

Ueber die Harnstoffbestimmung im Harn.

Von

S. Salaskin und J. Zaleski.

Mit einer Abbildung.

Aus dem Laboratorium des Prof. M. Nencki in Petersburg.

(Der Redaction zugegangen am 25. Juni 1899.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Harns von Büffeln benutzten wir zur Harnstoffbestimmung die Methode von K. Mörner und J. Sjöqvist¹⁾. Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate gaben überaus hohe Zahlen, und die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes der filtrirten alkoholisch-ätherischen Lösung zeigte darin die Anwesenheit von Hippursäure. Wir haben daher das Verfahren von Mörner und Sjöqvist derart abgeändert, dass der nach dem Abdampfen von Aetheralkohol erhaltene Rückstand in zugeschmolzenen Glasröhren, um Harnstoff zu zerlegen, erhitzt, das dabei gebildete Ammoniak abdestillirt und aus dem gefundenen Ammoniak der Harnstoff berechnet wurde.

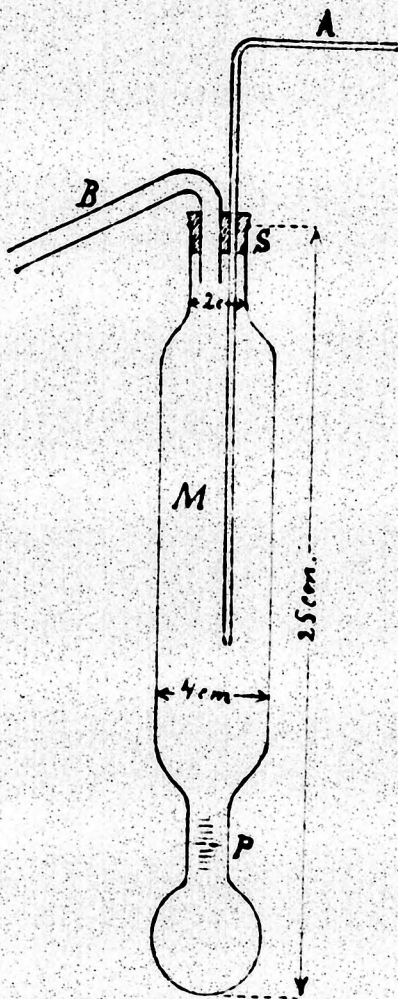
Unser Verfahren ist folgendes: 5 cem. Harn werden in einer Flasche mit engem Hals und eingeschliffenem Stöpsel mit 5 cem. Barytmischung versetzt. Die Barytmischung ist eine gesättigte Chlorbaryumlösung mit 5% Baryumhydrat. Der Mischung werden 75 cem. eines Gemisches von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol von 90% zugesetzt. Die Flasche wird

¹⁾ K. A. H. Mörner und J. Sjöqvist. Skandin. Arch. 2. 440.

E. Bödtker, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XVII, S. 146.

G. Töpfer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1897.

bis zum folgenden Tag verschlossen aufbewahrt. Dann wird die Flüssigkeit, unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe, in das unten kugelförmige Gefäß M (siehe nebenstehende Figur) filtrirt und der Niederschlag mit Aetheralkohol gewaschen. Dasselbe Gefäß wird auch zum Abdestilliren von Aetheralkohol und zum nachfolgenden Vertreiben des Ammoniaks unter vermindertem Druck verwendet: es soll also dickwandig genug sein, um den Atmosphärendruck auszuhalten. Die untere Kugel des Gefäßes M fasst 25 cem., sein Hals, von 8 mm. Durchmesser,



ist seiner Länge nach von 24 bis 26 cem. in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt. Auf der Figur sind alle Dimensionen des Gefäßes M gezeigt: sein Volumen entspricht ungefähr 150 cem.

Um das heftige Stossen bei der Destillation zu vermeiden, leitet man durch das Rohr A, welches am Ende verjüngt ist, einen schwachen Luftstrom. Dieses Rohr kann man im Kautschukpfropfen s so heben oder senken, dass sein unteres Ende 1 bis 2 cem. von der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefässe M sich befindet. Die durchgeleitete Luft soll ganz trocken und warm sein. Deswegen passirt sie zuerst einige mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, dann ein leeres Reservoir, welches auf 80 bis 90°

erwärmt ist. Alle Waschflaschen, Reservoir und Rohr A sind mittelst dickwandiger Kautschukröhren mit einander verbunden. Ein Glashahn oder ein Kautschukschlauch mit Bunsen'scher Klemme dienen zur Regulirung des Luftstromes.

Das Gefäß M steht während der Destillation in einem höchstens auf 40° erwärmten Wasserbade. Das weitere Rohr B, von 6 mm. Durchmesser, ist mit einem Kühler, um die Dämpfe

möglichst zu condensiren, verbunden: dann folgt eine Vorlage, welche das Destillat aufnimmt: sie ist direkt mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Mit einem und demselben Kühler und derselben Vorlage können 4 Gefässe von der Form M verbunden, d. h. es können 4 verschiedene Bestimmungen auf einmal ausgeführt werden: auch das Heissreservoir und die Waschflaschen dienen gemeinschaftlich für alle 4 Bestimmungen. Bei einem Drucke von 50–30 mm. kann die Flüssigkeit im Gefässe M auf ein kleines Volumen von 10 ccm. in 6–8 Stunden eingengt werden.

Dann setzt man 0,2–0,3 g gebrannter Magnesia hinzu, spült sorgfältig die Wände des Gefässes M mit Wasser ab, und unter demselben Luftdrucke und im Luftströme wird das Ammoniak abdestillirt. Nach 4–6 Stunden, wenn die Flüssigkeit von Neuem auf ein Volumen von ungefähr 10 ccm. gebracht ist, werden 4 ccm. Salzsäure von 1,124 Dichte hinzugesetzt. Mit dieser saueren Flüssigkeit werden die Wände abgespült, wobei das Gefäss M horizontal gedreht wird, was wegen seiner Form leicht, ohne etwas von der Flüssigkeit zu verlieren, auszuführen ist. Hernach wird das Gefäss M senkrecht gestellt, seine Wände mit so viel destillirtem Wasser, um die ganze Kugel beinahe bis zum unteren Striche des Halses zu füllen, nachgespült und ein paar Stunden am kühlen Orte stehen gelassen. Die Flüssigkeit benetzt dann ganz gleichmässig die Kugel und keine Tropfen bleiben an der Wand haften. Nöthigenfalls werden aus einer Pipette noch ein paar Tropfen Wasser hinzugesetzt und der Stand der Flüssigkeitsoberfläche auf der Skala des Halses notirt. Die Flüssigkeit wird im Gefässe umgeschüttelt, daraus mittelst einer Pipette 10, 15 oder 20 ccm. entnommen und in einer Einschmelzröhre 3 Stunden lang auf 130–140° erhitzt.

Bei unseren Bestimmungen nahmen wir immer 10 ccm. der Flüssigkeit, weil es für uns wichtig war, Parallelversuche auszuführen. In anderem Falle ist es empfehlenswerth, mehr zu nehmen, weil, je geringer die angewendete Menge der Flüssigkeit ist, mit um so grösseren Coëfficienten der Beobachtungsfehler multiplicirt wird.

Nach dem Erkalten öffnet man das Glasrohr, bringt die Flüssigkeit in einen Destillirkolben, spült das Rohr mit Wasser nach, macht mit 2 g Magnesiumoxyd alkalisch und destilliert das gebildete Ammoniak in ein abgemessenes Volumen $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure ab. Die freie Säure wird mit $\frac{1}{20}$ Normal-Kalilauge zurücktitriert. Als Indicator gebrauchten wir eine Mischung von Lackmoid und Malachitgrün — sie wird durch Auflösen von 10 g Lackmoid in 150 ccm. Alkohol bereitet; die Lösung wird filtrirt und mit 10 bis 15 ccm. einer Lösung von 1 g Malachitgrün in 50 ccm. Alkohol vermischt. Wir finden diese Combination viel empfindlicher, als die von Förster vorgeschlagene.¹⁾

Zum Abtreiben des Ammoniaks wurde Magnesiumoxyd aus folgenden Gründen gewählt: 1. es treibt aus der Lösung beim Kochen alles Ammoniak aus, 2. es zerlegt Harnstoff nicht mehr als kochendes destillirtes Wasser und 3) es vermindert das Stossen bei der Destillation. Folgende Versuche bestätigen das Gesagte.

Es wurde eine Lösung von chemisch-reinem Harnstoff dargestellt, welche in 10 ccm. 84,96 mg Harnstoff enthielt. 10 ccm. von dieser Lösung wurden mit 100 ccm. 25%iger Natronlauge und 200 ccm. Wasser auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt. Die Menge des zerlegten Harnstoffes betrug 16,6 mg, d. h. 19,5% der gewonnenen Quantität. Parallele Versuche mit anderen Substanzen gaben folgende Zahlen:

mit 25 g Ba(OH) ₂	—	10,89 mg	$\frac{+}{U}$	=	12,8%
20 MgO	—	3,42	$\frac{+}{U}$	=	4,0%
2 MgO	—	2,02	$\frac{+}{U}$	=	2,4%
Wasser	—	2,17	$\frac{+}{U}$	=	2,5%

Aus einer Lösung von Ammoniumsulfat, welche bei der Destillation mit Natronlauge in zwei parallelen Versuchen die Zahlen 11,19 und 11,23 mg N in 10 ccm. der Lösung gab, wurden folgende Resultate erhalten:

Destillation mit 2 g MgO	—	11,19 mg N
1 MgO	—	11,19 > N.

¹⁾ Landw. Versuchsst. Bd. XXXVIII.

Genau dieselben Zahlen fanden wir bei der Destillation von 10 ccm. dieser Lösung mit 2 g MgO im Vacuum: das Sieden wurde 3 Stunden unterhalten, wobei man die Temperatur auf 35° steigen liess. Deswegen haben wir auch das Magnesiumoxyd für Ammoniakbestimmung im Harn nach der von Prof. M. Nencki gemeinschaftlich mit einem von uns¹⁾ vorgeschlagenen Methode angewandt. Die Parallelbestimmungen im Büffelharn gaben identische Resultate mit MgO, wie mit Ca(OH)_2 . Ein dreistündiges Kochen im Vacuum bei 29° bis höchstens 35° genügt zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks. Wir haben dies auf diese Weise ermittelt, dass das entweichende Ammoniak in einzelnen Portionen aufgefangen wurde. 30 ccm. von unserer Ammoniumsulfatlösung wurden mit 3 g MgO im Vacuum destillirt. Nach der Evacuierung bei 18° wurden 0,34 mg N = 1,0% der ganzen Menge gefunden. Bei 29°, wobei die Flüssigkeit zu sieden begann — 13,22 mg N = 39,3%. Jede Stunde wird nun das entweichende Ammoniak bestimmt:

nach 1 Stunde bei 31,5°	—	15,66 mg N	=	46,6%
» 1 » » 32°	—	3,15	N	= 9,4
» 1 « » 32°	—	1,10	N	= 3,3

In Summa 33,47 mg N anstatt der genommenen 33,63 mg. Eine detaillirte Beschreibung des analogen Versuches in der citirten Arbeit s. S. 390).

Die ersten Harnstoffbestimmungen nach der oben beschriebenen Methode wurden mit reinen Harnstofflösungen ausgeführt. Die $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure, welche wir bei unseren Versuchen benutzten, enthielt im Liter 4,000 g SO_3 ; 10 ccm. davon entsprachen 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ Normal-Kalilauge. Es entsprach 1 ccm. der Kalilauge: 1,995 mg SO_3 respective 0,8478 mg NH_3 — 0,6982 mg N — 1,496 mg U^+ . Die Harnstofflösung enthielt, wie erwähnt, 84,96 mg U^+ in 10 ccm.

5 ccm. von dieser Lösung wurden nach Mörner und Sjöqvist mit Baryummischung versetzt und dann mit Schwefel-

¹⁾ Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Bd. XXXVI. S. 385.

säure verbrannt. In die Vorlage wurden 15 cem. $\frac{1}{10}$ SO_3 gebracht.

$$\begin{array}{r}
 \text{Vorlage 15 cem. } \frac{1}{10} \text{ SO}_3 \text{ — 30,08 cem. } \frac{1}{20} \text{ KOH} \\
 \text{Bei der Titration — 1,8 — verbraucht} \\
 \hline
 28,28 = 42,31 \text{ mg U} \\
 \hline
 84,62 \text{ „ U in 10 cem.}
 \end{array}$$

Um das starke Stossen beim Verbrennen mit Schwefelsäure zu vermeiden, ist es nothwendig, bei diesen Bestimmungen 10 g Kaliumsulfat der Flüssigkeit zuzusetzen.

Dieselbe Harnstofflösung wurde nach unserer Methode bestimmt.

Genommen 5 cem., angesäuert mit 1 cem. concentrirter H_2SO_4 ¹⁾: nach dem Abdampfen die Flüssigkeit auf 25,0 cem. gebracht: davon 10 cem. genommen, im Rohre erhitzt, dann destillirt.

$$\begin{array}{r}
 \text{Vorlage 15 cem. } \frac{1}{10} \text{ SO}_3 \text{ — 30,08 cem. } \frac{1}{20} \text{ KOH} \\
 \text{Titration 18,8} \\
 \hline
 11,28 = 16,88 \text{ mg U} \\
 \hline
 84,40 \text{ „ U in 10 cem.}
 \end{array}$$

Paralleler Versuch. 5 cem. der Lösung, wie oben mit H_2SO_4 angesäuert. Auf 25,8 cem. gebracht. Davon 10 cem. überdestillirt.

$$\begin{array}{r}
 \text{Vorlage 15 cem. } \frac{1}{10} \text{ SO}_3 \text{ — 30,08 cem. } \frac{1}{20} \text{ KOH} \\
 \text{Titration 19,15} \\
 \hline
 10,93 = 16,35 \text{ mg U} \\
 \hline
 84,37 \text{ mg U in 10 cem.}
 \end{array}$$

Die Abweichungen der einzelnen Analysen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen.

Um uns zu überzeugen, dass der Harnstoff beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in einer saueren Lösung vollständig

¹⁾ Wir haben in den meisten Fällen den nach Abdampfen des Alkohol-Aethers erhaltenen Rückstand, um darin den Harnstoff zu zersetzen, mit 4 cem. Salzsäure vom sp. Gew. 1,124 auf 130—140° erhitzt. In 4 Fällen haben wir statt der 4 cem. HCl 1 cem. conc. H_2SO_4 angewendet. Die Resultate fallen auch damit richtig aus. Dabei entsteht jedoch eine Trübung von schwefelsaurem Baryum und es ist zweckmässiger, lieber HCl anzuwenden.

zersetzt wird, wurden 10 ccm. von der obigen Lösung mit 0,5 ccm. Salzsäure (1,124) im Rohre drei Stunden auf 130 bis 140° erhitzt, dann mit 2 g MgO destillirt.

Vorlage 30 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 60,15 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 3,35

$$56,8 = 84,98 \text{ mg } \overset{+}{\text{U}} \text{ in } 10 \text{ ccm.}$$

Wir lassen jetzt Harnstoffbestimmungen in Harnen von verschiedenen Thierspecies folgen.

Hundeharn.

I. Portion. Gesamtstickstoff wurde nicht bestimmt. Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjöqvist. 5 ccm. Harn genommen.

Vorlage 130 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 260,65 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 24,8

$$235,85 = 164,7 \text{ mg N}$$

$$3,294 \text{ g N Proc.}$$

Harnstoffstickstoff nach unserer Methode. 5 ccm. Harn. Angesäuert mit 1 ccm. conc. H₂SO₄. Gebracht auf 25,0 ccm. Davon 10 ccm. in zugeschmolzenem Rohr erhitzt und hernach destillirt.

Vorlage 60 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 120,30 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 29,15

$$91,15 = 63,63 \text{ mg N}$$

$$3,182 \text{ g N Proc.}$$

Der nach der Destillation erhaltene Rest wurde mit 20 ccm. conc. H₂SO₄ und 10 g K₂SO₄ verbrannt und mit überschüssiger Natronlauge destillirt. Der auf diese Weise gefundene Stickstoff gehört den Substanzen, welche durch Alkohol-Aether extrahirbar, aber nicht auf Harnstoff zu beziehen sind.

Vorlage 25 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 50,13 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 45,2

$$4,93 = 3,44 \text{ mg N}$$

$$0,172 \text{ g N Proc.}$$

Summa: 3,182 + 0,172 = 3,354 ist mit dem Resultate, welches nach der Methode von Mörner-Sjöqvist erhalten ist, zu vergleichen.

Paralleler Versuch nach neuerer Methode. 5 ccm. Harn.

Angesäuert mit 1 ccm. H_2SO_4 . Gebracht auf 25.9 ccm. Davon 10 ccm. genommen.

Vorlage 60 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 120.30 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 33.15

$$87.15 = 60.84 \text{ mg N}$$

$$3.152 \text{ g N Proc.}$$

Der Rest wurde, wie früher, mit H_2SO_4 verbrannt und mit $NaOH$ destilliert.

Vorlage 25 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 50.13 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 45.35

$$4.78 = 3.34 \text{ mg N}$$

$$0.173 \text{ g N Proc.}$$

$$\text{Summa: } 3.152 + 0.173 = 3.325$$

Hundeharn.

II. Portion. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. 5 ccm. Harn.

Vorlage 75 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 150.38 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 43.65

$$106.73 = 74.52 \text{ mg N}$$

$$1.490 \text{ g N Proc.}$$

Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjöqvist. 5 ccm. Harn.

Vorlage 50 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 100.25 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 1.4

$$98.85 = 69.02 \text{ mg N}$$

$$1.380 \text{ g N Proc.} = 92.6\%$$

des Gesamtstickstoffes.

Harnstoffstickstoff nach unserer Methode. 5 ccm. Harn. gebracht auf 25.3 ccm., davon zwei Portionen zu 10 ccm. genommen.

a. Vorlage 30 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 60.15 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 22.75

$$37.40 = 26.11 \text{ mg N}$$

$$1.321 \text{ g N Proc.} = 88.7\%$$

Der Rest wurde mit H_2SO_4 verbrannt und mit $NaOH$ überdestilliert.

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10} SO_3$ — 20.05 ccm. $\frac{1}{20} KOH$

Titration 18.00

$$2.05 = 1.43 \text{ mg N}$$

$$0.072 \text{ g N Proc.}$$

Summa: $1,321 + 0,072 = 1,393$.

b) Vorlage 30 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 60,15 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 23,6

$36,55 = 25,52 \text{ mg N}$

$1,291 \text{ g N Proc.} = 86,6\%$

Menschenharn.

I. Portion. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. 5 ccm. Harn.

Vorlage 50 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 100,25 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 39,00

$61,25 = 42,78 \text{ mg N}$

$0,856 \text{ g N Proc.}$

Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjöqvist. 5 ccm. Harn.

Vorlage 30 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 60,15 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 4,05

$56,10 = 39,17 \text{ mg N}$

$0,783 \text{ gr. N Proc.} = 91,5\%$

Harnstoffstickstoff nach unserer Methode. 5 ccm. Harn, gebracht auf 25,1 ccm., davon genommen zwei Portionen zu 10 ccm.

a) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 10,35

$19,73 = 13,78 \text{ mg N}$

$0,692 \text{ g N Proc.} = 80,8\%$

Der Rest verbrannt und noch einmal destillirt.

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 18,35

$1,70 = 1,19 \text{ mg N}$

$0,060 \text{ g N Proc.}$

Summa: $0,692 + 0,060 = 0,752$.

b) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 10,25

$19,83 = 13,85 \text{ mg N}$

$0,695 \text{ g N Proc.} = 81,2\%$

II. Portion. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. 5 ccm. Harn.

Vorlage 50 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 100,25 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 18,65

$81,60 = 56,98 \text{ mg N}$

$1,140 \text{ g N Proc.}$

Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjöqvist. 5 ccm. Harn.

Vorlage 50 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 100,25 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 26,6

$$73,65 = 51,42 \text{ mg N}$$

$$1,028 \text{ g N Proc.} = 90,2\%$$

Harnstoffstickstoff nach unserer Methode. 5 ccm. Harn.
gebracht auf 25,0 ccm., davon 10 ccm. genommen.

Vorlage 20 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 40,1 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 12,5

$$27,6 = 19,27 \text{ mg N}$$

$$0,964 \text{ g N Proc.} = 84,7\%$$

Büffelharn.

I. Portion. Gesamtstickstoff wurde nicht bestimmt.
Harnstoffstickstoff. 5 ccm. Harn, bearbeitet nach unserer Methode.
Die Lösung gebracht auf 25,0 ccm. Davon genommen zwei
Portionen zu 10 ccm. Eine verbrannt mit H_2SO_4 nach Mörner-
Sjöqvist. Andere im Rohre erhitzt.

a) mit H_2SO_4 verbrannt.

Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 6,8

$$23,28 = 16,26 \text{ mg N}$$

$$0,813 \text{ g N Proc.}$$

b) im Rohre erhitzt.

Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 16,15

$$13,93 = 9,73 \text{ mg N}$$

$$0,486 \text{ g N Proc.}$$

II. Portion. Büffelharn.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. 5 ccm. Harn.

Vorlage 50 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 100,25 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 49,6

$$50,65 = 35,37 \text{ mg N}$$

$$0,707 \text{ g N Proc.}$$

Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjöqvist. 5 ccm. Harn.

Vorlage 25 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 50,13 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 5,4

$$44,73 = 31,23 \text{ mg N}$$

$$0,625 \text{ g N Proc.} = 88,4\%$$

Harnstoffstickstoff nach neuer Methode. 5 ccm. Harn, gebracht auf 25,5 ccm. Davon wurden zwei Portionen zu 10 ccm. genommen.

a) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 18,95

$$11,13 = 7,77 \text{ mg N}$$

$$0,396 \text{ g N Proc.} = 56,0\%$$

b) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 18,7

$$11,38 = 7,95 \text{ mg N}$$

$$0,405 \text{ g N Proc.} = 57,3\%$$

Der Rest wurde verbrannt und noch einmal destillirt.

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 14,1

$$5,95 = 4,16 \text{ mg N}$$

$$0,212 \text{ g N Proc.}$$

$$\text{Summe: } 0,405 + 0,212 = 0,617.$$

Parallele Bestimmung in demselben Harn nach unserer Methode. 5 ccm. Harn gebracht auf 25,0 ccm., davon 10 ccm. genommen.

Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 18,85

$$11,23 = 7,84 \text{ mg N}$$

$$0,392 \text{ g N Proc.} = 55,5\%$$

Analyse des Restes.

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 13,4

$$6,65 = 4,64 \text{ mg N}$$

$$0,232 \text{ g N Proc.}$$

$$\text{Summa: } 0,392 + 0,232 = 0,624.$$

Die so grossen Differenzen in den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten veranlassten uns, den Harnstoff im Büffelharne auch nach Schöndorff zu bestimmen.

III. Portion. Büffelharn.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. Zwei parallele Versuche gaben die Zahlen 0,499 und 0,495 g N Proc., im Mittel 0,497 g N Proc.

Harnstoffstickstoff nach Mörner-Sjögvist in 5 cem. Harn.

Vorlage 20 cem. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 40.10 cem. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 10.8

$$29.3 = 20.46 \text{ mg N}$$

$$0.409 \text{ g N Proc.} = 82.3\%$$

Harnstoffstickstoff nach unserer Methode. 5 cem. Harn. auf 25.0 cem. gebracht, davon zwei Portionen zu 10 cem. genommen.

a) Vorlage 10 cem. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20.05 cem. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 14.65

$$5.40 = 3.77 \text{ mg N}$$

$$0.189 \text{ g N Proc.}$$

b) Vorlage 10 cem. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20.05 cem. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 14.6

$$5.45 = 3.81 \text{ mg N}$$

$$0.190 \text{ g N Proc.}$$

Im Mittel: 0.189 g N Proc. = 38.1% des Gesamtstickstoffs.

Harnstoffstickstoff nach Schöndorff. 50 cem. Harnes wurden mit 450 cem. Phosphorwolframsäure-Salzsäuremischung versetzt. Nach dem Verreiben mit Ca(OH)_2 wird die Flüssigkeit filtriert (Filtrat II)¹⁾ und abgemessene Menge mit krystallisirter Phosphorsäure auf 150° erhitzt.

a) 50 cem. des Filtrates II — 5 cem. Harn.

Vorlage 15 cem. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30.08 cem. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 15.05

$$15.03 = 10.49 \text{ mg N}$$

$$0.210 \text{ g N Proc.}$$

b) 50 cem. des Filtrates II — 5 cem. Harn.

Vorlage 15 cem. $\frac{1}{10}$ SO_4 — 30.08 cem. $\frac{1}{20}$ KOH

Titration 14.95

$$15.13 = 10.56 \text{ mg N}$$

$$0.211 \text{ g N Proc.}$$

Im Filtrate II wird auch präformirtes Ammoniak nach der Methode von Nencki und Zaleski bestimmt. In 100 cem. des Filtrates = 10 cem. des Harnes gefunden 0,27¹⁾ mg N, resp. 0,003 g N Proc.

Also im Mittel für Harnstoffstickstoff ist die Zahl 0.208 g

1) R. Schöndorff, Pflüger's Archiv, Bd. LXII.

X Proc. anzunehmen. Das bildet 41,9% des Gesamtstickstoffes.

Mit dem Filtrate II haben wir zwei Parallelbestimmungen durch Erhitzen mit 2 ccm. HCl in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° ausgeführt. Zu jeder Probe wurden 15 ccm. des Filtrates genommen. Eine wird mit NaOH, die andere mit MgO destillirt. Die erste gab folgendes Resultat:

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 15,3
 4,75 = 3,32 mg N
 0,221 g N Proc.

Die zweite Destillation mit MgO:

Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 15,6
 4,45 = 3,11 mg N
 0,207 g N Proc.

Im Mittel 0,214 g N Proc., nach Abzug des präformirten Ammoniaks: 0,211 g N Proc. = 42,5% des Gesamtstickstoffes.

25 ccm. des Filtrates II wurden nach Kjeldahl mit H₂SO₄ verbraunt, um den Gesamtstickstoff der Substanzen, welche durch Phosphorwolframsäure-Salzsäuremischung aus dem Büffelharn nicht fällbar sind, zu ermitteln.

Bei der Titration gefunden 10,72 mg N, was 0,429 g N Proc. und 86,3% des Gesamtstickstoffes entspricht.

Dieser Harn wird direkt mit HCl im zugeschmolzenen Rohre erhitzt und das gebildete Ammoniak mit NaOH überdestillirt. Es wurden 5 ccm. Harn mit 5 ccm. destillirten Wassers und 2 ccm. Salzsäure von 1,124 3 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt.

Bei der Destillation wurde erhalten:

Vorlage 35 ccm. $\frac{1}{10}$ SO₃ — 70,18 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 54,65
 15,53 = 10,84 mg N
 0,217 g N Proc.

Von dieser Zahl ist das Ammoniak, das nach der Methode von Nencki und Zaleski bestimmt wurde, abzuziehen. Zwei Parallelversuche gaben folgende Resultate:

- a) 15 ccm. Harn mit Kalkmilch destillirt: 1,05 mg N respective 7,00 mg N Proc.
 b) 15 ccm. Harn mit 2 g MgO destillirt: 1,03 mg N respective 6,87 mg N Proc.

Im Mittel: 6,94 mg N Proc. Auf diese Weise ist die Zahl $0,217 - 0,007 = 0,210$ mg N Proc. auf Harnstoffstickstoff zu beziehen: das macht 42,3% des Gesamtstickstoffes aus.

Dieses letzte Verfahren gibt also Resultate, welche sich von den nach unserer und nach Schöndorff'scher Methode erhaltenen wenig unterscheiden. Auf Veranlassung von Prof. Nencki ist in unserem Laboratorium Herr Magister Meissel mit der genaueren Ausarbeitung dieses Verfahrens beschäftigt und wird seine Untersuchungen hierüber veröffentlichen.

Wir haben auch unsere Methode für Harnstoffbestimmung im Liebig'schen Fleischextracte angewendet. Die 5% Lösung wurde 1 Stunde gekocht. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 0,525 g N Proc.

Das Verfahren nach Mörner-Sjöqvist gab 0,285 g N Proc. d. h. 54,3% des Gesamtstickstoffes.

Nach unserer Vorschrift wird die Lösung auf 25,0 ccm. gebracht; davon zwei Portionen zu 10 ccm. genommen.

a) Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 19,8

$$0,25 = 0,17 \text{ mg N} \\ 0,009 \text{ g N Proc.}$$

b) Vorlage 10 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 20,05 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 19,7

$$0,35 = 0,24 \text{ mg N} \\ 0,012 \text{ g N Proc.}$$

Im Mittel: 0,010 g N Proc. respective 1,9% des Gesamtstickstoffes. Natürlicher Weise ist es eine Frage, ob man diese Zahl auf Harnstoff, welcher im Extracte sich befinden könnte, beziehen darf.

Nach der Methode von Schöndorff wurden 50 ccm. der Lösung mit 850 ccm. Phosphorwolframsäure-Salzsäuremischung versetzt. 50 ccm. des Filtrates II mit krystallisirter Phosphorsäure erhitzt.

a) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08 ccm. $\frac{1}{20}$ KOH
 Titration 28,8

$$1,28 = 0,89 \text{ mg N}$$

$$0,032 \text{ g N Proc.}$$

b) Vorlage 15 ccm. $\frac{1}{10}$ SO_3 — 30,08
 Titration 28,6

$$1,48 = 1,03 \text{ mg N}$$

$$0,037 \text{ g N Proc.}$$

Im Mittel: 0,035 g N Proc., nach Abzug des präformirten Ammoniaks 0,033 g N Proc. = 6,3 % des Gesamtstickstoffes.

30 ccm. von dem Filtrate II gaben bei der Verbrennung nach Kjeldahl 2,67 mg N = 0,160 g N Proc. d. h. 30,5 % des Gesamtstickstoffes in der Lösung des Liebig'schen Fleisch-extractes werden von Phosphorwolframsäure nicht gefällt.

Aus unserer Untersuchung geht also hervor, dass die ursprüngliche Mörner-Sjöqvist'sche Methode für Harnstoffbestimmungen im Harne wenig geeignet ist, da die dafür erhaltenen Zahlen zu hoch sind. Im Vergleiche mit unserer Modification resp. mit dem Verfahren von Schöndorff wurden die geringsten Differenzen für Hundeharn erhalten. Schon grösser sind sie beim Menschenharn, und für hippursäurehaltige Harne der Pflanzenfresser ist diese Methode ganz unbrauchbar, da fast doppelt so viel Harnstoff gefunden wird, als in Wirklichkeit darin vorhanden ist.