

## Ueber Schwefelbestimmung im Harn.

Von

**P. Mohr.**

(Aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)  
(Der Redaction zugegangen am 13. April 1895.)

Wie bekannt, kommt der im Harn enthaltene Schwefel nicht allein als schwefelsaures Salz vor, sondern auch in verschiedenen anderen Formen.

E. Baumann wies das Vorkommen als ätherschwefelsaures Salz nach, Schmiedeberg constatirte unterschwefeligsaurer Salze, Salkowski Taurocarbaminsäure, Hoehne Taurocholsäure, Gscheidlen und Munk Schwefelcyankalium, sowie Taurin und Cystin.

Aus diesem Grunde lässt sich durch Fällen mit Chlorbaryum bei Gegenwart von Salzsäure der Gesamtschwefelgehalt nicht bestimmen. In den weitaus meisten Fällen bedient man sich daher der Methode von Liebig, nach der man den Harn mit Kalihydrat und Salpeter in Silberschalen schmilzt. Diese Methode bringt, abgesehen von einem grossen Zeitaufwand, verschiedene Schwierigkeiten mit sich. Zunächst ist es schwer, ein absolut schwefelsäurefreies Kalihydrat zu erhalten, wenn man dasselbe nicht aus metallischem Kalium darstellen will, weiter ist das nachfolgende Abdampfen der gelösten Schmelze zur Trockene mit überschüssiger Salzsäure behufs vollständiger Entfernung der Salpetersäure ziemlich langwierig, ferner geht sehr häufig bei dem Schmelzprocess etwas Silber von der Silberschale in Lösung, das als Chlorsilber zusammen mit dem schwefelsauren Baryum auf das Filter gelangt. Um dieses von dem schwefelsauren Baryum

zu trennen, muss man es durch Zusatz von Ammoniak auf dem Filter lösen, wobei man leicht dadurch einen Verlust erleiden kann, dass schwefelsaures Baryum durch's Filter geht, welches sich dann nicht gut wieder abfiltriren lässt. Ausserdem werden beim Fällen der Schwefelsäure, in der an Chloralkalien sehr reichen Lösung, immer kleine Mengen von Chloralkalien mitgerissen, die durch einfaches Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser sich nicht entfernen lassen und erst durch Digeriren des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure beseitigt werden können<sup>1)</sup>. Hierbei kann aber auch ein Fehler dadurch entstehen, dass schwefelsaures Baryum beim längeren Digeriren mit Salzsäure in Lösung geht. Einfacher und mit weniger Uebelständen behaftet ist die Methode von Carius, nach der man die schwefelhaltige Substanz mit reiner, rauchender Salpetersäure in Glasröhren einschliesst und im Bombenofen auf 200–250° C. erhitzt. Diese Methode ist aber nicht bei allen Substanzen anzuwenden. Sie wird fehlerhaft bei der Oxydation von Substanzen, die Glas angreifen, wie z. B. der Harn, hauptsächlich der von Pflanzenfressern, welcher nicht nur im ursprünglichen alkalischen Zustande, sondern auch nach dem Versetzen mit Salpetersäure beim Erhitzen die betreffenden Röhren sehr stark angreift. Auch werden die Glasröhren, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, beim blossen Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nicht unbedeutend angegriffen, und es entsteht dadurch eine weitere Fehlerquelle. Ich habe nun, um mich zu überzeugen, wie gross der entstandene Fehler sein kann, in drei Glasröhren je 10 cbcm. destillirtes Wasser und 10 cbcm. reine rauchende Salpetersäure eingeschlossen und auf 200° C. erhitzt. Mit dem Röhreninhalt verfuhr ich nachher genau wie bei einer Schwefelsäurebestimmung, indem ich die Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampfte, wobei ein Rückstand verblieb. Dieser wurde mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt und darauf mit Chlor-

<sup>1)</sup> B. Schulze: Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit grosser Mengen von Chloralkalien. Landwirthschaftl. Versuchsstation, Bd. 28, S. 161.

baryum heiss gefällt. Nach einigem Stehen entstand ein Niederschlag, der abfiltrirt und gegläht wurde. Derselbe hatte ein Gewicht von 0,0014 gr., also 0,00046 gr. für jede Röhre. Wenn nun Salpetersäure allein diesen Fehler veranlasst, so ist wohl anzunehmen, dass derselbe bei Gegenwart von Harn noch grösser wird. In neuerer Zeit hat H. Schulz<sup>1)</sup> einen Apparat construirt, in dem er den Harn mit reiner, rauchender Salpetersäure erhitzt und die entstandene Schwefelsäure überdestillirt. Um jeden Verlust auszuschliessen, leitet er die beim Zusammenkommen von Salpetersäure und Harn frei werdenden Gase in eine Vorlage, in der sich Wasser befindet.

Um den Schwierigkeiten, die die Liebig'sche und die Carius'sche Methode im Gefolge haben, auszuweichen, versuchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Weiske den Gesamtschwefel im Harn auf einfachere Weise zu bestimmen.

Zu diesem Ende dampfte ich je 10 cbcm. Harn in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein und versetzte den auf diese Weise concentrirten Harn mit 10—15 cbcm. reiner rauchender Salpetersäure, die ich in der Kälte einige Stunden einwirken liess. Die Einwirkung der Salpetersäure ist, wie leicht erklärlich, eine ziemlich heftige, und man thut gut, um ein Verspritzen des Reactionsproductes zu vermeiden, einen Glastrichter über dasselbe zu stülpen. Nach dem Stehenlassen in der Kälte erhitzte ich einige Zeit auf dem Wasserbade mit übergestülptem Trichter, den ich erst später entfernte, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen. Der Rückstand wird nun zur Abscheidung der Kieselsäure mehrere Male mit concentrirter Salzsäure eingedampft und diese abfiltrirt. Im Filtrat bestimmte ich nun die Schwefelsäure auf die übliche Weise. Beim Pflanzenfresserharn bilden sich beim Behandeln mit Salpetersäure Nitroproducte, die beim Abfiltriren der Kieselsäure als ölige Tropfen mit durch's Filter gehen. Sie stören aber die nachherige Fällung mit Chlorbaryum nicht, da sie beim Erwärmen der Flüssigkeit fast gänzlich gelöst

<sup>1)</sup> Arch. Physiol. 1894, 57, 57.

werden und beim Einäschern des Filters verbrennen. Das schwefelsaure Baryum muss dann natürlich nochmals mit conc. Schwefelsäure abgeglüht werden.

In folgender Tabelle theile ich die Resultate mit, die erhalten wurden bei Anwendung der drei Methoden. Es wurden immer 10 cbcm. Harn verwendet.

- A. 10 cbcm. Harn in der Kälte mit 15 cbcm. reiner rauchender Salpetersäure behandelt,  
 B. 10 cbcm. Harn mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen,  
 C. 10 cbcm. Harn mit reiner, rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° C. erhitzt, ergaben:

Hammelharn.

I. A.

0,21948 <sup>1)</sup> gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,03006876 gr. S	=	0,30 % S	} 0,30 %.
0,21968 » »	=	0,03009616 » »	=	0,30 » »	
0,22108 » »	=	0,03028796 » »	=	0,30 » »	
0,22078 » »	=	0,03024686 » »	=	0,30 » »	

B.

0,22708 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,03110996 gr. S	=	0,31 % S	} 0,31 %.
0,22428 » »	=	0,03072636 » »	=	0,31 » »	
0,22358 » »	=	0,03063046 » »	=	0,31 » »	

II. A.

0,13078 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,01791686 gr. S	=	0,18 % S	} 0,18 %.
0,13368 » »	=	0,01831416 » »	=	0,18 » »	
0,13218 » »	=	0,01810866 » »	=	0,18 » »	
0,13188 » »	=	0,01806756 » »	=	0,18 » »	

B.

0,13918 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,01906766 gr. S	=	0,19 % S	} 0,19 %.
0,13378 » »	=	0,01832786 » »	=	0,18 » »	
0,13716 » »	=	0,01879092 » »	=	0,19 » »	

III. A.

0,12558 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,01720446 gr. S	=	0,17 % S	} 0,17 %.
0,12698 » »	=	0,01739626 » »	=	0,17 » »	

<sup>1)</sup> Die fünfstellige Zahl ist entstanden durch jedesmaligen Abzug von 0,00022 gr. Filterasche von der direct durch Wägung gefundenen Menge von schwefelsaurem Baryum.

## C.

0,12998 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,01780726 gr. S	=	0,18 % S	} 0,18 %
0,13158 » »	=	0,01802646 » »	=	0,18 » »	

## IV. A.

0,06438 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00882006 gr. S	=	0,09 % S	} 0,09 %
0,06438 » »	=	0,00882006 » »	=	0,09 » »	

## C.

0,07228 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00990236 gr. S	=	0,10 % S	} 0,095 %
0,06888 » »	=	0,00943656 » »	=	0,09 » »	

## V. A.

0,05428 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00743636 gr. S	=	0,07 % S	} 0,075 %
0,05578 » »	=	0,00764186 » »	=	0,08 » »	

## C.

0,05788 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00792956 gr. S	=	0,08 % S.
--------------------------------	---	------------------	---	-----------

## Menschenharn.

## I. A.

0,03978 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00544986 gr. S	=	0,05 % S	} 0,05 %
0,03978 » »	=	0,00544986 » »	=	0,05 » »	
0,03988 » »	=	0,00546356 » »	=	0,05 » »	
0,04028 » »	=	0,00551836 » »	=	0,06 » »	

## B.

0,04646 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00636502 gr. S	=	0,06 % S	} 0,065 %
0,04816 » »	=	0,00659792 » »	=	0,07 » »	
0,04796 » »	=	0,00657052 » »	=	0,07 » »	
0,04686 » »	=	0,00641982 » »	=	0,06 » »	

## C.

0,04648 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00636776 gr. S	=	0,06 % S	} 0,06 %
0,04698 » »	=	0,00643626 » »	=	0,06 » »	
0,04528 » »	=	0,00620336 » »	=	0,06 » »	
0,04748 » »	=	0,00650476 » »	=	0,07 » »	

## II. A.

0,05598 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00766926 gr. S	=	0,08 % S	} 0,08 %
0,05498 » »	=	0,00753226 » »	=	0,08 » »	
0,05338 » »	=	0,00731306 » »	=	0,07 » »	
0,05568 » »	=	0,00762816 » »	=	0,08 » »	

## C.

0,06148 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00842276 gr. S	=	0,08 % S	} 0,08 %
0,06118 » »	=	0,00838166 » »	=	0,08 » »	
0,06098 » »	=	0,00835426 » »	=	0,08 » »	
0,06098 » »	=	0,00835426 » »	=	0,08 » »	

## III. A.

0,03708 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00507996 gr. S	=	0,05 % S	} 0,05 %	
0,03848 »	»	=	0,00527176 »	=		0,05 »
0,03668 »	»	=	0,00502516 »	=		0,05 »
0,03838 »	»	=	0,00525806 »	=		0,05 »

## B.

0,04576 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00626912 gr. S	=	0,06 % S	} 0,06 %	
0,04526 »	»	=	0,00620062 »	=		0,06 »
0,04586 »	»	=	0,00628282 »	=		0,06 »
0,04656 »	»	=	0,00637872 »	=		0,06 »

## C.

0,04548 gr. Ba SO <sub>4</sub>	=	0,00623076 gr. S	=	0,06 % S	} 0,06 %	
0,04618 »	»	=	0,00632666 »	=		0,06 »
0,04738 »	»	=	0,00649106 »	=		0,06 »
0,04548 »	»	=	0,00623076 »	=		0,06 »

Wie aus den gefundenen Zahlen zu ersehen ist, geben die Liebig'sche (B) und die Carius'sche Methode (C) dieselben aber immer etwas höhere Resultate als die von mir angewendete, nur beim Menschenharn (II) lieferten A und C dieselben Durchschnittszahlen.

Da nun aber, wie bereits Anfangs hervorgehoben wurde, bei der Liebig'schen und bei der Carius'schen Methode infolge der erwähnten Fehlerquellen leicht etwas zu hohe Resultate erhalten werden, so dürfte vielleicht die Annahme nicht ungerechtfertigt sein, dass das geringe Plus dieser beiden Methoden auf kleine Beimengungen zurückzuführen ist, und dass die nach Methode A gewonnenen Zahlen als die richtigeren anzusehen sind.