

# Zur Bestimmung des Schwefels im Harn.

Von

H. J. Hamburger, Groningen (Holland).

Mit zwei Abbildungen im Text.

(Der Redaktion zugegangen am 27. Juni 1917.)

## I. Einleitung.

Eine intensive Bearbeitung des Schwefelhaushalts im Organismus steht noch immer aus. Daß solchen Studien großes Gewicht beigelegt wird, dürfte schon aus der vielen Mühe hervorgehen, die sich hervorragende Forscher, wie Salkowski, Folin, Abderhalden u. a. gegeben haben, um eine zuverlässige Methode ausfindig zu machen, welche erlaubt, den Gesamtschwefel des Harns quantitativ zu bestimmen.<sup>1)</sup> Die sämtlichen vorgeschlagenen Methoden stimmen darin überein, daß sie den Schwefel, insoweit derselbe noch nicht in Sulfatform vorhanden ist, in  $\text{SO}_4$  umzuwandeln sich bestreben. Sodann wird letzteres durch  $\text{BaCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{HCl}$  gefällt, getrocknet und gewogen.<sup>2)</sup>

Ich glaube wohl nicht fehlzugehen, wenn ich behaupte, daß insbesondere der letzte gemeinschaftliche Teil der Methoden einem intensiven Studium des S-Haushaltes bis jetzt im Wege gestanden hat. Nehmen ja Gewichtsanalysen viel

<sup>1)</sup> Man vergleiche für die Literatur bis 1910 Neubauer-Huppert, Analyse des Harns, und C. Neuberg, Der Harn.

<sup>2)</sup> Rosenheim und Drummond (The Biochemical Journal, Bd. 8, S. 143 (1914) haben zur Bestimmung des  $\text{SO}_4$  eine maßanalytische Methode vorgeschlagen. Sie beruht auf der Fällung des  $\text{SO}_4$  mittels Benzidin und Titration des ausgewaschenen Niederschlags mit  $\text{KOH}$ . Wir haben diese Methode ausführlich geprüft und für die Bestimmung des Sulfatschwefels ausgezeichnete Resultate damit bekommen. Ganz unbefriedigend jedoch waren die Resultate bei der Ermittlung des Gesamtschwefels. So wurde vom hinzugefügten Sulfat nur ein kleiner Teil zurückgefunden. Es ergab sich, daß dies da herrührte, daß in dem mit Salpeter-Sodagemisch behandelten Urin (vgl. unten S. 228), das  $\text{SO}_4$  nur sehr unvollkommen vom Benzidin gefällt wird: im Filtrat des gebildeten Benzidinsulfats erzeugte  $\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$  noch einen bedeutenden Niederschlag.

Zeit in Anspruch und werden sogar drückend, wenn es sich wie hier um Reihenuntersuchungen handelt. Dazu kommt, daß die quantitative Gewichtsbestimmung des  $\text{SO}_4$  zu den schlechtesten der anorganischen Chemie gehört. Man lese z. B. Treadwells Buch über quantitative Analyse (4. Auflage, 1907, S. 353). Es stellt sich dann heraus, daß, selbst wenn man  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zu reiner verdünnter Schwefelsäure hinzufügt, das Gewicht des Niederschlags nicht immer dasselbe ist. Es wird dann  $\text{BaCl}_2$  eingeschlossen und zwar in einer Quantität, die u. a. von der Weise abhängig ist, in der man  $\text{BaCl}_2$  hinzufügt, d. h. entweder tropfenweise, oder mit einem Male. Handelt es sich um eine reine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, so wird die Sache komplizierter, und die Komplikation nimmt zu, wenn zu gleicher Zeit noch andere Sulfate zugegen sind; insbesondere sind Calcium- und Eisensalze schädlich. Sie scheinen von dem  $\text{BaSO}_4$  adsorbiert zu werden. Es ist nicht lange her, daß M. J. van 't Kruys ausführliche systematische Untersuchungen über das Thema angestellt hat.<sup>1)</sup> Schließlich äußert er sich folgendermaßen: «Wie einfach eine Baryumsulfatbestimmung auch scheint, so zeigt sich doch, daß in Wirklichkeit die Ausführung derselben mit mehreren Ungenauigkeiten behaftet ist, die sogar trotz aller möglichen Vorsicht nicht vermieden werden können». Die Methode, die er dann vorschlägt, um die Fehler teilweise zu vermeiden, ist noch ziemlich kompliziert.

Gelegentlich physikalisch-chemischer Untersuchungen über die Austauschbedingungen von Kaliumionen<sup>2)</sup> zwischen Blutkörperchen und Serum war es notwendig, eine Methode für die quantitative Bestimmung äußerst geringer Kaliummengen zu besitzen. Nach langem Suchen wurde ein mikrovolumetrisches Verfahren ausfindig gemacht, das darauf beruhte, daß K als Cobaltgelb niedergeschlagen und dessen Volumen nach dem Zentrifugieren gemessen wird. Nach genau demselben Prinzip nun haben wir die  $\text{SO}_4$ -Menge ermittelt, indem anstatt des Gewichts das Volumen des  $\text{BaSO}_4$  gemessen wurde und ver-

<sup>1)</sup> van 't Kruys, Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 49, S. 393 (1910).

<sup>2)</sup> Hamburger, Wien. med. Wochenschr., Nr. 14 u. 15, 1916. Festschrift für Prof. Exner.

glichen mit dem  $\text{BaSO}_4$ -Volumen, das man erhält, wenn in 4 ccm einer 2%igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das  $\text{SO}_4$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und auf mikrovolumetrischem Wege bestimmt wird. Bei dieser volumetrischen Methode fallen, wie vielfache Versuche gelehrt haben, bei Einhaltung gewisser Kautelen die der Gewichtsanalyse anhaftenden Fehler weg. Ich habe an anderer Stelle darüber berichtet,<sup>1)</sup> kann aber jetzt noch eine bedeutende Vereinfachung des Verfahrens mitteilen.

## II. Die Methode der $\text{SO}_4$ -Bestimmung.

### 1. Bildung des $\text{BaSO}_4$ -Niederschlags.

Ein dickwandiges Glasrohr wird mit 5 ccm der zu untersuchenden  $\text{SO}_4$ -Lösung und  $2\frac{1}{2}$  ccm  $\text{HCl}$  1:1 beschickt. In ein kleineres, mit Glasstab versehenes Glasrohr werden 5 ccm einer 2,44%igen Lösung von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$  pipettiert und auf diese Lösung werden aus einer kleinen Tropfflasche 6 Tropfen Aceton getropft, jedoch nicht mit der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung vermischt. Unmittelbar nachher wird das kleine Röhrchen in das große versenkt und mittels eines gut passenden Korkstopfens in demselben befestigt. Diese Befestigung wird dadurch gesichert, daß der Glasstab in ein im Kork angebrachtes Loch paßt. Dann schüttelt man einige Male um und es hat sich ein gleichmäßiger mikroskopisch feiner krystallinischer Niederschlag gebildet. Nachdem eine Spur von diesem mikroskopisch untersucht worden ist, wird das Volumen des Niederschlags bestimmt.

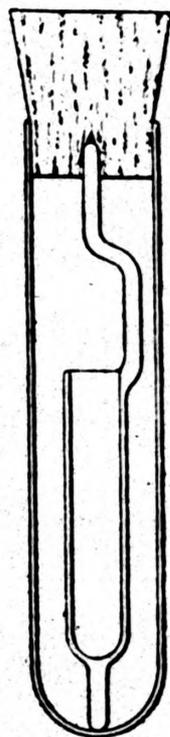


Fig. 1.

$\frac{1}{2}$  natürl. Größe.

### 2. Vermischung von Flüssigkeit und Reagens.

#### Mikroskopische Prüfung des Niederschlags.

Wie im soeben genannten Aufsatz<sup>2)</sup> betont wurde, hängt das Volumen in hohem Grade von der Größe der Kryställchen

<sup>1)</sup> Hamburger, Biochem. Zeitschr., Bd. 77, S. 168 (1916).

<sup>2)</sup> Hamburger, Biochem. Zeitschr., Bd. 77, S. 160 (1916).

ab. Nun kann es sich selbst bei Doppelversuchen ereignen, daß in einem Fall die Kryställchen etwas größer sind als in einem andern Falle. Darum ist es notwendig, den Niederschlag mikroskopisch zu untersuchen. Man kann dann, wenn nötig, mittels eines Probepräparates, das man vorrätig hat, feststellen, welches Volumen diesen Kryställchen entspricht. Wir wollen, um die Sache zu verdeutlichen, ein Beispiel nennen.<sup>1)</sup>

Wenn man in der angegebenen Weise 4 ccm einer 2%igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq.}$  + 1 ccm Wasser + 2,5 ccm  $\text{HCl}$  1:1 mit der acetonhaltenden  $\text{BaCl}_2$ -Lösung behandelt, so bekommt man nach Zentrifugierung gewöhnlich ein Volumen von 81,5 Teilstrichen von 0,0004 ccm) in unserm Hämatokrit. Sind aber die Kryställchen ausnahmsweise etwas größer, so wird auch das Volumen der  $\text{BaSO}_4$ -Säule größer sein, z. B. 82 oder 84. Da man nun bei der Methode aus dem Volumen des Niederschlags auf die vorhandene  $\text{BaSO}_4$ -Menge schließt, muß man die Krystallgröße berücksichtigen. Es ist vielleicht empfehlenswert, hier ein paar Zahlen zu geben. Es wird z. B. nach Vermischung mit der genannten  $\text{BaCl}_2$ -Lösung ein  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlag von 20 Volumteilen gefunden. Das mikroskopische Bild zeigt eine Krystallgröße, welche gesehen wurde, als 4 ccm der 2%igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung nicht 81,5, wie gewöhnlich, sondern 84 Volumenteilen  $\text{BaSO}_4$  entsprachen. Hieraus geht hervor, daß die gefundenen 20 Volumenteile  $\frac{20}{84} \times 4$  ccm der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung entsprechen und nicht  $\frac{20}{81,5} \times 4$  ccm.

Wie gesagt, entspricht die von uns gefundene Krystallgröße fast immer 81,5. Das wird dadurch erreicht, daß das Aceton nicht mit der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung vermischt, sondern **ohne weiteres auf die Lösung getropfelt wird**, ohne daß eine absichtliche Vermischung mit der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung erfolgt. Dieser einfache Kunstgriff hat die weitere Apparatur, welche in der vorigen Arbeit beschrieben wurde, überflüssig gemacht. Denn es hat sich merkwürdigerweise gezeigt, daß besondere Vorsichtsmaßregeln für die Geschwindigkeit

<sup>1)</sup> Man vergleiche auch in den Protokollen z. B. Versuch A I, S. 10.

der Vermischung von Reagens und Harn dann nicht mehr nötig sind, mit andern Worten, daß jetzt diese Geschwindigkeit keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Gleichmäßigkeit des krystallinischen Niederschlags und auf die Größe der Kryställchen hat. Die Methode ist dadurch in bedeutendem Maße vereinfacht.

### 3. Überführung des Niederschlags in den Chonohämatokrit.

Unmittelbar nachdem die Vermischung von Harn und Reagens stattgefunden hat, wird der Korkstopfen entfernt und auch das kleine Röhrchen aus dem großen genommen. Dann wird die noch im kleinem Röhrchen sich befindende und daran haftende trübe Flüssigkeit in das große Rohr übergossen und sorgfältig abgestrichen. Ein Nach- oder Abspülen der Spuren noch anhaftenden Niederschlags ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, überflüssig. Ist ja der durch diese Vernachlässigung herbeigeführte Fehler irrelevant. Also eine zweite Vereinfachung!

Zuweilen ereignet es sich, daß der Niederschlag sich nicht unmittelbar vollständig ausbildet. Es scheint das durch die Anwesenheit anderer Stoffe verursacht zu werden. Deshalb ist es empfehlenswert, vor der Abzentrifugierung den Niederschlag noch zwei Stunden sich selbst zu überlassen.

Jetzt wird, um das Übermaß von Mutterlauge entfernen zu können, das Rohr kurze Zeit zentrifugiert. Die klare Mutterlauge kann dann abgegossen werden. Sie wird aber nicht weg-  
geworfen, sondern in einem Reagenzglas aufbewahrt. Zunächst wird ein Teil benutzt zum

Auflockern des Sedimentes und zum Nachspülen des Rückstandes. Auch wird ein wenig von dieser Mutterlauge mittels einer Glaskapillare in den Chonohämatokrit übergebracht, indem man das Ende der Kapillare auf dem Boden ruhen und

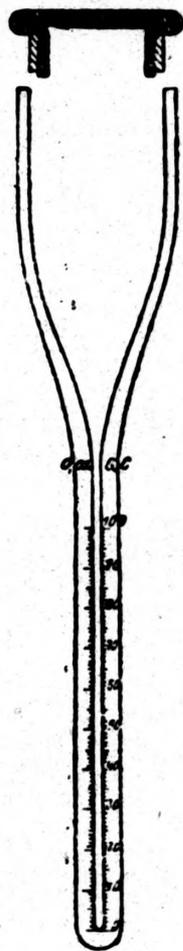


Fig. 2

die Flüssigkeit ausfließen läßt. Es geschieht das, um die gleichmäßige Senkung des Niederschlags zu befördern.

Um den Niederschlag in den Hämokrit überzubringen, wird ein wenig Mutterlauge hinzugefügt und gut vermischt. Es erfolgt dies am bequemsten dadurch, daß man mittels eines zu einer Kapillare ausgezogenen Glasröhrchens aufsaugt und ausbläst, bis schließlich eine homogene Suspension erhalten wird. Diese wird dann in das Trichterchen des Hämatokrits übergeführt. Natürlich muß der im Rohr sich befindende Rückstand mit etwas neuer Mutterlauge vollständig aus dem Glasrohr entfernt werden. Die Beschickung des Glasröhrchens mit einem Gummischlauch dürfte manchem bequem sein.

Die Zentrifugierung erfolgt in der gewöhnlichen Weise bis zum konstanten Volumen. Dazu genügt eine halbe Stunde, wenn die Geschwindigkeit 3000 Touren pro Minute beträgt. Sie wird etwas länger dauern, wenn der Gang ein langsamerer ist.

Wir zentrifugieren gewöhnlich 12 Versuche gleichzeitig.

Über die Reinigung der Hämatokrite und über Zentrifugen vergleiche man unsern Aufsatz in der Biochem. Zeitschr., Bd. 71, S. 415 (1915).

### III. Anwendung der Methode für die drei Schwefelformen im Harn.

#### 1. Sulfatschwefelsäure.

Die Bestimmung der Sulfatschwefelsäure ist sehr einfach. 5 ccm des Harns werden mit 2 $\frac{1}{2}$  ccm HCl 1 : 1 (1 Vol. konzentrierte Salzsäure + 1 Vol. Wasser) in dem weiten Glasrohr vermischt. Nachdem das kleinere Röhrchen mit 5 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lösung und 6 Tropfen Aceton in der angegebenen Weise beschickt ist (Aceton und BaCl<sub>2</sub> nicht im Röhrchen vermischen!), werden Flüssigkeit und Reagens durchgeschüttelt, um dann weiter behandelt zu werden wie oben beschrieben.

Da 5 ccm Harn zuweilen nicht mehr als 15 Volumteile BaSO<sub>4</sub> liefern und man gewöhnlich viel mehr Harn zur Verfügung hat, ist es empfehlenswert, etwa 4 Proben von 5 ccm Harn einzusetzen und wenn der Niederschlag zu gering scheint, den Inhalt der 4 weiten Glasröhren in einem noch größeren Zentrifugenrohr zu vereinigen, sodaß man den BaSO<sub>4</sub>-Rückstand von 20 ccm

Harn bekommt. Man wird dann z. B. 60 Volumteile bekommen, wodurch der prozentische Fehler geringer wird.

## 2. Ätherschwefelsäure.

Zur Bestimmung der Ätherschwefelsäure wurde, wie gewöhnlich, der Harn mit verdünnter Salzsäure erhitzt. Es wird in dieser Weise bekanntlich die  $\text{SO}_4$  der Ätherschwefelsäure frei und fügt sich zu der bereits vorhandenen Sulfatschwefelsäure. Zieht man davon die der Sulfatschwefelsäure entsprechende  $\text{SO}_4$ -Menge ab, so bekommt man das Gesuchte. Man hat deshalb nur zu dem mit  $\text{HCl}$  behandelten Harn  $\text{BaCl}_2$ -Lösung + Aceton hinzuzufügen und das Volumen des  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlags zu bestimmen. Man denke bei der  $\text{SO}_4$ -Bestimmung daran, daß behufs der Umsetzung der Ätherschwefelsäuren bereits die nötige Menge  $\text{HCl}$  zu der Flüssigkeit hinzugesetzt war. (Vgl. Versuche B und B' in den Protokollen, aus denen man auch ersieht, daß hinzugefügtes  $\text{SO}_4$  zurückgefunden wird.)

## 3. Gesamtschwefel bzw. Neutralschwefel.

Bekanntlich sind für die Bestimmung des Gesamtschwefels (Schwefel der Sulfatschwefelsäure + Schwefel der Ätherschwefelsäure + Neutralschwefel) mehrere Methoden angegeben worden, die, wie bereits gesagt, darauf hinzielen, den Schwefel, insoweit derselbe es noch nicht ist, in  $\text{SO}_4$  überzuführen. Es handelt sich also um eine Oxydation bzw. Umwandlung des oft in verwickeltem Zustand vorhandenen Schwefels zu  $\text{SO}_4$ . Die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand läßt es deutlich erscheinen, daß es sich hier nicht um eine leichte Aufgabe handelt.<sup>1)</sup> Außerdem wird die Bestimmung des Gesamtschwefels noch dadurch erschwert, daß, wie noch neuerdings besonders Salkowski<sup>2)</sup> hervorgehoben hat, flüchtige S-Verbindungen bei der Behandlung entweichen, wenn keine Vorsichtsmaßregeln getroffen werden. Wie schwierig und zu gleicher Zeit unzuverlässig einige der vorgeschlagenen Methoden sind, haben wir

<sup>1)</sup> Neubauer-Huppert, Der Harn I, S. 106 (1910); C. Neuberg, Der Harn I, S. 139 ff. (1911).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Salkowski, Biochem. Zeitschr., Bd. 79, S. 68 (1917).

erfahren müssen, als wir, nach diesen arbeitend, bei den Parallelversuchen schlecht übereinstimmende Resultate erhielten und weiter als nach Hinzufügung einer bekannten  $\text{SO}_4$ -Menge zum Harn zu wenig oder zu viel  $\text{SO}_4$  zurückgefunden wurde. Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels, über die Dr. J. de Haan im hiesigen Institut vergleichende Untersuchungen angestellt hat, wird er später berichten.

Von den von uns selbst erprobten Methoden hat schließlich die, nach welcher mit Soda und Salpeter behandelt wird, ausgezeichnete Resultate geliefert. Diese Methode, welche gewöhnlich als Prüfstein anderer Methoden gebraucht zu werden pflegt, ist jedoch in der bis jetzt angewandten Form umständlich und wurde deshalb wenig benützt. Sie wurde aber von Fräulein E. van Dam und Dr. J. de Haan vereinfacht und verbessert. Es ist also empfehlenswert, die hier angewandte Ausführung zu beschreiben.

#### Modifizierte Schmelzmethode mit Salpeter und Soda.

13 g  $\text{KNO}_3$  und 4 g krystallisierte Soda, beide  $\text{SO}_4$ -frei, werden in 100 ccm Wasser aufgelöst. Von diesem Gemisch werden 10 ccm zu 25 ccm des zu untersuchenden Urins hinzugefügt, der sich in einem Kjeldahl-Kolben von 500 ccm befindet. Die 35 ccm werden auf der offenen Flamme unter Hin- und Herbewegen eingedampft und der Rückstand erhitzt. Erst sieht man Verkohlung der Masse, dann schmilzt sie und wird gelblich-weiß. Während der Kolben noch warm ist (nicht abkühlen lassen), wird vorsichtig erst Wasser, dann etwa 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wodurch sich nitrose Dämpfe entwickeln. Nachdem die Flüssigkeit wieder auf der offenen Flamme getrocknet ist, wird abermals Salzsäure hinzugefügt, eingedampft, und diese Einwirkung zum dritten und vierten Male wiederholt. In dieser Weise wird das  $\text{NO}_3$  so gut wie vollständig entfernt. Das ist unerlässlich, weil die Gegenwart von  $\text{NO}_3$  das Volumen des  $\text{BaSO}_4$ -Sedimentes erheblich vergrößert. So wurde z. B. gefunden, daß 4 ccm einer 2%igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung nach Hinzufügung von 1 ccm des genannten Salpeter-Soda-Gemisches statt 81,5 mehr als 150 Teilstriche lieferten!

Der ganz oder nahezu  $\text{NO}_3$ -freie weiße Rückstand wird in ein wenig Wasser aufgelöst. Dann werden  $12\frac{1}{2}$  ccm Salzsäure 1 : 1 hinzugefügt und der nunmehrige Inhalt des Kolbens in einen Meßzylinder übergebracht und unter Ausspülen des Kolbens auf  $37\frac{1}{2}$  ccm mit Wasser angefüllt. Die also erhaltene Flüssigkeit ist trübe durch Kieselsäure (der Kolben wird bei der Einwirkung etwas angegriffen). Die Trübung kann aber leicht abfiltriert werden. Jetzt ist die Flüssigkeit fertig zur  $\text{SO}_4$ -Bestimmung.

Von dieser Lösung werden je  $7\frac{1}{2}$  ccm in das weite Glasrohr abgemessen, während das kleine wieder mit 5 ccm der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung und mit sechs Tropfen Aceton beschickt wird. Nach der beschriebenen Vermischung von Reagens und zu untersuchender Flüssigkeit wird das gebildete  $\text{BaSO}_4$  in der angegebenen Weise volumetrisch bestimmt.

Diese Methode hat schöne übereinstimmende Resultate aufgeliefert. Auch wurde das vor und nach der Oxydation hinzugefügte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wieder zurückgefunden, wie aus den nachstehenden Protokollen hervorgeht.

Die Vorteile der beschriebenen Oxydation sind folgende:

1. Die ganze Oxydation und die Vertreibung des  $\text{NO}_3$  findet in demselben Gefäß statt, dessen schräge Lage außerdem dafür garantiert, daß kein  $\text{SO}_4$ -Verlust stattfindet.

2. Die Vermischung mit Salpeter-Soda-Lösung gewährleistet eine bessere Vermischung und also eine vollständigere Oxydation, als Zusammenreibung des Harnrückstandes mit dem trocknen Salpeter-Soda-Gemisch.

3. Die ganze Oxydation inklusive Vertreibung des  $\text{NO}_3$  erfolgt in  $\frac{3}{4}$  Stunden.

Bedenkt man nun, daß in den in dieser Weise erhaltenen  $\text{SO}_4$ -Lösungen das  $\text{SO}_4$  von mehreren Versuchen zu gleicher Zeit bestimmt werden kann, so ergibt sich, daß wir jetzt über eine genaue Methode verfügen, welche imstande ist, viele  $\text{SO}_4$ -Bestimmungen an einem Tage auszuführen.

#### IV. Zusammenfassung.

Die beschriebenen Untersuchungen haben in der Hauptsache folgendes ergeben:

1. Der als Sulfat, als Ätherschwefelsäure und als Neutralschwefel im Harn vorhandene S läßt sich getrennt wie auch sämtlich mittels  $\text{BaCl}_2$  und Aceton in genauer und einfacher Weise auf mikrovolumetrischem Wege als  $\text{BaSO}_4$  bestimmen. Größere Fehler als von  $0,000294 \text{ g SO}_4 = 0,000098 \text{ g S}$  braucht man bei der  $\text{SO}_4$ -Bestimmung nicht zu machen. Es liegt auf der Hand, daß, wenn eine genügende Urinmenge zur Verfügung steht, der mittlere Fehler durch Anstellung mehrerer Parallelversuche eingeschränkt werden kann, was nur sehr wenig Vermehrung von Zeitaufwand herbeiführt.

2. Die zur Bestimmung des Gesamtschwefels erforderlichen Umwandlungen in  $\text{SO}_4$  erfolgen durch Behandlung des Harns mit Salpeter-Soda-Gemisch und zwar nach einer vereinfachten Methode, welche erlaubt, diese Einwirkung in  $\frac{3}{4}$  Stunde vollständig auszuführen.

3. Infolge des sub 1 und 2 Hervorgehobenen wird es jetzt möglich sein, den S-Stoffwechsel im Organismus intensiv zu bearbeiten.

### Protokolle.

#### A. Bestimmung des Sulfatschwefels.

##### A I. 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

Von dieser Flüssigkeit wird in je  $2 \times 5 \text{ ccm}$  der  $\text{SO}_4$ -Gehalt dadurch bestimmt, daß die  $\text{BaSO}_4$ -Mengen aus 2 Proben von je  $5 \text{ ccm}$  Harn in einem Hämatokrit zusammengefügt werden.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilung $\text{BaSO}_4$	Krystall- größe	Anzahl Verteil. $\text{BaSO}_4$ umgerechnet auf 81,5	Gramm $\text{SO}_4$ *) in 10 ccm Harn Mittelzahl
$2 \times 5$	54	84 <sup>1)</sup>	$\frac{81,5}{84} \times \frac{1}{3}$	$52,71 \times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,015497 \text{ g}$
$2 \times 5$	55	84	$\times (54 + 55 + 54)$	
$2 \times 5$	54	84	$= 52,71 \cdot$	

1) Die Kryställchen haben hier die Größe, wie diese gefunden wurde, als  $4 \text{ ccm}$  einer  $2\%$  igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq.}$ -Lösung.  $84$  Verteilungen  $\text{BaSO}_4$  lieferten statt wie gewöhnlich  $81,5$  (vgl. S. 224).

2)  $4 \text{ ccm}$  einer  $2\%$  igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq.}$  enthalten  $0,02386 \text{ g SO}_4$  und liefern  $81,5$  Verteilungen  $\text{BaSO}_4$ . Jede Teilung, welche einem Volumen von  $0,0004 \text{ ccm}$  entspricht, stimmt also überein mit  $\frac{0,02386}{81,5} = 0,000294 \text{ g SO}_4$ .

A II. 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

Alles wie in Versuch A I.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl
2 × 5	67	81,5	$\frac{1}{3} \times (67 + 66 + 67)$ $\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,0196 \text{ g}$
2 × 5	66	81,5	
5 × 5	67	81,5	

A III. 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

Alles wie in Versuch A I.

2 × 5	72	81,5	$\frac{1}{4} \times (72 + 73 + 73,5$ $+ 74,5)$ $\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,02154 \text{ g}$
2 × 5	73	81,5	
2 × 5	73,5	81,5	
2 × 5	74,5	81,5	

A IV. 200 ccm + 30 ccm Wasser.

Hier wurde das BaSO<sub>4</sub> von je 5 ccm Harn ermittelt.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilg. BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> , umgerechnet auf 81,5	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl
5	40,5	84	$\frac{81,5}{84} \times \frac{1}{4}$ $\times (40,5 + 41$ $+ 40,5 + 41,5)$ $= 39,63$	$2 \times 39,63$ $\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,02325 \text{ g}$
5	41	84		
5	40,5	84		
5	41,5	84		

A V. 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

Alles wie in Versuch A IV.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl
5	16,5	81,5	$2 \times \frac{1}{3} \times (16,5 + 17$ $+ 16) \times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,0097$
5	17	81,5	
5	16	81,5	

## A VI. 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

Alles wie in Versuch A I.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahlen
2 × 5	37	81,5	$\frac{1}{3} \times (37 + 37 + 37,5)$ $\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,01093 \text{ g}$
2 × 5	37	81,5	
2 × 5	37,5	81,5	

Man bekommt in den oben mitgeteilten Versuchsreihen einen Eindruck von der Übereinstimmung zwischen den Parallelversuchen (Spalte 2).

**A. Bestimmung des Sulfatschwefels, wenn dem Harn eine bekannte SO<sub>4</sub>-Menge hinzugefügt worden ist.**

A' I. Zu 200 ccm desselben Harns wie in A I gebraucht wurde, werden 30 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 aq. 2% hinzugefügt. Von je 2 × 5 ccm dieser Flüssigkeit wird der BaSO<sub>4</sub>-Gehalt ermittelt.

10 ccm dieses Harns + Sulfat müssen also mehr geben als 10 ccm von 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser und zwar:

$$\frac{10}{230} \times 30 \text{ ccm Na}_2\text{SO}_4 \text{ 10 aq. 2\%} = \frac{10}{230} \times 30 \times 0,005965 \text{ g} = 0,00778 \text{ g.}$$

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> , umgerechnet auf 81,5	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
				Gefunden	Berechnet <sup>1)</sup>
2 × 5	83	84	$\frac{81,5}{84} \times \frac{1}{3}$	80,367	0,015497
2 × 5	83	84	$\times (83 + 83 + 82,5)$ $= 80,367$	$\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,02363 \text{ g}$	$+ 0,00778$ $= 0,023277 \text{ g}$
2 × 5	82,5	84			

## A' II. Derselbe Harn wie von A II.

Alles genau wie bei A' I.

2 × 5	95,5	82	$\frac{1}{3} \times \frac{81,5}{82}$	$\times 0,000294 \text{ g}$ $= 0,02754 \text{ g}$	$+ 0,00778$ $= 0,02738 \text{ g}$
2 × 5	93	82	$\times (95,5 + 93)$		
2 × 5	96,5	84	$+ \frac{81,5}{84}$ $\times 96,5 = 93,67$		

<sup>1)</sup> Vgl. Versuch A I. Berechnet aus der Mittelzahl des vorigen Versuches (A I) und der hinzugefügten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge.

## A' III. Derselbe Harn wie von A III.

Alles genau wie in Versuch A' I.

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> , umgerechnet auf 81,5	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
				Gefunden	Berechnet
5	51,5	84			
5	52	84	$\frac{81,5}{84} \times \frac{1}{6}$		
5	52	84		$2 \times 50,53$	0,02154
5	52,5	84	$\times (51,5 + 52 + 52)$	$\times 0,000294$	+ 0,00778
5	53	84	+ 52,5 + 53	= 0,02971 g	= 0,02932 g
5	51,5	84	+ 51,5) = 50,53		

## A' IV. Derselbe Harn wie von A IV.

Alles genau wie in Versuch A' I.

5	54	84	$\frac{1}{4} \times \frac{81,5}{84}$		
5	53,5	84		$2 \times 52,03$	0,02325
5	53,5	84	$\times (54 + 53,5)$	$\times 0,000294$	+ 0,00778
5	53,5	84	+ 53,5 + 53,5) = 52,03	= 0,03059 g	= 0,03103 g

## A' V. Derselbe Harn wie von A V.

Genau so gearbeitet wie in Versuch A' I.

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteilung BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
			Gefunden	Berechnet
5	28	81,5		
5	29	81,5	$2 \times \frac{1}{4}$	
5	29	81,5	$\times (20 + 29 + 29$	0,0097
5	30	81,5	+ 30)	+ 0,00778
			$\times 0,000294$ g	= 0,01748 g
			= 0,01705 g	

## A' VI. Derselbe Harn wie von A VI.

Genau gearbeitet wie in Versuch A' I.

$2 \times 5$	64	81,5	$\frac{1}{3} \times (64 + 65$	0,01093
$2 \times 5$	65	81,5	+ 65)	+ 0,00778
$2 \times 5$	65	81,5	$\times 0,000294$ g	= 0,01871 g
			= 0,01901 g	

Aus diesen Versuchsreihen A' I—VI erhellt, daß das dem Harn hinzugefügte  $\text{SO}_4$  in befriedigender Weise wieder gefunden wird.

### B. Bestimmung der Sulfatschwefelsäure + Ätherschwefelsäure.

#### B I. Derselbe Harn wie von A I.

Von diesen 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser werden 100 ccm gekocht mit 50 ccm  $\text{HCl}$  1:1. Nach Abkühlung und Filtrierung wird das Volumen wieder auf 150 ccm gebracht. Hier stimmen also  $7\frac{1}{2}$  ccm Flüssigkeit überein mit 5 ccm von 200 ccm Harn + 30 ccm Wasser.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilungen $\text{BaSO}_4$	Krystall- größe	Gramm $\text{SO}_4$ in 10 ccm Harn Mittelzahl
$2 \times 7\frac{1}{2}$	55,5	81,5	$\frac{1}{2} \times (55,5 + 54)$ $\times 0,000294 = 0,01610 \text{ g}$
$2 \times 7\frac{1}{2}$	54	81,5	

#### B II. Derselbe Harn wie von A II.

Genau so gearbeitet wie in Versuch B I.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteil. $\text{BaSO}_4$	Krystall- größe	Anzahl Verteil. $\text{BaSO}_4$ , umgerechnet auf 81,5	Gramm $\text{SO}_4$ in 10 ccm Harn Mittelzahl
7,5	37	83,5	$\frac{1}{3} \times \frac{81,5}{83,5}$ $\times (37 + 35,5$ $+ 35,5)$ $= 35,137$	$2 \times 35,137$ $\times 0,000294$ $= 0,02066 \text{ g}$
7,5	35,5	83,5		
7,5	35,5	83,5		

#### B III. Derselbe Harn wie von A III.

Genau so gearbeitet wie in Versuch B I.

7,5	37,5	81,5	$\frac{1}{6} \times [37,5$ $+ 37 + 37,5$ $+ 37,5 + \frac{81,5}{84}$ $\times (39 + 37)]$ $= 37,207$	$2 \times 37,207$ $\times 0,000294$ $= 0,02188 \text{ g}$
7,5	37	81,5		
7,5	37,5	81,5		
7,5	37,5	81,5		
7,5	39	84		
7,5	37	84		

B IV fehlt.

B V. Derselbe Harn wie von A V.  
Genau so gearbeitet wie in Versuch B I.

200 ccm Harn + 30 ccm Wasser ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl
7,5	16	81,5	$\frac{1}{3} \times (16 + 16$ $+ 15,5 + 15,5)$ $\times 0,000294$ $= 0,00926 \text{ g}$
7,5	16	81,5	
7,5	15,5	81,5	
7,5	15,5	81,5	

B'. Bestimmung der Sulfatschwefelsäure + Ätherschwefelsäure, wenn dem Harn eine bekannte SO<sub>4</sub>-Menge hinzugefügt worden ist.

B' I. Zu 200 ccm desselben Harns wie in Versuch A I gebraucht wurde, werden 30 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 aq. 2% hinzugefügt. Hiervon werden 100 ccm gekocht mit 50 ccm HCl 1 : 1. Weiter wird genau so gearbeitet wie in Versuch B I.

25 ccm dieser Flüssigkeit oder 20 ccm Harn, zu dem SO<sub>4</sub> hinzugefügt ist, müssen also mehr SO<sub>4</sub> geben als 10 ccm Harn ohne Sulfatzusatz und zwar 0,00778 g.<sup>1)</sup>

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
			Gefunden	Berechnet
2 × 7,5	83	81,5	$\frac{1}{3} \times (83 + 85$ $+ 81,5)$ $\times 0,000294$ $= 0,02437 \text{ g}$	0,01610
2 × 7,5	85	81,5		+ 0,00778
2 × 7,5	81,5	81,5		= 0,02398 g

B' II. Derselbe Harn wie von A II.  
Genau so gearbeitet wie in Versuch B' I.

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> , umgerechnet auf 81,5	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
				Gefunden	Berechnet
7,5	49	83,5	$\frac{1}{4} \times \frac{83}{83,5}$ $\times (49 + 50,5 + 51$ $+ 48) = 48,463$	$2 \times 48,463$ $\times 0,000294$ $= 0,028498 \text{ g}$	0,02066
7,5	50,5	83,5			+ 0,00778
7,5	51	83,5			
7,5	48	83,5			= 0,02844 g

<sup>1)</sup> Für die Berechnung, vgl. A' I, S. 232.

B' III. Derselbe Harn wie von A III.  
Genau so gearbeitet wie in Versuch B' I.

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> , umgerechnet auf 81,5	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
				Gefunden	Berechnet
7,5	52,5	84	$\frac{1}{6} \times \frac{81,5}{84}$ $\times (52,5 + 52$ $+ 51,5 + 52,5$ $+ 51 + 50,5)$ $= 50,121$	$2 \times 50,121$ $\times 0,000294$ $= 0,02947 \text{ g}$	$0,02188$ $+ 0,00778$ $= 0,02966 \text{ g}$
7,5	52	84			
7,5	51,5	84			
7,5	52,5	84			
7,5	51	84			
7,5	50,5	84			

B' IV fehlt.

B' V. Derselbe Harn wie von A V.  
Genau so gearbeitet wie in Versuch B' I.

200 ccm Harn + 30 ccm Sulfat ccm	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub>	Krystall- größe	Gramm SO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn Mittelzahl	
			Gefunden	Berechnet
7,5	28	81,5	$2 \times \frac{1}{4} (28 + 27$ $+ 28,5 + 28)$ $\times 0,000294$ $= 0,01639 \text{ g}$	$0,00926$ $+ 0,00778$ $= 0,01704 \text{ g}$
7,5	27	81,5		
7,5	28,5	81,5		
7,5	28	81,5		

Man sieht, daß die gefundenen Werte mit den berechneten in befriedigender Weise übereinstimmen. Man muß bei der Beurteilung dieser Versuchsergebnisse bedenken, daß keine Sicherheit besteht, ob bei der Erhitzung mit Salzsäure wohl alle Ätherschwefelsäure umgesetzt worden ist oder ob nicht schweflige Säure oder derartige Stoffe ausgetrieben worden sind und zwar bei demselben Harn ohne und nach Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verschiedenem Grade. Indessen, wie gesagt, groß sind die Abweichungen nicht.

### C. Bestimmung des Gesamtschwefels.

25 ccm Harn + 10 ccm Salpeter-Soda-Gemisch erhitzt und von NO<sub>2</sub> befreit. Der Trockenrückstand zu 37,5 ccm aufgelöst (vgl. S. 229). Von dieser Flüssigkeit werden in je  $2 \times 7\frac{1}{2}$  ccm das SO<sub>4</sub> gefällt und das BaSO<sub>4</sub> der zwei Röhren in ein Hämatokrit zusammengefügt.

C I. 1, 2, 3 und 4 stammen von vier Oxydationen, jede von 25 ccm Harn.

ccm	Anzahl Verteilung BaSO <sub>4</sub>	Krystallgröße	Gramm SO <sub>4</sub> aus 10 ccm Harn Mittelzahlen
1. 2 × 7,5	35,5	81,5	$\frac{1}{4} (35,5 + 33,5 + 36 + 36) \times 0,000294 = 0,01036 \text{ g}$
2. 2 × 7,5	33,5	81,5	
3. 2 × 7,5	36	81,5	
4. 2 × 7,5	36	81,5	

C II. 1, 2, 3, 4 und 5 stammen von fünf Oxydationen, jede von 25 ccm Harn.

ccm	Anzahl Verteilung BaSO <sub>4</sub>	Krystallgröße	
1. 2 × 7,5	29,5	81,5	$\frac{1}{4} \times (29,5 + 31,5 + 32,5 + 33,5 + 32) \times 0,000294 = 0,009380 \text{ g}$
2. 2 × 7,5	31,5	81,5	
3. 2 × 7,5	32,5	81,5	
4. 2 × 7,5	33,5	81,5	
5. 2 × 7,5	32	81,5	

C'. Bestimmung des Gesamtschwefels, nachdem nach der Oxydation eine bekannte SO<sub>4</sub>-Menge hinzugefügt worden ist.

Diese Versuchsreihe bezweckt zu untersuchen, inwieweit das nach der Oxydation hinzugefügte SiO<sub>4</sub> zurückgefunden wird.

Nach Oxydation der 25 ccm Harn und Vertreibung des NO<sub>2</sub> ist der Trockenrückstand aufgelöst in 25 ccm Wasser + 12½ ccm Salzsäure. Hiervon werden 2 × 7½ ccm genommen und aus diesen die BaSO<sub>4</sub>-Menge ermittelt (vgl. Protokoll C I.)

Zwei weitere 7,5 ccm werden in einem Rohr mit 1 ccm einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung beschickt; diese 1 ccm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspricht 20,375 Teilstriche. Diese 2 × 7,5 + 1 = 16 ccm werden in zwei weiten Röhren pipettiert, also in jedes Rohr 8 ccm, und dann wird in der vorgeschriebenen Weise BaCl<sub>2</sub> und Aceton hinzugefügt.

C' I. Gebrauchte wurde derselbe Harn von C I.

ccm	Krystallgröße	Anzahl Verteil. BaSO <sub>4</sub> in 10 ccm Harn		Hinzugefügte SO <sub>4</sub> -Menge	
		mit Sulfatzusatz	ohne Sulfatzusatz	Zurückgefunden	Berechnet
1. 2 × 7,5	81,5	56,5		21	20,375
	81,5				
2. 2 × 7,5	81,5	53		19,5	20,375
	81,5				
3. 2 × 7,5	81,5	57		21	20,375
	81,5				
4. 2 × 7,5	81,5	55,5		19,5	20,375
	81,5				

Hier wurde also als Mittelzahl der hinzugefügten  $\text{SO}_4$ -Menge  $\frac{1}{4} \times (21 + 19,5 + 21 + 19,5) = 20,25$  Verteilungen  $\text{BaSO}_4$  oder  $0,00595$  g  $\text{SO}_4$  gefunden, während berechnet war  $20,375$  Teilstriche oder  $0,00599$  g  $\text{SO}_4$ .

C' II. Gebrauchte wurde derselbe Harn von C II.

ccm	Krystallgröße	Anzahl Verteil. $\text{BaSO}_4$ in 10 ccm Harn		Hinzugefügte $\text{SO}_4$ -Menge	
		mit Sulfatzusatz	ohne Sulfatzusatz	Zurückgefunden	Berechnet
1. $2 \times 7,5$	81,5	50			
$2 \times 7,5$	81,5		29,5	20,5	20,375
2. $2 \times 7,5$	81,5	51,5			
$2 \times 7,5$	81,5		31,5	20	20,375
3. $2 \times 7,5$	81,5	54			
$2 \times 7,5$	81,5		32,5	21,5	20,375
4. $2 \times 7,5$	81,5	53			
$2 \times 7,5$	81,5		33,5	19,5	20,375
5. $2 \times 7,5$	81,5	51,5			
$2 \times 7,5$	81,5		32	19,5	20,375

Hier wurde also als Mittelzahl der hinzugefügten  $\text{SO}_4$ -Menge  $\frac{1}{5} \times (20,5 + 20 + 21,5 + 19,5 + 19,5) = 20,2$  Verteilungen  $\text{BaSO}_4$  oder  $0,00594$  g  $\text{SO}_4$  gefunden, während berechnet war  $20,375$  Teilstriche oder  $0,00599$  g.

Aus diesen beiden Versuchsreihen C' I und C' II geht also hervor, daß die nach der Oxydation vorhandenen Substanzen keinen nachteiligen Einfluß auf unsere  $\text{SO}_4$ -Bestimmung ausüben.

**C". Bestimmung des Gesamtschwefels, nachdem vor der Oxydation eine bekannte  $\text{SO}_4$ -Menge hinzugefügt worden ist.**

25 ccm Harn + 10 ccm Salpeter-Soda-Gemisch + 4 ccm einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung werden erhitzt und behandelt, wie unter C beschrieben worden ist. Die 4 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung geben 81,5 Verteilungen  $\text{BaSO}_4$ .

C' I. Gebrauchte wurde derselbe Harn von C I.

1, 2, 3 und 4 stammen von vier Portionen von je 25 ccm Harn, welche separiert oxydiert waren.

ccm Fl.	Kry- stall- größe	An- zahl Ver- teil. BaSO <sub>4</sub>	Anzahl Verteilg. BaSO <sub>4</sub> aus		Gramm SO <sub>4</sub> aus 25 ccm Harn	
			37,5 ccm Flüssigkeit oder 25 ccm Harn + Sulfat- zusatz	25 ccm Harn ohne Sulfatzu- satz <sup>1)</sup>	Gefunden	Berechnet
1. 7,5	81,5	31,5	$\frac{37,5}{3 \times 7,5}$	$\frac{37,5}{2 \times 7,5}$	157,5	(88,1+81,5)
7,5	81,5	31,5	$\times (31,5 + 31,5$	$\times (35,5 + 33,5$	$\times 0,000294$	$\times 0,000294$
7,5	81,5	31,5	$+ 31,5)$ = 157,5	$+ 36 + 36)$ = 88,1	= 0,04630 g	= 0,04086 g
2. 7,5	81,5	35	$\frac{37,5}{3 \times 7,5}$	88,1	177,5	0,04986 g
7,5	81,5	35	$\times (35 + 35$		$\times 0,000294$	
7,5	81,5	36,5	$+ 36,5)$		= 0,05218 g	
3. 7,5	81,5	33,5	$\frac{37,5}{3 \times 7,5}$	88,1	169,17	0,04986 g
7,5	81,5	34,5	$\times (33,5 + 34,5$		$\times 0,000294$	
7,5	81,5	33,5	$+ 33,5)$ = 169,17		= 0,04974 g	
4. 7,5	81,5	33,5	$\frac{37,5}{3 \times 7,5}$	88,1	171,67	0,04986 g
7,5	81,5	33,5	$\times (33,5 + 33,5$		$\times 0,000294$	
7,5	81,5	36	$+ 36)$ = 171,67		= 0,05047 g	

Aus den zwei letzten Spalten geht hervor, daß in den vier Versuchsreihen für 25 ccm mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bereichertem Harn gefunden wurde  $\frac{1}{4} \times (0,04630 + 0,05218 + 0,04974 + 0,05047) = 0,04967$  g, während die berechnete Mittelzahl 0,04986 g beträgt.

C' II. Hier wurde genau so gearbeitet wie bei C' I; es wurde derselbe Harn gebraucht von C II.

1, 2, 3, 4 und 5 stammen auch hier von fünf Portionen von je 25 ccm Harn, welche separiert oxydiert wurden.

Hier wurde eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung benutzt, von der 4 ccm 76,5 Teilstriche BaSO<sub>4</sub> lieferten.

<sup>1)</sup> Vgl. C I, 1, 2 ff.

ccm Flüss.	Kry- stall- größe	An- zahl Ver- teil. BaSO <sub>4</sub>	Anzahl Verteilungen BaSO <sub>4</sub> aus		Gramm SO <sub>4</sub> aus 10 ccm Harn	
			37,5 ccm Flüssigkeit oder 25 ccm Harn + Sulfat- zusatz	25 ccm Harn ohne Sulfatzu- satz <sup>1)</sup>	Gefunden	Berechnet
1. 2 × 7,5	81,5	63	$\frac{37,5}{30}$	$\frac{37,5}{2 \times 7,5} \times \frac{1}{5}$ $\times (29,5 + 31,5)$ $+ 32,5 + 33,5$ $+ 32) = 79,5$	158,75	$(79,5 + 76,5)$ $\times 0,000294$ $= 0,04667 \text{ g}$
	81,5	64	$\times (63 + 64)$ $= 158,75$			
2. 2 × 7,5	81,5	61,5	$\frac{37,5}{30}$	79,5	153,125	$\times 0,000294$ $= 0,04502 \text{ g}$
	81,5	61	$\times (61,5 + 61)$ $= 153,125$			
3. 2 × 7,5	81,5	64,5	$\frac{37,5}{30}$	79,5	156,25	$\times 0,000294$ $= 0,04593 \text{ g}$
	81,5	60,5	$\times (64,5 + 60)$ $= 156,25$			
4. 2 × 7,5	81,5	61	$\frac{37,5}{30}$	79,5	153,125	$\times 0,000294$ $= 0,04502 \text{ g}$
	81,5	61,5	$\times (61 + 61,5)$ $= 153,125$			
5. 2 × 7,5	81,5	64,5	$\frac{37,5}{30}$	79,5	158,125	$\times 0,000294$ $= 0,04649 \text{ g}$
	81,5	62	$\times (64,5 + 62)$ $= 158,125$			

Aus den zwei letzten Spalten geht hervor, daß in den fünf Versuchsreihen für 25 ccm mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bereichertem Harn gefunden wurde als Mittelzahl  $\frac{1}{5} \times (0,04667 + 0,04502 + 0,04593 + 0,04502 + 0,04649) = 0,04583 \text{ g}$ , während die berechnete Mittelzahl **0,04586 g** beträgt.

Also auch wenn vor der Oxydation Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu dem Harn hinzugefügt wird, findet man dasselbe wieder zurück.

<sup>1)</sup> Vgl. C II, 1, 2 ff.