

## Zur Bestimmung der Acidität und Alkalinität des Harnes.

Von

**Dr. Ernst Freund und Dr. Gustav Toepfer.**

(Der Redaction zugegangen am 2. Februar 1895.)

In einer «Ueber die Bestimmung der Acidität des Harnes» betitelten Arbeit<sup>1)</sup> versucht Herr Dr. Lieblein nachzuweisen, dass das von uns zur Trennung einfachsauren Phosphates vom zweifachsauren Phosphate im Harn angewendete Verfahren<sup>2)</sup> einen Fehler von 3,5% zu Gunsten der sauren Phosphate in sich schliesse.

Dieser Fehler erklärt sich nach Dr. Lieblein «sehr einfach aus der allgemein bekannten und unbestrittenen Thatsache, dass bei Zusatz von Chlorbaryum zu einfachsaurem Phosphat nicht blos einfachsaures Baryumphosphat gefällt wird, sondern dass der Niederschlag auch etwas normales Baryumphosphat enthält. Die Bildung dieses normalen Phosphats kommt dadurch zu Stande, dass die Reaction zwischen einem Theil des einfachsauren Natriumphosphates und dem Chlorbaryum verläuft nach



Neben dem normalen Phosphat entsteht zweifachsaures, welches in Lösung bleibt. Daher rührt der Bestimmungsfehler».

Die Form dieser Kritik ist eine so zuversichtliche, dass sie bei flüchtigem Lesen als wahr und überzeugend imponiren muss. Eine eingehende Betrachtung allerdings zeigt, dass die ganze Kette formelgegürteter Schlussfolgerungen sammt

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XX, 1.—2. Heft, S. 52.

<sup>2)</sup> Siehe Dr. Ernst Freund: Ueber eine Methode zur Bestimmung von einfachsaurem Phosphate neben zweifachsaurem Phosphate im Harn. Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1892, S. 38.

der «allgemein bekannten und unbestrittenen Thatsache», auf der sie aufgebaut sind, unrichtig ist.

Zur Vermeidung jeder weitläufigen Auseinandersetzung wollen wir uns begnügen, die diesbezüglichen Stellen aus Kraut-Gmelin's und Dammer's Handbuch zu citiren:

Kraut-Gmelin, II. Bd., I. Abtheilung, S. 272. D. Orthophosphorsaurer Baryt.

b) Zweidrittel: Man fällt Chlorbaryum durch  $\frac{2}{3}$  gesättigtes phosphorsaures Natron oder Ammoniak. Berzelius A. 11, S. 114. Ueberschüssiges phosphorsaures Ammoniak würde dem Niederschlag Säure entziehen, Mitscherlich. Schwach überschüssiges Natronsalz bewirkt diese Veränderung nicht, daher der Niederschlag, einerlei ob dieses Salz oder ob Chlorbaryum bei der Darstellung im Ueberschuss blieb, nahezu dieselbe Zusammensetzung zeigt. H. Ludwig, Arch. Pharm. [2], 56, 265, J. B. 1847 u. 1848, P. 339.

Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, II. Bd., 2. Theil, Seite 385.

Dibaryumphosphat: entsteht 1. aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Fällt man  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und lässt den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit, so entsteht  $\text{BaHPO}_4$  aus dem zuerst gebildeten  $\text{BaH}_2(\text{PO}_4)_2$ , Berzelius A. 11, 114. — Ludwig, A. Ph. [2] 56, 265. Zunächst entsteht eine gallertige Fällung, Joly C. r. 103, 1129.

Im Gegensatze zu Herrn Dr. Lieblein stimmen also Berzelius, H. Ludwig und Joly darin überein, dass bei der Fällung von einfachphosphorsaurem Natron mit Chlorbaryum lediglich einfachphosphorsaures Baryum entstehe. Wieso also Herr Dr. Lieblein davon sprechen kann, dass die Entstehung von gesättigt phosphorsaurem Baryum hierbei eine allgemein bekannte und unbestrittene Thatsache sei, ist unerklärlich. Es lässt nur die Fassung des Dammer'schen Citates ahnen, was vielleicht die Quelle des Irrthumes des Herrn Dr. Lieblein geworden ist. Herr Dr. Lieblein hat sich vielleicht durch die anfänglich entstehende saure Reaction täuschen lassen, ohne wie dies bei quantitativen chemischen

Methoden doch selbstverständlich ist, abzuwarten, bis die eingeleitete Reaction abgelaufen ist. Man kann sich jederzeit überzeugen, dass, wenn man nach vollzogener Fällung, wie dies ja doch stets bei einer Fällung geschieht, wartet, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, die saure Reaction für Laemus nicht mehr vorhanden ist.

Zudem kommt noch, dass es sich — die Methode wurde nur für Urin publicirt — auch nach der Meinung des Herrn Dr. Lieblein nur um 3,5% handelt, die nach seiner Ansicht als zweifachphosphorsaures Salz gelöst seien. Bei 0,1—0,2% Lösung von einfachphosphorsauren Salzen (höher concentrirte Lösungen kommen im Urin ja nicht vor) bedeutet das einen Fehler von 0,0045%. Es ist wahrlich nicht der Mühe werth, auch nur ein Wort noch über diesen überflüssigen Streit zu verlieren.

An einer anderen Stelle setzt sich Herr Dr. Lieblein über eine chemische Thatsache hinweg, die man mit Grund als allgemein bekannt und unbestritten bezeichnen kann. Herr Dr. Lieblein sagt nämlich auf S. 85:

«Wenn nun auch Farbstoffe bekannt wären, welche die Acidität von Alkaliphosphaten in der von Freund und Toepfer angestrebten Weise zu bestimmen gestatteten, so stünde einem solchen Verfahren ein schwerwiegendes principiellcs Bedenken entgegen. Freund und Toepfer wollen die Acidität so bestimmen, dass sie durch Zusatz von Lauge alle Phosphate in die normalen überführen. Der Verbrauch an Lauge wäre das Maass für die Acidität. Der Harn enthält aber Erdalkalien, welche bewirken, dass bei Zusatz von Lauge ein nicht näher bestimmbarer, in jedem einzelnen Falle anderer Antheil der Phosphorsäure als einfachsaures Phosphat der Lösung entzogen wird. Schon aus diesem Grunde ist das Bemühen um eine Bestimmung der Acidität des Harnes mittelst Farbstoffen ein vergebliches». Herr Dr. Lieblein behauptet also, dass bei Zusatz von Lauge in Lösungen von Kalksalzen nur secundäres Phosphat ausfalle! Man traut seinen Augen nicht, wenn man das liest.

Dass man aus Kalksalzlösungen durch Zusatz überschüssiger Lauge normales Phosphat erhält, ist wohl eine so

allgemein bekannte Thatsache, dass man glauben sollte, sie nicht erst durch Citate stützen zu müssen.

Kraut-Gmelin, II. Bd., 1. Abtheilung, S. 365.

3. Fällt man Chlorcalcium durch gesättigt phosphorsaures Natron oder durch eine Mischung von  $\frac{2}{3}$  gesättigtem phosphorsaurem Natron einem At. Ammoniak, so entsteht gesättigt phosphorsaurer Kalk.

Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, II. Band, 2. Theil, S. 321.

Tricalciumphosphat. Darstellung: Aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_3$ , aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_3$ .

Es kann also kein Zweifel sein, dass, wenn bei einer Lösung, die  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthält, ein Zusatz von freiem Alkali gesättigt phosphorsaurer Kalk bildet, auch im Urin bei Zusatz von freiem Alkali gesättigt phosphorsaurer Kalk entsteht. — Dass bei einer Titration die Lauge langsam zugesetzt wird, kann Dr. Lieblein kaum als Einwand erheben.

Zudem sei wiederum darauf hingewiesen, dass es sich im Urin um so minimale Mengen handelt, dass sie für unsere Schlussfolgerungen auf die Alkaleszenzverhältnisse überhaupt belanglos sind.

Auf Seite 80 findet sich: «Freund und Toepfer bezeichnen diesen Farbstoff fälschlich aber consequent als Alizarin». Dr. Lieblein erweckt mit dieser Aeusserung die Meinung, als ob wir lediglich auf die Handelsmarke uns verlassend einen Farbstoff verwendet hätten, der eigentlich etwas ganz anderes war, als wir geglaubt. Wir begnügen uns demgegenüber, zu citiren, dass auf S. 86 und auf S. 102 unserer Arbeit eigens der Name alizarinsulfonsaures Natron angeführt ist und darauf hingewiesen, dass wir der Kürze wegen nur Alizarinlösung schreiben. — Besonders ereifert sich Herr Dr. Lieblein gegenüber der von uns vorgeschlagenen Verwendung des Phenolphthaleins.

Auf S. 84 findet sich: «Das ist gerade so, als wollte Jemand bei der Titrirung von Chlor mit Silber die Endreaction daran erkennen, dass auf Zusatz eines Tropfens Silberlösung

in der trüben Flüssigkeit kein weiterer Niederschlag entsteht. Wer sich übrigens die Mühe nimmt, mit Phenolphthalein in der von Freund und Toepfer angegebenen Weise zu titrieren, kann sich leicht von der völligen Unbrauchbarkeit des Verfahrens überzeugen. Ein solcher Vorschlag kann nicht ernst genommen werden».

Wenn Herr Dr. Lieblein sich die Mühe nehmen wird, die Gay-Lussac'sche Methode in ihrem Original kennen zu lernen, so wird er daraus lernen können, dass die Endreaction dieser Methode, die bekanntlich zu den feinsten Bestimmungen gehört, sich auf das Eintreten des letzten Niederschlages in der nicht filtrirten Flüssigkeit gründet, also ganz in derselben Weise vorgenommen wird, die Herr Dr. Lieblein als «nicht ernst zu nehmen» darstellt.

Uebrigens sind wir in der glücklichen Lage, darauf hinweisen zu können, dass gerade für die Verlässlichkeit dieses Vorgehens bei der Titrirung mit Phenolphthalein drei Bestätigungen vorliegen:

1. P. Mohr: Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung der Magen-Acidität nach Dr. G. Toepfer. Laboratorium des Prof. Weiske, Breslau. Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XIX, Heft 6, S. 647.
2. O. F. Nazaroff: Neue Methode der Bestimmung der freien und gebundenen Salzsäure mittelst Reaction von Toepfer (unter Controlle des Docent Fawitzky). (Wratsch 1894, Nr. 36—40.)
3. Dr. A. Hammerschlag: Zusammenfassendes Referat über neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Magenkrankheiten. Wr. klinische Rundschau 1895, 1, 12.

Wir halten uns nach dem Vorstehenden der Mühe überhoben, auf die weiteren kritischen Bemerkungen Dr. Lieblein's einzugehen und erwähnen blos, dass Herr Dr. Lieblein bezüglich der von ihm mitgetheilten Einwirkung des sauren, harnsauren Natrons auf Dinatriumphosphat vergessen hat, zu citiren, dass gerade in der besprochenen Arbeit diese Einwirkung von uns mitgetheilt wurde.