

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs nach Folin und mit verdünnter Alkalilauge.

Von
Carl Arnold und Curt Mentzel.

(Aus dem chem. Laboratorium der thierärztlichen Hochschule zu Hannover
Der Redaction zugegangen am 9. Juli 1902.)

1. Seit Jahren wird im hiesigen chemischen Institut zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs die Mörner-Sjöquist'sche Methode gebraucht und hat sich, wie viele vergleichende Untersuchungen ergeben haben, stets aufs Beste bewährt. Wir haben jedoch statt der vorgeschriebenen 5 ccm. Harn immer 10 ccm. verwendet und sind der Ansicht, dass bei allen quantitativen Bestimmungen, welche auf das Tagesquantum des Harns berechnet werden, 10 ccm. Harn die allergeringste zur Analyse zulässige Menge ist, da selbst dann noch jeder innerhalb der zulässigen Grenzen liegende Fehler, bei einem Durchschnittsquantum von 1500 ccm. Harn pro Tag, sich auf das 150fache vermehrt.

Folin verwendet zu seinen Versuchen sogar nur 3 ccm. Harn, so dass jeder Fehler sich auf das 500fache vermehrt, abgesehen davon, dass beim Abmessen dieser Mengen schon ein Tropfen der betreffenden Flüssigkeit mehr bei solcher kleinen Menge, wie sie Folin z. B. von Harnstoff zu seinen Versuchen verwendet, das Resultat günstig beeinflusst. Folin verwendet durchschnittlich Lösungen, welche 2% Harnstoff enthielten, also waren in 3 ccm. der Lösung 0,06 g Harnstoff enthalten, ein Tropfen der Lösung = 0,05 g enthält demnach 0,001 g Harnstoff und würde daher das Resultat um (0,001 g) $= \frac{1}{60} = 1,66\%$ Harnstoff erhöhen, weshalb wir bei unseren Versuchen stets mit gewogenen Mengen der Versuchsmaterialien unter Zusatz von 3 ccm. Wasser arbeiteten.

2. Zur Prüfung der Folin'schen Methode der Harnstoffbestimmung durch Spalten des Harnstoffs beim Kochen mit Magnesiumchlorid und Salzsäure und Abdestilliren des gebildeten Ammoniaks unter Zusatz von Natronlauge wurde in jeder Richtung genau nach der Vorschrift Folin's¹⁾ gearbeitet.

Verwendet wurde Harnstoff, der bei der Bestimmung nach Kjeldahl einen Gehalt von 46,01—46,1 % Stickstoff ergab.

Wir erhielten nach Folin's Methode aus

0,0602 g Harnstoff	0,02674 g N = 44,42 % N,
0,063 „ „	0,02758 „ „ = 43,8 „ „
0,0914 „ „	0,03906 „ „ = 42,73 „ „
0,3126 „ „	0,1302 „ „ = 42,23 „ „

Ferner machte Herr Dr. Max Behrens, Vorstand der Apotheke der Hochschule, auf unsere Bitte noch folgende Analysen und erhielt aus

0,0754 g Harnstoff	0,03262 g N = 43,26 % N,
0,9742 „ „	0,4074 „ „ = 41,82 „ „
0,9992 „ „	0,40461 „ „ = 40,5 „ „

Das Resultat unserer Analysen ist also, wie ersichtlich, nicht zu Gunsten der Folin'schen Methode ausgefallen. Die einzige Abweichung, die wir uns zur Rettung der Folin'schen Methode von Folin's Vorschrift gestatteten, bestand darin, dass wir uns mit einem Destillat vom 500 ccm. nicht begnügten, weil bis zum letzten Augenblick Ammoniak übergegangen war und eine Titration dieses Destillats noch ca. 4—5 % N weniger ergab, als angegeben. Wir vermutheten daher, dass sich aus dem Destillationsgemisch noch Ammoniak erhalten liesse, und gelangten in der That erst nach Abdestillation von weiteren 500 ccm. Flüssigkeit zu den vorerwähnten, immer noch ungünstigen Resultaten. Folin treibt das aus Harnstoff gebildete Ammoniak nur durch Magnesiumhydroxyd aus, denn die von ihm der Magnesiumchloridlösung zugesetzte Menge Natronlauge genügt nur zur Zerlegung von

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXII, S. 504 etc.

etwa $\frac{1}{4}$ des von ihm verwendeten Magnesiumchlorids, von der nach dem Kochen noch vorhandenen Salzsäure ganz abgesehen: um 20 g $MgCl_2 + 6H_2O$ zu zersetzen, sind ca. 39,5 g = 32 ccm. einer 20%igen Natronlauge nöthig, Folin nimmt aber nur 7—8 ccm. dieser Natronlauge.

3. Folin hat aus vergleichenden Analysen von Harn, aus dem ausser Harnstoff die stickstoffhaltigen Bestandtheile nach Mörner-Sjöquist entfernt waren, und von Harn ohne Entfernung dieser Bestandtheile nach seiner Methode geschlossen, dass bei seiner Methode von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns nur der Harnstoff zersetzt würde.

Wir erhielten nach der Folin'schen Methode aus

0.085 g Harnsäure	0,0042 g = 4,94	statt 33,33 % N,
0.1024 » Hippursäure	0,0042 » = 4,10	» 7,82 » »
0.154 » Kreatin	0,0144 » = 9,36	» 28,19 » »

Die Resultate zeigen, dass auch bei der Folin'schen Methode grössere Mengen des erhaltenen Ammoniaks nicht vom Harnstoff herrühren können, und dass also die Methode, selbst wenn sie mit Harnstoff richtige Resultate gäbe, doch nicht auf Harn ohne Weiteres anwendbar wäre. Weder längeres Erhitzen unter Ersatz der verdampfenden Salzsäure, noch eine Vermehrung des Magnesiumchlorids, brachten sowohl bei Harnstoff als den vorerwähnten Stoffen eine wesentliche Aenderung der Resultate hervor.

Wir erhielten beim Kochen mit 30 g Magnesiumchlorid aus

0.1438 g Harnsäure	bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen	0,0035 g = 2,43 % N,
0.150 » »	» 2 » »	0,00308 » = 2,05 » »
0.1524 » Hippursäure	nach 2 » »	0,00504 » = 3,31 » »
0.0628 » Harnstoff	» 2 » »	0,02744 » = 43,7 » »

4. Bekanntlich gelingt es nach Pflüger, Harnstoff neben verschiedenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren, stickstoffhaltigen Bestandtheilen durch 6—8stündiges Kochen mit 300—400 ccm. einer 25% Natriumhydroxyd enthaltenden Natronlauge als Ammoniak abzuspalten. Wir hofften nun bei Verwendung einer nur 10%igen Natronlauge, von der wir uns überzeugt hatten, dass dieselbe Harnstoff bei 24stündigem

Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einem besonders construirten Apparate quantitativ in $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ spaltet, eine Einwirkung derselben auf die anderen stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns auszuschliessen und so zu einer direkten quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Harn ohne vorherige Fällung mit Phosphorwolframsäure zu gelangen.

Wir erhielten bei diesen Versuchen aus

0.1758 g Harnstoff	0.08218 g = 46,74 % N,
0.2834 „ „	0.13111 „ = 46,26 „ „
0.2846 „ Harnsäure	0.00728 „ = 2,56 „ „
0.274 „ „	0.00721 „ = 2,63 „ „
0.0636 „ Kreatin	0.01183 „ = 18,6 „ „

Demnach verdient auch diese Methode keine weitere Berücksichtigung zu dem erwähnten Zwecke.