

Beitrag zur Knop-Hüfner'schen Harnstoffbestimmungsmethode.

Von

R. Luther, stud. chem.

(Der Redaction zugegangen am 30. März 1889.)

Es ist eine schon lange bekannte Thatsache, dass es bei Anwendung der Knop'schen Methode zur Bestimmung des Harnstoffs nie gelingt, den Harnstoff vollständig durch unterbromigsaures Alkali zu zerlegen. Ein Theil des Stickstoffs bleibt immer in einer bisher noch nicht näher untersuchten Form zurück. Wie weiter unten angeführte Experimente beweisen, wird ein Theil des nicht in Freiheit gesetzten Stickstoffs zu Salpetersäure oxydirt, ein anderer Theil dagegen bleibt in einer nicht oxydirten Form zurück, so dass er aus der Flüssigkeit durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden als Ammoniak ausgetrieben werden kann. Ueber die Form, in der dieser zweite Antheil des Stickstoffs in der Lösung verbleibt, können sehr verschiedene Annahmen gemacht werden. Es kann sich Cyan- resp. Cyanursäure bilden¹⁾, welche letztere bekanntlich mit Harnstoff eine sehr widerstandsfähige Verbindung bildet²⁾; es können Verbindungen

¹⁾ Foster (Jahresber. d. Chem., 1878, 219; Chem. Soc. J., 33, 470). Siehe auch Fenton (Jahresb. d. Chem., 1878, 352, und Chem. Soc. Journ., 33, 300), welcher Letztere die Entstehung von Cyansäure durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Alkali auf Harnstoff experimentell nachgewiesen hat.

²⁾ Herzig (Monatshefte d. Chemie, II, 412), 1881.

Versuch II. 0,1 gr. Harnstoff wurden ganz wie im Versuch I behandelt.

Vorgeschlagen 10 cbcm. entsprechend . . .	10,95 cbcm. Barytwasser,
Zum Neutralisiren verbraucht	10,18 » »

0,72 cbcm. Barytwasser,

entsprechend 0,8 mgr. Stickstoff = 1,4% des Gesamtstickstoffs.

Interessant ist die Erscheinung, dass im Versuch II trotz der 10 mal kleineren Harnstoffmenge fast dieselbe absolute Menge Stickstoff in der Flüssigkeit zurückgeblieben war. Dies liess vermuthen, dass der Stickstoff in einer Verbindung zurückbleibe, die nur sehr langsam unter der Einwirkung von Alkalien resp. alkalischen Erden Ammoniak entwickelt. Da die Destillationsdauer in den Versuchen I und II ungefähr dieselbe gewesen war, so waren auch die absoluten Mengen des entwickelten Ammoniaks nahezu gleich, und es war daher die Vermuthung nahe gelegt, dass im Versuche I, der zu kurzen Destillationsdauer wegen, nicht aller Stickstoff als Ammoniak entbunden sei. Um die Wahrheit dieser Vermuthung experimentell zu prüfen, wurde der Rückstand vom Destilliren im Versuche I noch einmal mit MgO destillirt und gab, wie erwartet wurde, einen wenn auch langsamen, so doch sehr lange andauernden Strom von Ammoniak. Quantitativ wurde die Gesamtmenge des in unoxydirter Form zurückbleibenden Stickstoffs nicht gemessen und obige 2 Versuche zeigen nur, dass 1. Stickstoff bei den oben angeführten Versuchsbedingungen zurückbleibt und dass 2. die Menge des in dieser Form zurückbleibenden Stickstoffs nicht weniger als ca. 1½% beträgt.

Ein anderer Theil des Stickstoffs wird zu Salpetersäure oxydirt und bleibt auf diese Weise in der Flüssigkeit. Fauconier¹⁾ war der Erste, der auf diese Fehlerquelle aufmerksam machte und eine Methode angab, um die kleine Menge des entstandenen salpetersauren Salzes von den übrigen Ver-

¹⁾ Fauconier (Fres. Zeitschr., 19, 508, und Bull. soc. chim., [2], III, 102), 1880.

bindungen zu isoliren. Sein Verfahren war folgendes: Er behandelte den Harnstoff in der Wärme mit Kaliumhypochlorit, concentrirte die Flüssigkeit durch Eindampfen und versetzte sie mit Schwefelsäure, um einen Theil des Kaliums als (relativ schwer lösliches) Sulfat herauszufällen, wobei er jedoch die Flüssigkeit nicht sauer werden liess. Darauf filtrirte er, dampfte das Filtrat ab und erhitzte den Rückstand bis zur lebhaften Rothgluth, um die Chlorate und Hypochlorite zu Chloriden, die eventuell vorhandenen Nitrate zu Nitriten zu reduciren. Dann extrahirte er die Schmelze mit concentrirtem Alcohol und erhielt Kaliumnitrit in Lösung, während Kaliumsulfat und Kaliumchlorid ungelöst im Rückstande blieben. Aus dem Kaliumnitrit, welches er nach Verdampfen der alcoholischen Lösung in fester Form erhielt, machte er die für die salpetrige Säure charakteristischen Reactionen. Um zu beweisen, dass bei der Oxydation des Harnstoffs sich nur Salpetersäure und keine salpetrige Säure bilde, extrahirte er das Salzgemisch noch vor dem Glühen mit Alcohol. Da das Kaliumnitrit in (wässrigem) Alcohol sehr leicht löslich ist, so müsste es bei dieser Behandlungsweise gelöst werden; er erhielt jedoch nach Verdampfen des Alcohols keinen festen Rückstand. Es hatte sich mithin nur Salpetersäure, und keine salpetrige Säure gebildet.

So scharfsinnig dies Verfahren, die Entstehung von Salpetersäure bei der Oxydation des Harnstoffs nachzuweisen, auch ist, so kann ihm, glaube ich, doch folgende eventuelle Fehlerquelle vorgeworfen werden: es wäre nicht unmöglich, dass die Salpetersäure erst beim Glühen von noch unzersetztem Harnstoff oder cyansaurem Salz¹⁾ mit so stark oxydirenden Substanzen wie Kaliumchlorat gebildet würde.

Um diesen Fehler zu vermeiden, habe ich versucht, auf nassem Wege die möglicherweise entstandene Salpetersäure zu isoliren. Ich schlug dabei folgenden Weg ein. Der Harnstoff wurde in der Wärme mit überschüssiger Brombarytlauge oxydirt, bis die Gasentwicklung aufhörte, und dann zur

¹⁾ Siehe Seite 500, Anmerkung 1.

Flüssigkeit Silbersulfatlösung im Ueberschuss hinzugefügt, wodurch Silberbromid, -Bromat, -Oxyd, Baryumsulfat und vielleicht etwas Baryumbromat niedergeschlagen wurden. (Das Silberhypobromit, welches sich dabei bilden könnte, ist sehr unbeständig und zerfällt rasch in Silberbromat und Bromid.) Die Lösung enthielt jetzt nur noch überschüssiges Silbersulfat und eventuell Silbernitrat. Um diese letzteren zu trennen, wurde Barythydratlösung hinzugefügt, wodurch Silberoxyd und Baryumsulfat niederfielen, und Baryumnitrat neben dem Ueberschuss des Baryumhydroxyds in Lösung blieb. Der Ueberschuss des Baryumhydroxyds wurde durch Kohlensäure gefällt und das Gemisch filtrirt. Das Filtrat konnte nur etwaiges Baryumnitrat enthalten.

Ca. 0,1 gr. Harnstoff wurden in oben angegebener Weise behandelt, wobei peinlich darauf geachtet wurde, dass alle Reagentien absolut salpeterfrei waren. Das letzte Filtrat ergab nach dem Verdampfen einen ziemlich beträchtlichen Rückstand von salpetersaurem Baryt, in dem die Salpetersäure durch die bekannten Reactionen — Brucin, Eisenvitriol, Phenolschwefelsäure, Indigo, Diphenylamin — nachgewiesen werden konnte. Die Menge der Salpetersäure wurde annähernd bestimmt, und es ergab sich, dass mindestens 3—4% des Stickstoffs zu Salpetersäure oxydirt waren.

Was das Vermeiden der beiden oben angeführten Fehlerquellen betrifft, so kennen wir gegen die erste kein Mittel, wohl aber gegen die zweite (die Bildung der Salpetersäure), und zwar Glycose¹⁾. Die Glycose scheint als leicht oxydirbarer Körper die Salpetersäure in statu nascenti zu reduciren und so eine Anhäufung derselben zu verhindern. Um dies nachzuweisen, behandelte ich, ganz wie oben, 0,4 gr. Harnstoff und 0,5 gr. Traubenzucker mit Brombarytlauge, Silbersulfat und Baryumhydroxyd. Es liess sich jedoch zum Schluss keine Salpetersäure nachweisen.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass obige zwei Versuche einen Beweis dafür liefern, wie wenig die

¹⁾ S. Fauconier, l. c.

Reaction, auf der die Knop-Hüfner'sche Harnstoffbestimmungsmethode beruht, theoretisch studirt ist. Das Knop-Hüfner'sche Verfahren hat deshalb für's Erste keine Bedeutung als wissenschaftlich genaue analytische Methode, denn eine solche setzt voraus, dass der Verlauf der Reaction, auf der sie beruht, die Producte und Educte, die Rollen, welche Concentration, Zeit, Temperatur und mitgelöste Stoffe spielen, quantitativ genau bekannt sind. Dies aber trifft bei dem oben genannten Verfahren nicht zu.

Dorpat, den 10./22. März 1889.