 gr.

Addiren wir die in den drei Versuchen erhaltenen Zahlen, so wurden aus 30 cbcm. der Chlorbaryumlösung erhalten:

a) bei einigen Tropfen Salzsäure 0,3038 gr.:

b) bei 10 cbcm. = 2,5 HCl auf 120 cbcm. 0,3021 gr.

Die Differenz beträgt nur 1,7 Milligr. 360 cbcm. Salzsäure von etwa $2\frac{1}{4}\%$ HCl würden also 1,7 Milligr. mehr lösen, wie Wasser, mit einer Spur Salzsäure angesäuert. Nehmen wir mit Fresenius an, dass solches Wasser in 400 cbcm. höchstens 1 Milligr. BaSO_4 löst, so würden also im Ganzen 360 cbcm. Salzsäure von etwa $2\frac{1}{4}\%$ HCl etwa 2,5 Milligr. BaSO_4 in Lösung halten oder 1000 cbcm. etwa 7 Milligr., während nach Fresenius eine nur wenig stärkere Salzsäure fast das Zehnfache — 60 Milligr. — in Lösung hält.

Ganz in Uebereinstimmung mit meinem Befund waren auch in den Filtraten nur Spuren von BaSO_4 nachweisbar. Die Filtrate wurden zu dem Zweck (gesondert) eingedampft, die Schwefelsäure bei gelinder Temperatur verjagt und der Rückstand dann mit Wasser aufgenommen: es wurde stets eine nur schwach durch BaSO_4 getrübe Flüssigkeit erhalten.

Ich wüsste nicht, was man gegen obige Bestimmungen, die mit den Angaben von Fresenius in einem gewissen Widerspruch stehen, einwenden könnte. Zufälligkeiten scheinen mir durch die mehrfache Wiederholung ganz ausgeschlossen. Sehr zu Gunsten ihrer Richtigkeit spricht auch folgende Rechnung.

3×10 cbcm. der Chlorbaryumlösung enthalten $3 \times 0,10616 = 0,31848 \text{ BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses entspricht 0,3041 BaSO_4 ; in Wirklichkeit gefunden sind:

a) bei wenigen Tropfen Salzsäure 0,3038 oder bei Abzug von 1 Milligr. Asche 0,3028 gr. Differenz zur Rechnung 0,0013 gr.;

b) bei 2,5 HCl auf 120 cbcm. 0,3021 resp. nach Abzug der Asche 0,3011 gr. Differenz zur Rechnung 0,0030 gr.

Ich will keineswegs in Abrede stellen, dass bei der auffallend genauen Uebereinstimmung Zufälligkeiten eine Rolle

spielen können, jedenfalls aber zeigt die Uebereinstimmung, dass irgend grössere Mengen von BaSO_4 nicht in Lösung geblieben sein können.

Der Mangel an Uebereinstimmung mit der Angabe von Fresenius, wenn er auch nach der obigen Ueberlegung nicht unerklärlich erschien, führte mich darauf, auch seine Versuchsanordnung nachzuprüfen.

Es diene hiezu eine $\frac{1}{100}$ normale Lösung von Kaliumsulfat, hergestellt durch Auflösen von 0,871 gr. neutralen schwefelsauren Kali zu 1 Liter. 1 cbcm. dieser Lösung entsprach somit 0,001165 gr. BaSO_4 . Es wurden gemischt:

Versuch XIV. 340 cbcm. Wasser, 10 cbcm. BaCl_2 -Lösung (10procentige), 50 cbcm. Salzsäure gut umgerührt, dann dazu 10 cbcm. der Kaliumsulfatlösung. Solcher Mischungen wurden 2 gleiche angesetzt, die eine a) kalt stehen gelassen, die andere b) etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann stehen gelassen. Beide blieben zunächst klar, nach 24 Stunden hatte sich aus beiden Mischungen ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag abgesetzt. Derselbe betrug nach im Ganzen 48 Stunden abfiltrirt, ausgewaschen etc. mit Filterasche bei a) 0,0103 gr., bei b) 0,0085 gr., während das zugesetzte Kaliumsulfat entsprach 0,01165 gr. Zur Controlle wurde zu beiden Filtraten nochmals je 10 cbcm. der Kaliumsulfatlösung hinzugesetzt und nach längerem Stehen (48 Stunden) filtrirt. a) lieferte jetzt 0,0100 gr. BaSO_4 , b) 0,0110 gr., d. h. es wurde fast die gesammte, der zugesetzten Quantität Kaliumsulfat entsprechende Menge BaSO_4 wiedergefunden. Die ersten Filtrate waren also mit BaSO_4 gesättigt gewesen; auch aus den zweiten Filtraten schieden sich beim Stehen in einer Woche noch Spuren eines mikrokrystallinischen Niederschlages ab. Der Versuch, der durchaus nicht mit den Angaben von Fresenius übereinstimmt, wurde wiederholt mit dem gleichen Resultat angestellt, d. h. stets war nach 24 Stunden ein erheblicher Niederschlag gebildet; seine Menge betrug nach dieser Zeit a) 0,0070, b) 0,0052 gr.

Damit ist nun freilich noch nicht erwiesen, dass dieselbe Genauigkeit auch für den Harn gilt, es ist immerhin wahrscheinlich, dass das Lösungsvermögen desselben für Baryumsulfat etwas grösser sein wird, als das der Salzsäure gleicher Concentration. Genau in derselben Form, wie oben für verdünnte Salzsäure, lassen sich die Versuche mit Harn wegen seines Gehaltes an Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure nicht ausführen. Einen von diesen befreiten Harn aber kann man darum nicht zu dem Versuch nehmen, weil ein solches Filtrat nothwendig eine für den betreffenden Salzsäuregehalt gesättigte Lösung von Baryumsulfat darstellt. Setzt man zu einem solchen Filtrat eine abgewogene oder abgemessene Quantität Schwefelsäure oder Kaliumsulfat, so muss man genau die berechnete Quantität Baryumsulfat finden. Ich bin deshalb umgekehrt zu Werk gegangen, indem ich dem angesäuerten Harn eine bekannte Quantität Chlorbaryum zusetzte. Es diente hiezu eine Lösung, von der 10 cbcm. 0,0965 resp. 0,0960 gr. BaSO_4 gaben, nach Abzug der Asche im Mittel rund 0,0960.

Versuch XV. Mit Rücksicht auf die von Baumann¹⁾ in einem Versuche eingehaltenen Verhältnisse, bei dem es sich um den Nachweis von Spuren von Aetherschwefelsäure handelte, wurden gemischt:

240 cbcm. menschlicher Harn von 1018 spec. Gew., 100 cbcm. verdünnte Salzsäure (gleiche Volumina Wasser und Salzsäure von 1,12 spec. Gew.), dazu 1 cbcm. der obigen BaCl_2 -Lösung = 9,60 Milligr. BaSO_4 , auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, am nächsten Tage filtrirt.

Erhalten BaSO_4 : 0,0053 oder nach Abzug der Asche 0,005 gr., somit in Lösung geblieben 4,6 Milligr.

Zum Filtrat wieder 1 cbcm. BaCl_2 -Lösung. Erhalten BaSO_4 : 0,0119 gr.; zum Filtrat nochmals 1 cbcm. BaCl_2 , erhalten 0,0105 gr.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. X, S. 129.

Versuch XVI. 240 cbcm. Hundeharn von 1017 spec. Gewicht, 100 cbcm. verdünnte Salzsäure (gleiche Volumina Salzsäure und Wasser), 1 cbcm. BaCl_2 -Lösung.

Erhalten BaSO_4 : 0,0035, oder nach Abzug der Asche 0,0032 gr., somit in Lösung geblieben 0,0064 gr.

Zum Filtrat wiederum 1 cbcm.

Erhalten BaSO_4 : 0,0088 gr. oder nach Abzug der Asche 0,0086 gr.

Es sollte in diesem Falle der in Lösung gebliebene Antheil direct bestimmt werden. Zu dem Zweck wurden Filtrate und Waschwasser mit etwas Salpetersäure eingedampft, schliesslich in der Platinschaale mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und filtrirt. Das gelöste Baryumsulfat musste sich jetzt als Baryumcarbonat in dem unlöslichen Rückstand finden. Derselbe wurde gut ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt und mit Schwefelsäure gefällt. Erhalten wurden 0,0084 oder nach Abzug der Asche 0,0081 gr. Im Ganzen sind zugesetzt BaCl_2 -Lösung entsprechend 19,2 Milligr. BaSO_4 ; gefunden in den beiden Bestimmungen zusammen 11,7 Milligr., in Lösung geblieben $19,2 - 11,7 = 7,5$ Milligr., was mit den obigen 8,1 Milligr. sehr nahe übereinstimmt.

Aus diesen Versuchen geht wohl hervor, dass allerdings das Lösungsvermögen des angesäuerten Harns etwas grösser ist, wie das des angesäuerten Wassers von gleichem Salzsäuregehalt; aber es ist doch selbst bei excessivem Salzsäuregehalt so gering, dass ich mich nicht veranlasst sah, noch neue Versuche darüber anzustellen, ob es vielleicht gelingt, auch durch einen geringeren Salzsäurezusatz als 10 cbcm. eine vollständige Spaltung der Aetherschwefelsäure herbeizuführen.

Um es nochmals kurz zusammenzufassen, empfehle ich also für die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure: 100 cbcm. unverdünnter oder nach Bedürfniss verdünnter filtrirter Harn, 10 cbcm. Salzsäure, 15 Minuten auf dem Drahtnetz erhitzt