

zur Marke und lässt 24 Stunden stehen. Nun filtrirt man durch ein trockenes Filter, verreibt  $200\text{ cm}^3$  des Filtrates mit Calciumhydroxyd, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt; man filtrirt abermals ab und bringt eine abgemessene Menge des Filtrates ( $10$  bis  $15\text{ cm}^3$ ) und ebensoviel der nach *Salkowsky* bereiteten alkalischen Chlorbaryumlösung<sup>1)</sup> in eine  $35$ — $40\text{ cm}$  lange, an einem Ende zugeschmolzene Röhre, zieht das andere Ende der letzteren aus und erhitzt sie  $4$ — $5$  Stunden auf  $200$ — $220^\circ$ . Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in einen Destillirkolben, treibt das Ammoniak durch Erhitzen mit Magnesiumoxyd oder Natriumhydroxyd aus, fängt es in zehntelnormaler Schwefelsäure auf und bestimmt den Ueberschuss der letzteren auf jodometrischem Wege (siehe Seite 42). Im Destillationsrückstand bestimmt man die Kohlensäure; besser ist es aber, den Harnstoff aus dem gefundenen Ammoniak zu berechnen und als Correctur von dem erhaltenen Werthe  $3$  Procent in Abzug zu bringen.  $1\text{ cm}^3$  zehntelnormale Schwefelsäure entspricht  $0.001701\text{ g}$  Ammoniak =  $0.0029975\text{ g}$  Harnstoff.

Nach Versuchen von *E. Pflüger* und *Bleibtreu*<sup>2)</sup> gibt diese Modification absolut genaue Resultate, wenn man in der eingeschmolzenen Mischung sowohl die präformirte Kohlensäure, als auch das präformirte Ammoniak berücksichtigt und deren Menge in einer besonderen Probe bestimmt.

Nach *P. Cazeneuve* und *Hugounenq*<sup>3)</sup> geht Harnstoff beim Erhitzen mit Wasser leicht vollständig in Ammoniumcarbonat über, während die anderen stickstoffhaltigen Harnbestandtheile keine Zersetzung erleiden. Man füllt  $10\text{ cm}^3$  des vorher mit Thierkohle entfärbten Harns nebst  $20\text{ cm}^3$  Wasser in ein Rohr ein, schließt es zu und erhitzt es eine halbe Stunde auf  $180^\circ$ . Nach dem Erkalten titirt man das aus dem Harnstoff entstandene Ammoniumcarbonat mit Normalschwefelsäure.

2. Verfahren von *Knop-Hüfner*. Nach diesem Verfahren wird der Harnstoff durch Natriumhypobromit (der von *Knop* zur Ammoniakbestimmung empfohlenen „Bromlauge“) zersetzt und der entwickelte Stickstoff in einer Messröhre aufgefangen.

Die Bromlauge erhält man durch Auflösung von  $100\text{ g}$  Natriumhydroxyd in  $250\text{ cm}^3$  Wasser und Zusatz von  $25\text{ cm}^3$  Brom

1) Man versetzt  $1\text{ l}$  gesättigter Chlorbaryumlösung mit  $15$ — $20\text{ cm}^3$  Natronlauge vom specifischen Gewicht  $1.34$ .

2) *Z. f. a. Ch.* XXVIII. 377. *Arch. f. ges. Physiol.* 44. 10.

3) *Z. f. a. Ch.* XXVII. 119. *Bull. soc. chim.* 48. 82