

und das aus der Acetessigsäure gebildete Aceton, sowie die flüchtigen Fettsäuren. Nun wird der Destillationsrückstand mit 400—600 ccm einer 0,1—0,5%igen Lösung von Kaliumdichromat destilliert; diese Lösung läßt man gleichfalls aus einem Tropftrichter nachfließen. Es werden ungefähr 500 ccm Destillat B aufgefangen, das unter Zusatz von 20 ccm einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung und einigen Kubikzentimetern Natronlauge nochmals destilliert wird. Das erhaltene etwa 300 ccm betragende Destillat wird nach Messinger-Huppert mit Jod und Thio-sulfat titriert.

Beurteilung.

Die störenden Stoffe (Glucuronsäure, Acetessigsäure, Acetaldehyd, Traubenzucker) sollen durch die verschiedenen Vorsichtsmaßregeln (Fällung mit Blei, Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Lauge [Traubenzucker]), entfernt oder wirkungslos gemacht werden, doch soll nach Embden und Schmitz bei zuckerhaltigem Harne die Methode nicht zu empfehlen sein.

Das von E. Darmstädter¹⁾ empfohlene Verfahren, das auf der Zerlegung der β -Oxybuttersäure durch konzentrierte Mineralsäuren in Wasser und in Crotonsäure und in der Bestimmung dieser beruht, ist nach Embden und Schmitz nicht brauchbar. Ebenso äußern sich S. Shindo und A. Magnus-Levy. Shindo hat diese Methode abgeändert.

Weitere Bestimmungsverfahren sind empfohlen von L. Michiels und A. Vandermeulen²⁾ u. O. Pribram³⁾.

Eigenschaften.

Die β -Oxybuttersäure bildet einen farb- und geruchlosen Sirup; sie krystallisiert auch in glashellen, plattenförmigen Krystallen (Schmelzpunkt 49—50°), ist levogyr, d. h. sie dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ($[\alpha]_D = -24,12^\circ$ für Lösungen von 1—11%) und gärt nicht; mit Schwefelsäure oder schon mit Wasser erhitzt, bildet sich bei 71—72° schmelzende α -Krotonsäure; durch Oxydation liefert die Oxybuttersäure Aceton. Durch Bleiessig wird sie nicht gefällt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und drehen ebenfalls links.

8. Der Harnstickstoff.

Der im Harne zur Ausscheidung kommende Stickstoff schließt eine Reihe verschiedener Stoffe ein, die man mit dem Namen „stickstoffhaltige Endprodukte“ zu bezeichnen gewohnt ist. Als solche sind zu nennen der Harnstoff, die Harnsäure, das Kreatinin, die Purinbasen, das Ammoniak, auch Aminosäuren und Proteinsäuren. Von diesen genannten Stoffen ist allerdings der Harnstoff diejenige Stickstoffverbindung, die in weitaus reichlichster Menge vorkommt und die infolgedessen auch als das wichtigste stickstoffhaltige Endprodukt der Zersetzung von Eiweißstoffen im Organismus zu betrachten ist. Nach Camerer⁴⁾ entfallen 83% des Stickstoffes auf Harnstoff, 5% auf Ammoniak, 1,6% auf Harnsäure, 0,2% auf Purinbasen, 2% auf Kreatinin, 0,5% auf Hippursäure, der Rest auf andere Stoffe (Reststickstoff).

Vom gesunden, erwachsenen normalen Menschen werden bei gewöhnlicher gemischter Kost in der Tagesmenge — in 24 Stunden — Harn etwa 11—15 g Stickstoff ausgeschieden.

Es ist selbstverständlich, daß die Kenntnis des ausgeschiedenen Stickstoffes zur Berechnung und Bestimmung des Eiweißumsatzes und des Nutzungs-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1902/03. 37. 355.

²⁾ Annal. d. Pharm. 1912. Novbr./Dezbr.; Chem. Ztg. Rep. 1913. 37. 491.

³⁾ Münch. med. Wochenschr. 1912. 59. 1170.

⁴⁾ Der Gehalt des menschlichen Urins an stickstoffhaltigen Körpern, Tübingen 1901.

und Nährwertes einer Nahrung von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Hierzu ist zu erwähnen, daß der größte Teil des zur Ausscheidung kommenden Stickstoffes allerdings durch den Harn erfolgt, daß aber auch die Untersuchung des Kotes für eine richtige Berechnung nach der angedeuteten Richtung hin noch berücksichtigt werden muß, da in diesem die nicht zur Resorption gekommenen Eiweißstoffe und deren Umwandlungsprodukte enthalten sind. Vom gesunden Organismus wird die gleiche Menge Eiweiß, die zur Resorption gelangt, im Körper zersetzt und kommt im Harn und Kot zur Ausscheidung.

Nach J. Bang¹⁾ entspricht praktisch die totale Stickstoffmenge des Harnes dem gesamten Eiweißumsatz in dem betreffenden Zeitraume, da auf anderem Wege, weder durch die Haut, noch durch die Lungen, Eiweißstickstoff nicht ausgeschieden wird. Mit Exkrementen verläßt nur ein kleiner Bruchteil des Eiweißes (täglich etwa 1 g), der nicht zur Resorption gelangt ist, den Körper. Nur die unbedeutende Eiweißmenge, die dem täglichen Verbrauch an Haar, Nägeln und Epithelien entspricht, kann im Harn natürlich nicht wieder gefunden werden. Aus der Bestimmung der gesamten Stickstoffmenge des Harnes kann daher der gesamte Umsatz von Eiweiß im Organismus genau berechnet werden. Die Verteilung des Stickstoffes auf die verschiedenen Harnbestandteile ist unter normalen Bedingungen ziemlich konstant, so daß durch die Bestimmung dieser Verteilung entschieden werden kann, wie weit im gegebenen Falle der Stoffumsatz normal oder pathologisch ist und welches die eventuell vorliegende Abnormität ist; auch geben die verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen des Harnes Aufschluß über Einzelheiten des Eiweißumsatzes.

In pathologischen Fällen, bei Diarrhöen, Fieber, Schweiß, Erkrankung der Nieren und des Herzens erscheint nicht aller Stickstoff im Harn; bei Resorption von stickstoffhaltiger Flüssigkeit, von Exsudaten, ist dieser Stickstoff aber wieder sehr vermehrt.

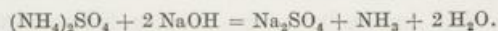
Für die angegebenen Zwecke wird man vorteilhaft in erster Linie die Gesamtstickstoffbestimmung in Anwendung ziehen. In besonderen Fällen wird es von Interesse sein, einen annähernden Überblick der Stickstoffverteilung im Harn zu gewinnen; hierzu fehlt es nicht an guten Methoden, besonders die der Bestimmung des Harnstoffes sind so ausgebildet, daß dieser mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Quantitative Bestimmung des Gesamtstickstoffes.

1. Bestimmung nach Kjeldahl.²⁾

Prinzip.

Hier wird der Gesamtstickstoff durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak, das von der Schwefelsäure gebunden wird, übergeführt, das Ammoniak wird aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit abdestilliert und titrimetrisch bestimmt.



¹⁾ a. a. O.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1883. 22. 366.

Erforderliche Lösungen zur Kjeldahlschen Bestimmung.

1. Eine Schwefelsäure, bestehend aus 3 Vol. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Schwefelsäure oder auch eine Auflösung von 200 g Phosphorsäureanhydrid in 1 Liter reiner konzentrierter Schwefelsäure; auch konzentrierte Schwefelsäure allein, mit der man, wie E. Salkowski gefunden hat, in allen Fällen auskommt.

2. Salpetersäurefreie Natronlauge von 1,35 spez. Gew. (270 g NaOH im Liter).

3. Schwefelkaliumlösung (40 Teile Kalium sulfuratum in 1 Liter), zur Zersetzung etwa gebildeter Quecksilberamidverbindungen.

4. $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure. S. 50.

5. $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. S. 53.

6. Metallisches Quecksilber. E. Salkowski verwendet einige Kubikzentimeter (5–6) einer 10%igen Lösung von Mercuriacetat; auch Kupfersulfat und Kaliumsulfat werden an Stelle des Quecksilbers empfohlen.

Die Reagenzien müssen rein sein, man kann oder soll sich davon durch einen blinden Versuch überzeugen.

Ausführung.

Je nach der Konzentration des Harnes werden 5 oder 6 ccm desselben in einem ungefähr 200–300 ccm fassenden Kölbchen (Fig. 32) mit rundem Boden mit 10–20 ccm der Schwefelsäuremischung oder der konz. Schwefelsäure unter Zusatz eines Tropfens von metallischem Quecksilber versetzt; die Mischung wird in dem schiefgestellten Kölbchen auf einem Drahtnetze mit einer anfangs kleineren, später größeren Flamme so lange erhitzt,

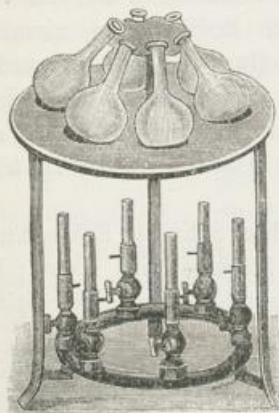


Fig. 32.

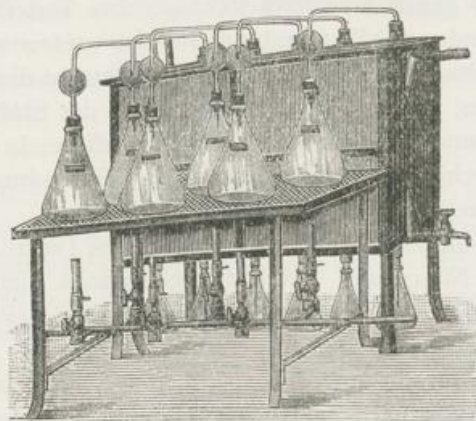


Fig. 33.

bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist; nach dem Eintritte dieses Zeitpunktes setzt man aber das Erhitzen noch kurze Zeit, $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde fort; irgendwelche schwarze kohlige Teile dürfen sich an der inneren Glaswand nicht vorfinden. Das Kölbchen ist mit einer gestielten Glaskugel verschlossen. Nach dem Abkühlen bringt man den Inhalt des Kölbchens mit wenig Wasser in den etwa 750 ccm fassenden Destillierkolben (Erlenmeyerkolben), spült das Kölbchen möglichst oft aus, damit nichts zurückbleibt, verdünnt noch bis zu etwa 250 ccm und setzt nach dem Erkalten oder Abkühlen rasch 80 ccm der Natronlauge — bei Anwendung von 20 ccm Schwefelsäure, bei weniger Säure auch entsprechend weniger Lauge, der Inhalt im Kolben muß aber stark alkalisch reagieren —, 25 ccm Schwefelkaliumlösung oder so viel,

daß alles Quecksilber als Schwefelquecksilber ausgefällt ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint, dann einige dünne Stückchen Zink zur Vermeidung allenfallsigen Stoßens zu und verbindet rasch mit dem Destillationsrohr (Fig. 33). Letzteres taucht in einen 450—500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben oder in ein Becherglas, das 50—100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure enthält; die Spitze des Destillationsrohres läßt man etwas in die Flüssigkeit eintauchen. Sobald deutlich Wasserdämpfe übergehen, braucht das Destillationsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit zu tauchen; man stellt daher die Vorlage, das Glas mit der $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure, tiefer. Nachdem etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert sind, spritzt man das anfangs in die Säure getauchte Rohr mit destilliertem Wasser ab und titriert die im Überschuß zugesetzte Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ Normallauge unter Zusatz von Cochenilletinktur oder Lackmus oder am besten von wenigen Tropfen einer Luteollösung (S. 57) als Indicator zurück. (Man stellt sich bei der Verwendung von Cochenille oder Lackmus als Indicator ein damit gefärbtes Glas mit Wasser beim Titrieren zum Beobachten des Farbenumschlages daneben.) Auch Methylrot ist brauchbar (Übergang von Rot in Gelb). Die durch das überdestillierte Ammoniak neutralisierten Kubikzentimeter Schwefelsäure multipliziert man mit 1,401, um zu erfahren, wieviel Milligramme Stickstoff die angewandten Kubikzentimeter Harn enthielten. Zum Beispiel:

Vorgelegt wurden 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure,

zum Rücktitrieren verbraucht 45 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge,

durch das Ammoniak sind also 55 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure neutralisiert,

die angewendeten 5 ccm Harn enthielten daher

$$55 \cdot 1,401 = 77,05 \text{ mg N, } 100 \text{ ccm} = 1,541 \text{ mg N.}$$

Multipliziert man den gefundenen N mit 2,142, so erhält man den Harnstoff.

Man kann bei dem Zerstören des Harnes auch Kupfersulfat und Kaliumsulfat an Stelle des Katalysators Quecksilber nehmen; der Zusatz von Schwefelkaliumlösung erübrigt sich dann; weiter kann das Aufschließen in einem langhalsigen Rundkolben vorgenommen werden, in dem auch zugleich die Destillation ausgeführt wird.

In einen solchen Rundkolben von etwa 750 ccm Inhalt aus Jenaer Glas bringt man 5 ccm Harn, 10—15 ccm konz. reiner Schwefelsäure, 0,25—0,5 g krystallisiertes Kupfersulfat und 4,5 g Kaliumsulfat und erhitzt wie angegeben, erst mit kleiner, dann mit größerer Flamme, bis die Flüssigkeit grün geworden ist; zur Beendigung der Oxydation unterhält man noch eine halbe Stunde lang ein ruhiges Sieden des Kolbeninhaltes. Nach dem Abkühlen verdünnt man den Kolbeninhalt mit etwa 200 ccm Wasser, setzt die nötige Menge Natronlauge hinzu, verbindet den Kolben mit dem Kühler, destilliert und bestimmt das Ammoniak wie angegeben.

J. Bang hält die Verwendung von 2 ccm Harn für vollkommen genügend, die größeren Mengen für überflüssig und unpraktisch, da damit nur ein Zeitverlust und ein größerer Verbrauch an Lösungen verbunden sind. Er verwendet einen Rundkolben mit langem Halse aus Jenaer Glas von 300 ccm Inhalt, bringt in diesen den ganz genau abgemessenen Harn, 2 ccm, 10 ccm konz. Schwefelsäure, eine Messerspitze pulverisiertes Kupfersulfat und einen Teelöffel festes Kaliumsulfat und erhitzt in der angegebenen Weise. Nach dem Aufschlusse und dem Abkühlen gibt man 50 ccm Wasser in den Kolben, kühlt ab, bringt dann 70 ccm 30%iger Lauge, einige dünne Stückchen Zink dazu, verbindet mit dem Destillationsapparate und verfährt weiter wie oben.

Beurteilung.

Die Kjeldahische Bestimmung ist, wie schon angegeben, die einfachste und sicherste Methode, die die Ausführung einer großen Anzahl von solchen Bestimmungen nebeneinander ermöglicht und nur eine geringe Überwachung der Arbeit erfordert.

In einem Laboratorium wird man selbstverständlich diese Methode zu Rate ziehen; aber auch in jedem kleinen Laboratorium kann man die Bestimmung vornehmen, da man bei der Zerstörung jedes beliebige andere Gestell (es gibt solche besondere, sehr zweckmäßige für 1 Kolben passend) und zur Destillation jeden gewöhnlichen Kühler verwenden kann; man hat nur nötig, sich die Zerstörungskolben vorrätig zu halten.

Als Indikatoren halte ich neutrale Lackmuslösung (S. 56) oder besonders Luteol (ebenda) für die besten.

2. Verfahren zur Mikrobestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl geben an C. M. Öhme¹⁾, Ljungdahl.²⁾ Nach letzterem werden 0,5—1,0 ccm Harn, sehr genau gemessen, in einem langhalsigen Kjeldahl-Kolben von 50 ccm Inhalt aus hartem Glase mit 1 ccm konz.

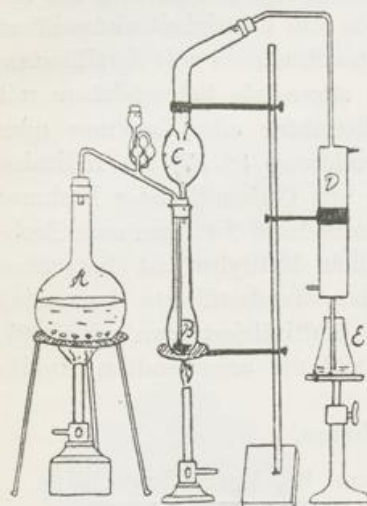


Fig. 34

Schwefelsäure, einigen Körnern Kupfersulfat und einer Messerspitze (0,5 g) Kaliumsulfat (K_2SO_4) aufgeschlossen, was 5—20 Minuten in Anspruch nimmt. Nach der eingetretenen Grünfärbung setzt man das Sieden noch 20 Minuten fort und destilliert nach Zusatz von Lauge in bekannter Weise usw. Es empfiehlt sich, hier mit Wasserdampf zu destillieren, d. h. das Ammoniak in die vorgelegte Säure überzutreiben und auch den Destillierkolben direkt zu erhitzen. H. Lührig³⁾ hat nach der von J. Bang angegebenen Weise gearbeitet mit wenigen Abänderungen und den abgebildeten Apparat benützt. Fig. 34. Bei der Anwendung der Mikromethoden müssen genau geprüfte Meßgefäße, Büretten, Pipetten mit Teilung in $\frac{1}{20}$ ccm verwendet werden; die Ablesung hat genauestens (Lupe) zu erfolgen.

Öhme verfährt ähnlich, er empfiehlt als Indikator Methylrot (1:1000); der Farbumschlag ist hier von rot in kanariengelb.

V. C. Myers⁴⁾ gibt ein Verfahren an, das wie das von O. Folin u. Ch. J. Farmer⁵⁾ empfohlene darauf beruht, daß man 1 ccm des auf das 10—20fache verdünnten Harnes in einem Reagenzglas mit 0,1 ccm konz. Schwefelsäure, 0,05—0,1 g Kaliumsulfat und 1 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung 5 Minuten über einem Mikrobrenner kocht. In der verdünnten, auf

ein bestimmtes Volumen gebrachten aufgeschlossenen Lösung bestimmt man den Ammoniakgehalt (Ammoniumsulfat) kolorimetrisch unter Vergleich einer Lösung mit einem bestimmten Gehalte an reinem Ammoniumsulfat nach Zusatz einer verdünnten Nesslerlösung und unter Benützung des von Autenrieth-Koenigsberger empfohlenen Kolorimeters.

3. Um bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach Kjeldahls Methode die Destillation des gebildeten Ammoniaks zu ersparen, wendet L. de Jager⁶⁾ die Formoltitrierung an. Er schlägt, da das verwendete Kupfersulfat oder Quecksilber vorher entfernt werden müssen, folgenden Gang vor.

40 ccm Harn werden mit 5 g Natriumacetat und mit so viel einer 10%igen Eisenchloridlösung (zur Entfernung der Phosphate) versetzt, bis die Farbe rotbraun erscheint. Man füllt bis zu 50 ccm auf. Die Mischung wird in ein Erlenmeyersches Kölbchen gebracht, dieses genau gewogen und der Inhalt zum Kochen erhitzt, wobei die Phosphorsäure als Eisenphosphat gefällt, während das im Überschuße zugesetzte Eisen als basisch essigsaures Salz niedergeschlagen wird. Das Kölbchen wird nun mit Wasser bis zum ursprünglichen Gewichte versetzt, noch einmal auf die Flamme gestellt und die Flüssigkeit heiß filtriert. Von dem Filtrate werden nach dem Abkühlen 10 ccm = 8 ccm Harn abgemessen und im Kjeldahlschen Kolben mit 0,5 g Kupfersulfat, 3 g Kaliumsulfat und 8 ccm Schwefelsäure erhitzt. Zu dem in Wasser gelösten Reaktionsprodukte setzt man langsam 10 ccm einer 10%igen Natriumsulfidlösung und erhitzt zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man bringt den Inhalt im Kjeldahlkolben in ein Meßkölbchen, spült den Kolben mit Wasser nach, kühlt ab und füllt auf 100 ccm auf. Man

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1918. 55. 17.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 1917. 83. 115.

³⁾ Pharm. Centralh. 1921. 62. 438; J. Bang, Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. J. F. Bergmann, Wiesbaden 1916. und 1920.

⁴⁾ Münch. med. Wochenschr. 1915. 62. 1076.

⁵⁾ Journ. of Biolog. Chem. 1912. 11. 493.

⁶⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1910. 67. 1.

filtriert 50 ccm, entsprechend 4 ccm ursprünglichen Harnes ab und neutralisiert die Säure mit starker Natronlauge unter Zusatz von 3 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung (Lackmus gibt nicht ganz richtige Werte) bis zur Rotfärbung, worauf man so viel starke Salzsäure zusetzt, bis die rote Farbe eben verschwunden ist; nun wird mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zur Rosafärbung titriert, dann werden 6 ccm neutralisiertes Formalin zugesetzt, worauf wieder bis zur Rosafärbung mit der $\frac{1}{10}$ n-Lauge titriert wird. Beim Zusetzen der Lauge erfolgt Wärmeentwicklung; man muß die Lauge vorsichtig zugeben und einen etwaigen Überschuß sofort durch Säurezusatz absättigen, damit Ammoniak nicht zu Verlust geht.

L. de Jager fand brauchbare Werte.

4. Bestimmung des Stickstoffes nach der Methode von P. Rona und R. Ottenberg.¹⁾

5 ccm Harn werden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 bis 8 Tropfen einer 1%igen Platinchloridlösung als Katalysator aufgeschlossen, mit etwa 100 ccm destilliertem Wasser quantitativ in einen ungefähr 350 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gespült, mit 6—7 Tropfen einer Lackmuslösung (Lackmus von Kubel-Tiemann, von Kahlbaum bezogen) versetzt und etwa 20 ccm 33%iger Natronlauge hinzugefügt; dann wird an der Wasserleitung abgekühlt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit weiter 33%ige Natronlauge zuerst kubikzentimeterweise, dann, wenn die blaue Farbe nicht mehr so schnell verschwindet, (wenn nötig, unter Kühlung) tropfenweise hinzugegeben, bis die Farbe eben blau geworden ist. Man macht die Flüssigkeit mit $\frac{1}{5}$ n-Säure wieder schwach sauer oder neutral und fügt nun bis zur deutlich blauen Farbe $\frac{1}{5}$ n-Lauge hinzu. Dann wird tropfenweise $\frac{1}{5}$ n-Säure zugesetzt, bis eben die erste deutliche Abweichung nach dem Violett auftritt. Um diesen Punkt deutlich zu erkennen, muß man eine Vergleichslösung von rein blauer Farbe benutzen, die folgendermaßen hergestellt wird: 150 ccm destillierten Wassers werden mit 1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Lauge und 10 Tropfen Lackmus versetzt. Bei der Verwendung dieser Lösung ist der Umschlag stets mit Leichtigkeit erkennbar. Nun fügt man zu der so neutralisierten Lösung 30 ccm Formaldehyd, das vorher unter Anwendung von Phenolphthalein gerade bis zur beginnenden Rosafärbung neutralisiert worden ist, titriert mit $\frac{1}{5}$ n-Lauge, fügt noch, sobald die Farbe beginnt blau zu werden, 1 ccm einer $\frac{1}{2}$ %igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert weiter bis zum ersten Auftreten der violetten Farbe, die als Mischfarbe von Lackmus und Phenolphthalein entsteht. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge gibt direkt die entsprechende Ammoniak- und Stickstoffmenge an.

Beurteilung.

Die nach der „Formelmethode“ 4 gewonnenen Werte stimmen mit den durch Destillation erhaltenen gut überein. Zu bemerken ist nur, daß hier die Phosphate nicht entfernt werden und daß bei Anwesenheit von viel Phosphat die Werte unter Umständen etwas zu hoch ausfallen.

5. Die von J. Liebig²⁾ angegebene direkte Titration des Harnstoffes in dem von Phosphaten und Sulfaten durch Baryt, von Chloriden [nach Pflüger³⁾] durch Silbernitrat befreiten Harnes mit einer auf eine 2%ige Harnstofflösung eingestellten Mercurinitratlösung unter Mitverwendung einer Normalsodalösung ist weder eine sichere, noch auch eine einfache oder bequeme Methode, sie ist im Gegenteil sehr kompliziert; man muß besonders darauf eingearbeitet sein, wenn man einigermaßen zufriedenstellende Ergebnisse bekommen will; dazu kommt noch, daß mit diesem Verfahren ebenfalls der Gesamtstickstoff und nicht etwa der Harnstoff allein bestimmt wird.

Im Prinzip beruht das Verfahren auf der Eigenschaft des Harnstoffes, mit Mercurinitrat eine unlösliche Verbindung — $2\text{CO}(\text{NH})_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{HgO}$ — zu geben. Das Ende der Reaktion wird erkannt, wenn ein herausgenommener Tropfen der Mischung mit Natriumbicarbonat zusammengebracht gelb gefärbt wird. (Bildung von basischem Quecksilbernitrat.) Die Liebig'sche Methode hat nur noch historisches Interesse.

B. Glassmann⁴⁾ hat eine Abänderung des Verfahrens gebracht, auch Friedländer⁵⁾.

6. Als Ersatz für die Kjeldahl'sche hat J. Jolles⁶⁾ eine Methode empfohlen, die darauf beruht, daß der größte Teil der stickstoffhaltigen Bestandteile bei der Behandlung mit Bromnatronlauge den Stickstoff direkt abgibt und daß durch Oxydation mit Permanganat die nicht direkt zersetzungsfähigen Stoffe in solche Körper übergehen, die in der angegebenen Weise reagieren.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1910. 24. 354.

²⁾ Liebigs Annal. 1853. 85. 209.

³⁾ Pflügers Archiv Physiol. 1880. 21. 248.

⁴⁾ Berl. Bericht. 1906. 39. 705.

⁵⁾ Zentralbl. inn. Mediz. 1901. 22. Nr. 30.

⁶⁾ Münch. med. Wochenschr. 1921. 68. 1225.