

Silber und chromsaurem Kali. Fällt man jetzt in der unveränderten Flüssigkeit bis zum Ueberschiessen des Silbers, so hat man zusammen den Schwefelwasserstoff und das Chlor gefällt. Zieht man das im Filtrat durch Kochsalz bestimmte überschüssige Silber und jenes dem Chlor entsprechende von der ganzen Menge der zugesetzten Silberlösung ab, so bleibt die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Menge übrig.

Die Methode ist sehr scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Ist endlich der ganze Schwefelgehalt durch Silberlösung gefällt, so kann man im Filtrat durch Stärkelösung und Jodlösung die Menge der unterschwefligen Säure bestimmen.

#### Sechszehntes Capitel.

### H a r n s t o f f.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77,2 Grm. reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Litre gelöst. 1 CC. dieser Lösung = 0,010 Grm. Harnstoff.

Die Bestimmung des Harnstoffs ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählig zusetzt, und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlenensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem



weissen Präcipitate. Führt man mit dem Zusatze von Quecksilbersalz und kohlen-saurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlen-saurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merk-bare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 Atom Harnstoff 4 Atome Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Queck-silberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlen-saurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Queck-silberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurück-gegangen, und diese giebt nun mit kohlen-saurem Natron einen gelben Niederschlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harn-stoffs auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harn-stofflösung mit kohlen-saurem Natron einen weissen Niederschlag giebt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlen-saurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhän-gig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0,1 Grm. Harnstoff, zu 10 CC. Flüssigkeit gelöst, 10 CC. einer Quecksilberlösung, welche 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0,720 Grm. Queck-silberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 CC. 0,0772 Grm. oder 1 Litre 77,2 Grm. Quecksilberoxyd enthält.

Liebig giebt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maass-flüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel ab-weichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz im reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilber-



oxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeiscyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77,2 Grm. Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale mit Wärme in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Litre verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehentnormal, geben, sind zwei:

1) Die Zehentlösung, mit 10,8 Grm. Oxyd im Litre, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlen saurem Natron zu geben, und es würden für 0,2 Grm. Harnstoff grosse Mengen bis zu 140 CC. Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2) Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 CC. einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 CC. der Quecksilberflüssigkeit 0,010 Grm. Harnstoff anzeigen, so werden 10 CC. 0,1 Grm. Harnstoff anzeigen. 0,1 Grm. ist 1 Proc. von den 10 CC. der Harnstofflösung, und die 10 CC. der Quecksilberlösung geben, wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt, 1,0 Proc. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 CC. der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfließen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlen saurem Natron hinzu. Sobald nun ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück, und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa  $\frac{1}{2}$  CC. auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlen sauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste



Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendet. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man 0,1 Grm. reinen Harnstoff ab, löst in 10 CC. Wasser und setzt 10 CC. Quecksilberlösung hinzu. Jetzt gießt man eine Probe auf ein Uhrglas, und bringt zwei Tropfen kohlensaure Natronlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekanntem Mengen hervorzubringen suchen.

Zum Eintröpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 12, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfließen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer, störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird in praktischen Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Fig. 12.



Kohlensaures Natron.

Versuche, diese Methode zu verbessern, haben mir keine erfolgreiche Resultate gegeben.

Zunächst glaubte ich durch Darstellung eines neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds dem Ziele in der Art näher zu kommen, dass eben nur der Harnstoff ausgefällt würde. Man hätte alsdann nach Abklärung der Flüssigkeit zu prüfen gehabt, ob ein Zusatz von Quecksilbersalz noch eine neue Fällung gebe oder nicht. Ein solches neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man als Doppelsalz mit salpetersaurem Kali. Da sich jedoch das Salz nicht ohne Trübung löste, so war die Lösung selbst wieder sauer geworden. Und da ausserdem der Harnstoffniederschlag auf 4 At. Quecksilberoxyd nur 1 At. Salpetersäure enthielt, so mussten in jedem Falle 3 At. Salpetersäure austreten. Es war also auf diesem Wege nichts zu erreichen.

Ein zweiter Versuch ging dahin, den Harnstoff vollkommen mit Quecksilbersalz zu fällen, um nach einer Filtration im Niederschlage den Gehalt an Quecksilberoxyd zu bestimmen. Der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoffniederschlag ist in Jodkalium löslich, in Kochsalz aber nicht. Durch Jodkalium wird er erst gelb gefärbt, dann röther, bis sich Quecksilberjodid gebildet hat, und dieses sollte sich in derselben Menge Jodkalium, durch welche es entstanden ist, lösen. Es wäre alsdann die verbrauchte Menge Jodkalium ein Maass des Quecksilberoxyds und somit des Harnstoffs. Allein das Verhalten zeigte sich nicht exact. In verdünnten Flüssigkeiten löste sich das Quecksilberjodid gar nicht mehr,

wenn auch schon viel Jodkalium im Ueberschuss vorhanden war. Das Ende der Erscheinung liess eine Unsicherheit von vielen Cubikcentimetern zu.

Eine andere Substanz, welche den Harnstoff überhaupt fällte, fand sich nicht in den entsprechenden Capiteln der Lehrbücher, und es möchte somit beim ursprünglichen Verfahren sein Bewenden behalten.

