

Romanzement, wengleich im Portlandzement ein grösserer Teil der Bestandteile mit Kieselsäure verbunden ist als im Romanzement, was auch die Farben der zwei Sorten hinreichend beweisen. Die Menge des freien Kalkes konnte bis heute noch nicht bestimmt werden, aber einige meiner Untersuchungen bestärken mich in meiner Annahme, dass der Gehalt an freiem Kalk im Portlandzement grösser ist.

Auch in analytischer Hinsicht ist diese Beobachtung interessant. Wenn man Kalzium als oxalsaures Kalzium fällt, muss man es, um es wägen zu können, in Kalk umwandeln. Wenn diese Umwandlung längere Zeit in Anspruch nimmt, so kann der Kalk Schwefeldioxyd binden. Je grösser also die Menge Kalk ist, um so mehr Schwefeldioxyd kann er binden. 0,1 g Kalk kann in einer Stunde 0,00107 g Schwefeldioxyd absorbieren.

Was für den Zement gilt, kann auch für alle anderen Körper gelten, welche freien Kalk enthalten.

Eine bequeme Urometer-Form und eine genaue Abänderung der Hypobromitmethode.

Von

William M. Dehn.¹⁾

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Illinois.)

Mehr als 40 Urometer²⁾, die in verschiedenem Mafse klinische Anpassungsfähigkeit mit wissenschaftlicher Genauigkeit vereinigen, sind

¹⁾ Aus dem Englischen übersetzt von der Redaktion.

²⁾ Das folgende Verzeichnis von Urometern ist vermutlich nahezu vollständig; es ist chronologisch geordnet. Davy, (1854) Philosophical Magazine (4) **7**, 386; Le Conte, (1858) Comptes rendus **47**, 237; Knop, (1860) Chemisches Zentralblatt 1860, 244; diese Zeitschrift **9**, 226; Hüfner, (1871) Journal für praktische Chemie (2), **3**, 1; Yvon, (1873) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **19**, 3; Sleich-Hüfner, (1874) Journal für praktische Chemie (2) **10**, 262; Russel-West, (1874) Journal of the Chemical Society (London) **27**, 749; Apjohn, (1875) Chemical News **31**, 36; Magnier de la Source, (1875) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **21**, 290; Blackly, (1876) Journal of the Chemical Society (London) **30**, 466; Dupré, (1877) Ebenda **31**, 534; Simpson-O'Keefe, (1877) Ebenda **31**, 538; Reynolds, (1878) Philosophical Magazine (5) **5**, 146, 151; de Thierry, (1881) Comptes rendus **93**, 520; Squibb's, (1884) Ephemeris **2**, 438; Greene, (1884) Comptes rendus **97**, 1141; Gerrard, (1884) Pharmaceutical Journal (3) **15**, 464; Eykman, (1884) Recueil

bereits zur Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode erfunden und empfohlen worden. Nachdem ich verschiedene Urometer geprüft und benutzt habe, halte ich es gleichwohl für angezeigt, eine neue Form für das Urometer in Vorschlag zu bringen, die im hiesigen Laboratorium seit 2 Jahren im Gebrauch ist und sich sowohl für klinische als auch für wissenschaftliche Zwecke ausgezeichnet bewährt hat.

Die Hauptvorzüge, die das neue Urometer empfehlen, sind:

1. Es ist nicht teuer.¹⁾
2. Es ist fest und reinlich.
3. Es ist einfach und leicht zu handhaben.
4. Es gibt rasch genaue Resultate.

Hinsichtlich der Konstruktion des Urometers sind besonders folgende Punkte hervorzuheben:

1. Es gestattet, 2 cc Urin auf 0,01 cc genau abzulesen.
2. Es gestattet, den Urin nach Wunsch langsam oder schnell einfließen zu lassen.
3. Es gestattet, den Urin mitten in eine Säule von Hypobromitlösung zu bringen, so dass diese stets im Überschuss ist.
4. Es gestattet, Hypobromitlösung zuzugeben, nachdem der Stickstoff entwickelt ist.

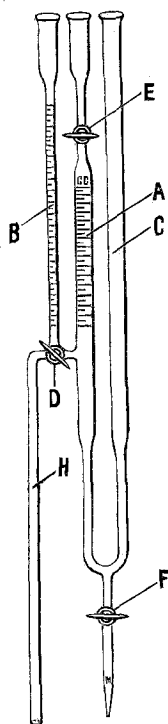
des travaux chimiques des Pays-Bas **3**, 125; Doremus, (1885) Journal of the American chemical Society **7**, 72; Allen, (1885) Journal of the Society of Chemical Industrie **4**, 179; Pharmaceutical Journal (3) **15**, 673; Lunge, (1885) Pflüger's Archiv **37**, 45; Marschall, (1887) Zeitschrift für physiologische Chemie **11**, 178; Fredericq, (1889) Journal of the Chemical Society (London) **83**, 186; Heaton-Vasey, (1890) Analyst **15**, 107; Warden, (1890) Ebenda **15**, 201; Bartley, (1890) Journal of the American chemical Society **12**, 283; Lunge, (1890) Journal of the Society of Chemical Industry **9**, 21; Zeitschrift für anorganische Chemie (1898) 130; Hinds, (1893) Chemical News **68**, 214; Colquhoun, (1893) Ebenda **67**, 123; **70**, 101; Barbera, (1894) Annales de Chimie **15**, 341; Granville, (1894) Chemical News **69**, 25; Jolles, (1897) diese Zeitschrift **36**, 221; della Torre, (1897) Annali Chim. Farm. **25**, 196, 201; Moreigne, (1897) Journal de Pharmacie et de Chimie (6) **5**, 321; Chassevant, (1898) Chemisches Zentralblatt (1898) **1**, 527; de Böhlingk, (1898) Ebenda (1898), **2**, 1287; Benoit, (1899) Journal de Pharmacie et de Chimie (6), **11**, 9; Selliers, (1903) Annales de Chimie analytique appliquée **8**, 210; Wentzki, (1904) Pharmazeutische Zeitung **49**, 898; Camerer, (1905) Zeitschrift für Biologie **46**, 322; Salm, (1905) Chemisch Weekblad **1**, 12.

¹⁾ Das Urometer kann von einem geschickten Glasbläser zum Preise von 8—12 Mark leicht hergestellt werden.

5. Es bringt den Stickstoff leicht unter Atmosphärendruck.

Konstruktion des Urometers.

Fig. 27.



Der Teil A kann aus dem oberen Ende einer beschädigten Bürette (zweckmäßiger aus einer Hempelburette) durch Anschmelzen des Glashahns E so hergestellt werden, dass die Zahlen auf der eingeteilten Skala rückwärts laufen. Oberhalb des seitlichen Ansatzrohres, das zu dem Glashahn D führt, sollen sich etwa 20—30 cc graduierter Röhre erstrecken; unterhalb dieses Punktes soll die Röhre die gleiche Flüssigkeitsmenge fassen können. Der Glashahn E soll nach der Röhre A hin so fest wie möglich geschlossen werden, da sonst Blasen von frei gemachtem Stickstoff in der seitlichen Ansatzröhre¹⁾ zurückgehalten werden. B ist eine 2 cc-Pipette, die in $\frac{2}{100}$ cc geteilt ist. Der Glashahn D ist derart befestigt oder verstopft, dass er nur in den beiden Richtungen eines rechten Winkels Flüssigkeit durchlässt. Wenn der Griff des Glashahns sich in der auf der Figur angedeuteten Stellung befindet, kann keine Flüssigkeit durchgehen; steht der Griff wagerecht, so kann Flüssigkeit von B durch die Röhre H ablaufen; befindet sich der Griff in senkrechter Stellung, so kann eine in B befindliche Flüssigkeit in die Röhre A fließen. Die Pipette B und die schmale Ansatzröhre des Trichters oberhalb des Glashahns E sollen dieselbe lichte Weite haben, es können sonst leicht Luftblasen zwischen Flüssigkeitsschichten zurückgehalten werden. Im übrigen ist die Einrichtung des Urometers aus der Abbildung (Figur 27) ersichtlich.

¹⁾ Der ganze Apparat wird in der Mitte von einer Universalklammer gehalten, die an einem Ringstativ befestigt ist. Nachdem der Urin zu der Hypobromitlösung zugegeben worden ist und etwas Hypobromitlösung durch die Trichter- röhre oberhalb des Glashahns E hineingelaufen ist, wird das Urometer leicht auf die linke Seite gedreht und kann in dieser Lage verbleiben, bis die Ablesung vorgenommen wird. Die durch die aufsteigenden Gasblasen hervorgerufene Reibung an den Glaswänden ist geringer als die durch die Flüssigkeit selbst.

Kalibrierung.

Die Röhre A muss kalibriert werden. Dies kann leicht in folgender Weise geschehen. Die Röhren A und C werden mit destilliertem Wasser gefüllt, letztere wird am oberen Ende zugekorkt; man lässt nun durch den Glashahn F bestimmte Mengen ab. Die Pipette B muss gleichfalls kalibriert werden. Dies geschieht am besten durch Füllen mit Quecksilber und Ablassen bestimmter Mengen durch die Röhre H. Colquhoun¹⁾ lenkt die Aufmerksamkeit auf Fehler von 2—6 $\frac{1}{10}$, die in der Anwendung gewöhnlicher Pipetten zum Abmessen des in der Analyse meist verwendeten 1 cc Urin liegen. Es ist leicht ersichtlich, dass die in diesem Urometer benutzte Pipette, die fein kalibriert ist und Ablesungen bis auf 0,01 cc gibt, diesen Fehler praktisch auf Null herabsetzt.

Gebrauchsanweisung.

Zum Gebrauch des Urometers öffne den Glashahn E und schliesse die Hähne D und F. Fülle Hypobromitlösung durch das obere Ende der Röhre C ein, bis wenige Kubikzentimeter der Lösung in die Trichter-röhre oberhalb des Hahns E aufgestiegen sind. Schliesse Hahn E²⁾ und öffne Hahn F, so dass der Überschuss von Hypobromitlösung in der Röhre C durch den verengten Teil abläuft; die Hypobromitlösung in A steht dann unter Atmosphärendruck. Drehe den Hahn D in wagerechte Stellung und wasche die Röhren B und H mit wenigen Kubikzentimetern des zu untersuchenden Urins aus; dann fülle die Pipette B mit Urin, so dass sie keine Luft mehr enthält und der Meniskus genau auf den Nullpunkt einsteht³⁾. Drehe den Hahn D sorgsam von der in der Figur angedeuteten Stellung in die senkrechte, so dass 1 cc Urin zu der in der Röhre A befindlichen Hypobromitlösung fiesst. Obschon unmittelbares

1) Chemical News 70, 102; siehe auch Hinds, Ebenda 68, 214.

2) Wenn die Röhre A oberhalb des Zeichens cc (siehe Figur 27) nicht eingeteilt oder kalibriert ist, muss der Meniskus auf den Nullpunkt eingestellt werden; die dort vorhandene Luft muss bei den Ablesungen des frei gemachten Stickstoffs natürlich in Betracht gezogen werden. Am besten ist es nichtsdestoweniger, die Röhre A bis zum Glashahn E zu teilen und zu kalibrieren, dann geht keine Zeit mit dem Einstellen des Meniskus verloren.

3) Die Pipette fasst 2 cc, indessen wird gewöhnlich nur 1 cc gebraucht. Sollte der Meniskus versehentlich den Nullpunkt überschritten haben, so können auch irgendwelche andere Punkte zur Einstellung benutzt werden, um 1 cc Urin zu der Hypobromitlösung zufließen zu lassen. Sind die Urine arm an Harnstoff, so gestattet die 2 cc-Pipette, auch etwas mehr als 2 cc zuzugeben.

Aufbrausen eintritt, kann man den Urin, ohne befürchten zu müssen, dass Hypobromitlösung oder der frei gemachte Stickstoff in die Pipette B steigt, langsam oder schnell zugeben.

Gewöhnlich ist es vorteilhaft, einige Kubikzentimeter Hypobromitlösung durch die Trichterröhre oberhalb des Hahns E zuzugeben. Diese spülen allen Urin ab, der möglicherweise an den Glaswandungen oberhalb der Hypobromitlösung haften könnte, helfen wesentlich durch Zerstören etwaigen Schaums¹⁾, der die Ablesung erschweren würde, lösen alle Kohlensäure²⁾, die der lösenden Wirkung des Hypobromits entgangen ist, und erhöhen das spezifische Gewicht der durch Urin verdünnten Hypobromitlösung in A auf das der in C befindlichen Lösung.

Nach der üblichen Wartezeit werden die Höhen der Hypobromitlösung in den Röhren A und C ausgeglichen, und das Stickstoffvolum wird abgelesen. Die Zeit, die diese Manipulation in Anspruch nimmt, beträgt 1—2 Minuten; die ganze Zeit, die zu einer Bestimmung erforderlich ist, hängt davon ab, wie lange man vor der Ablesung stehen lässt.

Salikowsky³⁾ empfiehlt 30 Minuten stehen zu lassen, Colquhoun⁴⁾ stellt fest, dass 20 Minuten genügen, während Doremus⁵⁾ daran festhält, dass bei Verwendung guter Hypobromitlösung nur 3—4 Minuten zu verstreichen brauchen, bevor man zur Ablesung des Stickstoffvolums schreitet. Bei Anwendung einer 2-prozentigen Harnstofflösung habe ich kein Anwachsen des Volumens nach 10 Minuten bemerkt, ebenso konnte ich 24 Stunden stehen lassen — vorausgesetzt, dass die Temperatur die gleiche blieb. Bei Urinen indessen wurde ein Anwachsen des Stickstoffvolumens durch Stehenlassen erhalten; zum Beispiel gaben 1,6 cc Urin

nach 2	12	18	67	200 Minuten
ein Volum von 14,75	14,95	15,25	15,30	15,50 cc N.

Dieses wachsende Freiwerden von Stickstoff ist an die Gegenwart von Harnsäure, Kreatinin und anderen Bestandteilen des Urins gebunden, die durch das Hypobromit nur langsam verseift und oxydiert werden. Aus diesem Grund kann längeres Stehenlassen einen Fehler mit sich

¹⁾ Urine, die reichlich Eiweiss enthalten oder die schon beginnende Ammoniakspaltung zeigen, wirken leicht durch Schäumen störend.

²⁾ Siehe W. D. Greene, American chemical Journal 8, 124.

³⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie 10, 110.

⁴⁾ Chemical News 70, 101.

⁵⁾ Journal of the American chemical Society 7, 74.

bringen und sollte deshalb vermieden werden. Es wird daher empfohlen, nur eine Zeit von 5—10 Minuten stehen zu lassen.

Die Berechnung des Prozentgehaltes an Harnstoff in dem Urin kann sich ganz einfach gestalten. Es wird in dem Urometer eine Bestimmung des durch eine Normal-Harnstofflösung¹⁾ frei gemachten Stickstoffvolums ausgeführt. Wenn zum Beispiel 1 cc einer 2-prozentigen Harnstofflösung 8 cc Stickstoff liefert und 1 cc Urin 6 cc Stickstoff ergibt bei derselben Temperatur und unter dem gleichen Druck, dann enthält der Urin $1,5 \frac{0}{0}$ Harnstoff oder 15 g im Liter.

Die Schwankungen der Temperatur und des Druckes während eines Arbeitstages sind meist so gering, dass täglich nur eine Bestimmung des durch die Normal-Harnstofflösung frei gemachten Stickstoffs nötig ist, vorausgesetzt, dass die Beschaffenheit des benutzten Hypobromits dieselbe bleibt.

Harnstofflösungen können leicht von jedem für Harnanalysen hinreichend ausgebildeten Analytiker hergestellt werden; sie lassen sich Monate lang aufbewahren, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

Alter 0,01	1	2	24	60 Tage
N 8,35	8,34	8,36	8,36	8,34 mg (Theorie 9,3).

Die Bestimmungen wurden alle mit Hypobromitlösung ausgeführt, die auf dieselbe Weise hergestellt war.

Vielleicht dürfte es sich nach den Angaben einiger Forscher²⁾ empfehlen, verschiedene Harnstofflösungen, wie 1-, 1,5- und 2-prozentige in Übereinstimmung — innerhalb $\frac{1}{2} \frac{0}{0}$ — mit dem Harnstoffgehalt der untersuchten Urine anzuwenden.

Die folgenden Versuche zeigen die Genauigkeit der angewandten Methode; alle Bestimmungen wurden bei derselben Temperatur und gleichem Druck mit aliquoten Teilen einer und derselben Hypobromitlösung angestellt.

¹⁾ Greene (Journal of the American chemical Society 7, 168) empfahl zuerst „eine zweite gleichartige Bestimmung des Gasvolumens, das bei der Zersetzung einer bekannten Menge Harnstoff frei wird“. Doremus (Ebenda 7, 169) verlangte zur Bereitung oder Darstellung von Harnstofflösungen die Geschicklichkeit eines Arztes. Die Methode ist noch nicht veröffentlicht worden.

²⁾ Le Conte, Journal de Pharmacie et de chimie (6) 17, 471; Gamier, Ebenda (6) 19, 137; Duggan, American chemical Journal 4, 47.

	Urin	2-prozentige Harnstoff- lösung	Mischung von Urin mit 2-prozentiger Harnstoff- lösung zu gleichen Teilen
1.	7,10 cc	7,71 cc	7,40 cc
2.	7,12 «	7,69 «	7,42 «
3.	7,10 «	7,70 «	7,41 «
Mittel	7,11 cc	7,70 cc	7,41 cc

Der berechnete Wert war 7,405. Hier übten die anderen Bestandteile des Urins keinen Einfluss auf die Reaktion zwischen dem Harnstoff und der Hypobromitlösung aus.

Die Methode, vergleichende Bestimmungen mit Normal-Harnstofflösungen zu machen, ist die Einfachheit selbst und schliesst eine wissenschaftliche Genauigkeit ein, die nicht annähernd von anderen Modifikationen der Hypobromitmethode erreicht wird. Erstens vermeidet sie, wie oben erwähnt wurde, die sekundäre Einwirkung des Hypobromits auf andere Stickstoff abgebende Bestandteile des Urins; zweitens überhebt sie uns der Notwendigkeit, Korrekturen für Temperatur, Druck und Tension des Wasserdampfs anzubringen, und endlich schliesst sie den Fehler aus, der in unvollständiger Reaktion zwischen Hypobromit und Harnstoff, in ungenügender Entwicklung freien Stickstoffs, besteht.

Die Vernachlässigung von Korrekturen für Temperatur, Druck und Tension des Wasserdampfes kann möglicherweise einen Fehler von 12 % mit sich bringen.¹⁾

Meist wird bei klinischen Versuchen der Unterschied in den Gasvolumen vernachlässigt und 8 % wird fast allgemein, aber unrichtiger Weise, als Korrektionsfaktor für die Unvollständigkeit der Reaktion benutzt.

Russell und West²⁾ zeigten, dass durch Zufall das Anwachsen im Volum des Gases, wenn dasselbe im feuchten Zustand und bei einer Temperatur von 18° gemessen wird, fast genau die 8 % Stickstoff ausgleicht, die gewöhnlich wegen Unvollständigkeit der Reaktion nicht entwickelt werden; aber es muss bestritten werden, dass verschiedene Fehler sich völlig aufheben oder Sicherheit geben können selbst für nur angenäherte, klinische Werte.

1) Zwischen den Grenzen des Luftdruckes von 760—740 mm und der Temperatur von 0—35°.

2) Journal of the Chemical Society (London) 27, 749.

Dieser Ausfall an Stickstoff war der Gegenstand umfangreicher und verschiedenartiger Diskussionen, nicht allein was seine Grösse¹⁾, sondern auch die Ursache oder die Ursachen dieses Verlustes anbelangt.

Vier Gründe wechselnden Ausfalls von Stickstoff sind:

1. Dauer des Stehens;
2. Temperatur der Reaktion;
3. Gegenwart organischer Substanzen;
4. Qualität des Hypobromits.

Der erste dieser Einflüsse wurde weiter oben schon besprochen; höhere Temperaturen²⁾ und die Gegenwart solcher organischer Substanzen wie Glukose³⁾ und Azetessigester⁴⁾ vermindern, wie sicher festgestellt ist, den Ausfall an Stickstoff. Der vierte erwähnte Grund, die Beschaffenheit des Hypobromits, wurde, obwohl in der Literatur⁵⁾ darauf hingewiesen wird, nicht im einzelnen untersucht; nichtsdestoweniger kann, wie weiter unten gezeigt wird, dieser Grund allein zu so verschiedenen Resultaten

1) Die verschiedenen angegebenen Werte sind die folgenden:

Yvon	0,0 %/o, Journal de Pharm. et de Chimie (4) 24 , 209;
Quinquaud . . .	0,0 %/o, Comptes rendus 93 , 82;
Le Conte	0,0 %/o, Journal de Pharm. et de Chimie (6) 17 , 471;
Schleich	1,0 %/o, Journal für praktische Chemie (2) 10 , 26;
Pflüger-Bohland	1,3 %/o, Pflüger's Archiv 38 , 503;
Pflüger-Schenck	2,7—10 %/o, Pflüger's Archiv 37 , 399;
Hüfner	6,0 %/o, Chemisches Zentralblatt 1878, 303;
Russel-West . .	6,0 %/o, Journal of the Chemical Society (London) 27 , 749;
Mehn	8—15 %/o, Bulletin de la Société de Paris (2) 33 , 410;
Duggan	8 %/o, American Chemical Journal 4 , 47.

Meine Zahlen, die ich mit den verschiedenen Hypobromitlösungen erhalten habe, zeigen einen Verlust von 5,5—13 %/o.

2) Salkowsky, Zeitschrift für physiologische Chemie **10**, 110; Dupré, Journal of the Chemical Society (London) **31**, 534; Yvon, Journal de Pharmacie et de Chimie (4) **24**, 209; Oechsner de Koninek, Zentralblatt für Physiologie **8**, 439.

3) Mehu, Comptes rendus **89**, 175; Esbach, Ebenda **89**, 417; Jacoby, diese Zeitschrift **24**, 316; Jay, Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **33**, 105; Mehu, Ebenda (2) **33**, 410; Fauconnier, Ebenda (2) **33**, 103; Esbach, Ebenda (2) **34**, 632.

4) Jacoby, diese Zeitschrift **24**, 318.

5) Raynolds, Philosophical Magazine (5) **5**, 150; Le Conte, Journal de Pharmacie et de Chimie (6) **17**, 471; Garnier, Ebenda (6) **19**, 137; Bott, Journal of the Chemical Society (London) **58**, 931; Quinquaud, Comptes rendus **93**, 82; Wormley, Chemical News **45**, 22.

wie 5,5—13 % Ausfall an Stickstoff führen. Mehrere Forscher geben an, dass das Hypobromit frisch bereitet werden müsse, allein die folgenden Untersuchungen zeigen, dass frisch bereitetes Hypobromit nicht unbedingt erforderlich ist. Tatsächlich können verschiedene Hypobromitlösungen von gleicher Wirksamkeit kaum hergestellt werden. Die Methode, vergleichende Bestimmungen mit einer 2-prozentigen Harnstofflösung auszuführen, erlaubt es, die Beschaffenheit des Hypobromits zu vernachlässigen, denn beide, die Harnstofflösung und der Urin, werden unter denselben Bedingungen für Temperatur und Druck mit der nämlichen Hypobromitlösung behandelt.

Das unten benutzte Hypobromit war in üblicher Weise dargestellt durch Lösen eines Teiles Soda in $2\frac{1}{2}$ Teilen Wasser und Behandeln von 100 cc dieser Lösung mit 10 cc Brom.

Lösungen A, B, C und E wurden hergestellt ohne Kochen beim Zugabe der Gesamtmenge Brom; die Lösung D wurde dargestellt unter Kochen auf dem Wasserbade während der Zugabe des Broms (15 Minuten); Lösungen B und C wurden mit 5 cc Urin behandelt und dann bis zur angegebenen Zeit an der Luft stehen gelassen. Alle Angaben sind in Milligrammen Stickstoff gemacht, die von 1 cc einer 2-prozentigen Lösung in Freiheit gesetzt wurden, wobei jede Korrektur für Kalibrierung, Temperatur, Druck etc. angebracht ist; der berechnete Stickstoffgehalt beträgt 9,33 mg.

NaBrO	Zeitdauer	mg Stickstoff		Zeitdauer	I	II
		I	II			
A	1 Stunde	8,28	8,29	2 Tage	8,27	8,28
B	4 Tage	8,79	8,78	5 Tage	8,80	8,75
C	14 Tage	8,78	8,82	16 Tage	8,65	8,10 ¹⁾
D	1 Stunde	8,10	8,12	2 Tage	8,21	8,22
E	1 Stunde	8,18	8,19	2 Tage	8,23	8,25

Die Zahlen zeigen, dass 2—3 Tage altes Hypobromit wirksamer ist als frisch bereitetes und dass das für Urin benutzte Hypobromit, obwohl es zur Zeit seiner Entfärbung etwas wirksamer ist als frisch bereitetes Hypobromit, übereinstimmende Resultate ergibt.

Auf der Tatsache, dass jede Hypobromitlösung übereinstimmende Resultate liefert, beruht die Genauigkeit der Methode; denn wenn die

¹⁾ Die Hypobromitlösung wurde farblos.

nämliche Hypobromitlösung unter den gleichen Bedingungen für Temperatur und Druck, für dieselbe Zeitdauer gleichen Harnstoffmengen gegenüber gleich wirksam ist (die eine in reinem Wasser, die andere in Urin), bleibt als einzige Fehlerquelle, die möglicherweise in Betracht käme, der Umstand, dass eine sekundäre Reaktion mit anderen Bestandteilen des Harns eintreten könnte; allein, wie oben gezeigt wurde, wurde dieser Fehler praktisch auf Null reduziert durch Begrenzung der Zeitdauer des Stehens.

Die folgenden Zahlen zeigen die Genauigkeit der Methode mit Hypobromiten verschiedener Wirksamkeit.

NaBrO	Zeitdauer	cc N von 2-prozentiger Harn- stofflösung	cc N von Urin	Berechnet o/o Harnstoff
A	1 Tag	7,45	6,33	1,699
B	4 Tage	7,90	6,72	1,101
C	14 Tage	7,92	6,71	1,694
D	1 Tag	7,30	6,21	1,701
E	1 Tag	7,36	6,28	1,700

Die Art und Weise, in welcher der Stickstoff der Harnstoff-Hypobromit-Reaktion eine Einbusse erleidet, war der Gegenstand verschiedener Meinungsdivergenzen. Fauconnier¹⁾ war der erste, der aussprach, dass der Stickstoff teilweise zu Salpetersäure oxydiert wird; Foster²⁾ glaubt, dass der fehlende Stickstoff Cyansäure bildet; Luther³⁾ indes zeigte, dass Teile von ihm schliesslich in einer Verbindung erhalten werden, die sich wie Ammoniak verflüchtigt. Ich habe folgende Beobachtung gemacht: Wird eine Hypobromitlösung mit einer Harnstofflösung behandelt, bis diese entfärbt ist, so kann die Zugabe von Hypobromit ein Entweichen von Stickstoff verursachen und verdünnte Schwefelsäure ein Entweichen von Brom. Auf diese Weise wird die Gegenwart eines Molekularzustandes, der sowohl die NH_2 - als auch die ClO -Gruppe enthält, bewiesen. Dieser Gegenstand soll im hiesigen Laboratorium weiter untersucht werden.

Urbana, Illinois, 15. August 1905.

¹⁾ Diese Zeitschrift **19**, 508; Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **3**, 102; Zeitschrift für physiologische Chemie **13**, 502.

²⁾ Jahresberichte über die Fortschritte der Tierchemie **9**, 150.

³⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie **13**, 501.