

Ueber die Bestimmung der Acidität des Harns.

Eine Erwiderung.

Von

Dr. Victor Lieblein.

(Aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.)
(Der Redaction zugegangen am 22. Juni 1895.)

Im 20. Bande dieser Zeitschrift S. 455 ff. machen die Herren Dr. Freund und Töpfer Ausstellungen an einigen, in meiner Abhandlung über die Bestimmung der Acidität des Harns enthaltenen Angaben. Diese Einwände will ich im Interesse der Sache im Folgenden berichtigen.

1. Wenn man eine Lösung von einfachsaurem Natriumphosphat Na_2HPO_4 mit Chlorbaryum ausfällt, so wird nicht alle Phosphorsäure niedergeschlagen. Diese Erfahrung ist durchaus nicht neu, man weiss schon seit langer Zeit, dass es aus diesem Grunde nicht möglich ist, die Phosphorsäure des einfachsauren Phosphats durch Fällen mit Barytsalz quantitativ zu bestimmen. Die in Lösung bleibende Phosphorsäure lässt sich leicht mit molybdänsaurem Ammon nachweisen. Freund¹⁾ selbst hat sich von der Richtigkeit der Sache dadurch überzeugt, dass in der Flüssigkeit mittelst Uransalz Phosphorsäure noch nachweisbar und bestimmbar ist.

Freund war anfangs der Meinung, es sei einfachsaures Baryumphosphat in Lösung geblieben; später²⁾ äusserte er sich mit Dr. Töpfer, sein einfachsaures Natriumphosphat

¹⁾ Freund, Centralblatt f. d. med. Wissenschaften, 1892, S. 689.

²⁾ Freund und Töpfer, diese Zeitschr., Bd. 19, S. 100.

habe zweifachsaures Phosphat enthalten. Was sie zu dieser Angabe bewogen hat, ist nicht ersichtlich, aber aus ihr geht doch hervor, dass die beiden Autoren glauben, die in Lösung gebliebene Phosphorsäure sei als zweifachsaures Phosphat vorhanden. Auch ich¹⁾ bin der Ansicht, dass der nicht gefällte Rest Phosphorsäure als zweifachsaures Salz in Lösung sei, erkläre mir aber diesen Umstand durch die Annahme, dass sich bei der Fällung nicht bloß einfachsaures Baryumphosphat BaHPO_4 bilde, sondern dass sich ein Theil des Natriumphosphates mit dem Chlorbaryum umsetze nach

$$4 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 4 \text{BaCl}_2 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 8 \text{NaCl}.$$

Demnach entstände aus einem Theil des Natriumphosphats also normales Baryumphosphat, welches sich dem Niederschlag beimengt und zweifachsaures, welches in Lösung bleibt. Der Grund für diese Annahme liegt in der Thatsache, dass nach dem Ausfällen der (gegen Lackmus) alkalisch reagirenden Lösung von einfachsaurem Phosphat mit Chlorbaryum die Flüssigkeit eine ausgesprochen saure Reaction aufweist.

Freund und Töpfer stimmen also mit mir darin überein, dass die Phosphorsäure als zweifachsaures Phosphat in Lösung bleibt. Nur in der Erklärung der Erscheinung weichen wir von einander ab. Während die beiden Autoren eine Verunreinigung des von ihnen verwendeten Natriumphosphates mit zweifachsaurem Phosphat als die Ursache betrachten, nehme ich die Bildung des zweifachsauren Phosphates während der Reaction an. Es fragt sich zunächst, welche von den beiden Meinungen die richtige ist.

Mir hat zu meinen Versuchen Natriumphosphat gedient, das ich so oft umkrystallisirt habe, bis es chlorfrei war; dieses lieferte dann beim Glühen genau die berechnete Menge Pyrophosphat. Wegen dieses Ergebnisses, und weil das leicht lösliche zweifachsaure Natriumphosphat beim Umkrystallisiren doch zugleich mit dem Chlornatrium des käuflichen Salzes hat entfernt werden müssen, ist ein Gehalt meines Präparates

¹⁾ Lieblein, diese Zeitschr., Bd. 20, S. 65.

an zweifachsaurem Phosphat ausgeschlossen und das Auftreten der sauren Reaction am Ende der Fällung kann nicht in der Gegenwart von präformirtem zweifachsaurem Phosphat seinen Grund gehabt haben.

Freund und Töpfer dagegen geben mit aller Bestimmtheit an, ihr einfachsaures Natriumphosphat habe auf 86 Gewichtstheile Phosphorsäure 3 Gewichtstheile Phosphorsäure als zweifachsaures Phosphat enthalten, ohne diese Behauptung weiter zu begründen. Die Frage, wie Freund und Töpfer zu dieser Ansicht gelangt sind, soll vorläufig noch offen bleiben. Aber wenn die beiden Herren sich bei ihren Versuchen ebenfalls eines wiederholt umkrystallisirten Phosphats bedient haben, so ist, wie bei meinem Präparate, die Gegenwart von zweifachsaurem Phosphat sicher gleichfalls ausgeschlossen; hätten sie jedoch zu ihren Versuchen käufliches Salz verwendet, so hätte die Gegenwart von zweifachsaurem Phosphat in demselben besonders bewiesen werden müssen. Es lässt sich wohl annehmen, dass Freund und Töpfer diesen Beweis, schon wegen der Schwierigkeit der analytischen Aufgabe, anzuführen nicht unterlassen haben würden.

Bei dem Mangel aller Belege über diesen Punkt lässt sich nur vermuthen, was Freund und Töpfer auf den Gedanken gebracht hat, ihr Phosphat sei in der angegebenen Weise verunreinigt gewesen. Einen Anhalt dazu liefert die Angabe über den Grad der Verunreinigung, er beträgt 3,5% der gesammten Phosphorsäure. Das ist nun beinahe genau so viel, als ich nach dem Ausfällen des Phosphates mit Barytsalz nach dem Vorgange von Freund in der Lösung durch Titriren mit Uransalz auch gefunden habe, nämlich 3%. Da wir beide so gut wie identische Werthe erhalten haben, muss man annehmen, dass das von Freund und Töpfer verwendete einfachsaure Phosphat ebensowenig zweifachsaures enthalten habe, wie mein Präparat. Die Behauptung Freund und Töpfer's von der Unreinheit ihres Salzes wird sich also in der Weise erklären: Freund und Töpfer haben in der Flüssigkeit nach der Bildung des Niederschlags noch 3,5% der gesammten Phosphorsäure bestimmt, auch nach ihrer

Meinung ist diese als zweifachsaures Phosphat in Lösung. Zur Erklärung dieser Erscheinung nehmen sie an, das zweifachsaure Phosphat sei schon ursprünglich in ihrem Präparate enthalten gewesen; und da sie nun glauben, auf diese Weise den Gehalt ihres einfachsauren Phosphates an zweifachsaurem bewiesen zu haben, schliessen sie — im Kreise — von dieser Verunreinigung komme das zweifachsaure Phosphat, welches nach der Fällung in der Lösung nachweisbar ist.

Die von Freund und Töpfer gemachte Annahme, dass das zuletzt in der Lösung vorhandene zweifachsaure Phosphat bereits von vornherein in ihrem Präparate enthalten gewesen sei, ist durch Nichts erwiesen, der Schluss, der sie zu der Annahme geführt hat, ein Trugschluss. Dagegen ergibt sich aus meinen Versuchen, dass das sauer reagirende Phosphat erst durch die Reaction entsteht.

Auf die Gegenwart von zweifachsaurem Phosphat in der nach der Fällung vorhandenen Flüssigkeit ist zu schliessen aus der sauren Reaction; denn die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Basen und von den Phosphaten reagiren nur die zweifachsauren (gegen Lackmus) sauer. Die Wahrnehmung, dass die Flüssigkeit nach Vollendung der Fällung sauer reagirt, dürfte Freund wohl selbst gemacht haben, und dann wird sie wohl auch für ihn die Veranlassung gewesen sein, die Meinung aufzugeben, der Rest Phosphorsäure sei als einfachsaures Salz in Lösung und statt dessen die Gegenwart von zweifachsaurem Phosphat in der Flüssigkeit anzunehmen. Freund und Töpfer selbst suchen diesen, auch von ihnen verwertheten Grund in ihrer Entgegnung abzuschwächen durch die Angabe, die saure Reaction sei verschwunden, wenn man wartet, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Das ist jedoch ein Irrthum. Auch wenn man den Niederschlag mit der Flüssigkeit einen Tag lang und noch länger in Berührung lässt, bleibt die saure Reaction bestehen. Die Thatsache, dass bei der früher erwähnten Umsetzung der beiden Salze eine wenigstens längere Zeit bestehende saure Reaction eintritt, ist längst bekannt, wenn es auch schwer fallen dürfte, den literarischen Nachweis hierfür zu erbringen; es ist nicht immer

Alles gedruckt, was bekannt ist; ich werde übrigens sogleich Gelegenheit haben, einen Gewährsmann für die Richtigkeit der Sache anzuführen.

Die von mir gemachten Beobachtungen lassen sich also in Uebereinstimmung mit denen von Freund und Töpfer dahin auslegen, dass beim Fällen von einfachsaurem Natriumphosphat neben einfachsaurem phosphorsauren Baryt eine kleine ungefähr 3% betragende Menge von normalem Baryumphosphat entsteht. Dies wäre nicht annehmbar, wenn, wie Freund und Töpfer behaupten, die Flüssigkeit nach der Fällung keine saure Reaction besässe. Diesen Gegenbeweis suchen nun Freund und Töpfer dadurch zu ergänzen, dass sie unter Berufung auf die Handbücher von Gmelin und Dammer behaupten, bei der Fällung von einfachphosphorsaurem Natrium mit Chlorbaryum entstehe lediglich einfachphosphorsaurer Baryt. Meine Behauptung stehe daher mit den Angaben von Berzelius, H. Ludwig und Joly in Widerspruch.

Das sieht nach sehr viel aus, aber mit so allgemein gehaltenen Citaten ist im Grunde recht wenig gesagt. Werth hätten die Citate nur dann, wenn sie einen ziffermässigen Nachweis über die Zusammensetzung des Niederschlages lieferten. Dabei ist aber noch zu überlegen, was man überhaupt von einer Analyse erwarten kann. Das einfachsaure Baryumphosphat enthält 58,82% Ba und 40,75% PO_4 ; eine Mischung aber, welche, wie der in Rede stehende Niederschlag, aus 97% BaHPO_4 und 3% $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ bestände, enthält 59,10% Ba und 40,48% PO_4 . Die beiden Präparate unterscheiden sich in der Zusammensetzung nur um ungefähr 0,3%. Nun frage ich, ob bei der Schwierigkeit, welche die Analyse eines Erdalkaliphosphates darbietet, ein Chemiker, der von der schwebenden Frage keine Kenntniss hat, etwas Anderes aus einem solchen Analysenergebnisse schliessen würde, als dass das untersuchte Salz die Zusammensetzung des einfachsauren Phosphates besässe? Das Analysenergebniss wäre ein ganz befriedigendes gewesen. Und würde ein Chemiker wagen dürfen, nach einem solchen Befund mit Bestimmtheit den

Schluss zu ziehen, dem einfachsauren Baryumphosphat seien 3% normales Baryumphosphat beigemengt gewesen? Eine solche Behauptung würde bei jedem Sachverständigen gewiss gerechten Zweifel und Verwunderung erwecken.

Aus der summarischen Angabe der Handbücher, dass das beim Fällen von Dinatriumphosphat mit Chlorbaryum entstehende Salz einfachsaurer Baryumphosphat sei, ist also für die Frage Nichts abzuleiten, aus den vorliegenden Zahlen aber auch Nichts. Das sonst so vollständige Handbuch von Gmelin führt von Berzelius keine Analyse solcher Niederschläge an, sondern nur zwei von H. Ludwig aus dem Jahre 1848, welche 58,69 und 58,13% Ba ergaben. Die Frage, ob in dem Niederschlag neben einfachsaurem Baryumphosphat gegen 3% normales enthalten sei, ist also durch diese Analysen nicht entschieden, und kann durch die Analyse überhaupt nicht entschieden werden.

Es bleibt also nach Freund und Töpfer nur noch Joly übrig, als Zeuge dafür, dass der Niederschlag wirklich nur einfachsaurer Baryumphosphat sei. Sie citiren in dieser Hinsicht nach Dammer, es entstehe zunächst ein gallertiger Niederschlag. An einer anderen Stelle empfehlen mir Freund und Töpfer, die Gay-Lussac'sche Methode in ihrem Original kennen zu lernen. Hätten die beiden Herren diesen Rath für sich auch auf die Abhandlung von Joly angewendet, so würden sie es wohl unterlassen haben, diesen Autor zu Gunsten ihrer Ansicht anzuführen; aus der Mittheilung von Joly folgt etwas ganz Anderes.

Die Angaben von Joly¹⁾, welche Bezug auf die vorliegende Frage haben, sind folgende: Vermischt man die Lösung eines Erdalkalisalzes — und es ist ausdrücklich auch das Baryum erwähnt — mit einfachsaurem Natriumphosphat, so entsteht zunächst ein gallertiger Niederschlag, dessen Zusammensetzung, wenn die Lösungen verdünnt genug waren, sich nur wenig von dem eines normalen Salzes unterscheidet. Der Niederschlag hat also nahezu die Zusammensetzung $Ba_3(PO_4)_2$, während das Citat von Freund und

¹⁾ A. Joly, Comptes rendus t. 103, p. 1129, 1886.

Töpfer die Vorstellung zu erwecken geeignet ist, der Niederschlag sei einfachsaures Phosphat, was eben mit dem Hinweis auf Joly zu beweisen beabsichtigt wird.

Nach der Bildung des Niederschlages, äussert sich Joly weiter, reagirt dann die Flüssigkeit gegen Lackmüs sauer, gegen Methylorange neutral, enthält also zweifachsaures Phosphat. Dieser Zustand ist kein dauernder, es folgt eine Reaction zwischen dem Niederschlag und dem in Lösung befindlichen zweifachsauren Phosphat, welche zur Bildung von krystallinischem einfachsauren Phosphat führt. Nach Joly ist nämlich das in Lösung befindliche zweifachsaure Phosphat in Berührung mit Wasser nicht beständig, es zerfällt in einfachsaures Phosphat, das sich krystallinisch absetzt, und in Phosphorsäure, welche in Lösung bleibt. Diese Phosphorsäure führt das normale Salz allmählig in das einfachsaure über; aber die Reaction ist nur in saurer Flüssigkeit vollständig. Was unter «saurer Flüssigkeit» zu verstehen ist, ergibt sich aus dem vorhergeschilderten Verhalten des Manganphosphates, wo es heisst, «die Umwandlung ist bei gewöhnlicher Temperatur nur dann vollständig, wenn man die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Phosphorsäurelösung sauer macht».

Weiterhin wiederholt Joly ausdrücklich, dass ein normales Erdalkaliphosphat in Berührung mit der äquivalenten Menge zweifachsauren Phosphates theilweise in einfachsaures Phosphat übergeführt wird, und dass sich diese Reaction langsam vollzieht.

Es treffen also alle Thatsachen darin überein und es wird ihnen durch Nichts widersprochen, dass beim Fällen von einfachsaurem Natriumphosphat mit Chlorbaryum zunächst ein Niederschlag entsteht, der reicher an Baryum ist als das einfachsaure Phosphat, und zweifachsaures Phosphat, welches in Lösung bleibt. Um diesen Punkt bewegt sich aber unsere ganze Erörterung. Dass sich nach Joly die Zusammensetzung des Niederschlages allmählig der des einfachsauren Salzes nähert, kommt hier nicht in Betracht, da die Flüssigkeit in Freund und Töpfer's sowie in meinem Versuchen alsbald nach der Bildung

des Niederschlags weiter verarbeitet und das Ende dieser Umsetzung nicht abgewartet wurde. Die Reaction zwischen Niederschlag und Lösung vollzieht sich überdies sehr langsam und geht, wie bei anderen dergleichen Massenreactionen, dann erst eigentlich ganz zu Ende, wenn das saure Salz in der Lösung durch Zusatz von Säure das Uebergewicht bekommt. Auch die Ausflucht, welche sich Freund und Töpfer zuletzt noch offen lassen, nämlich, dass es sich nur um geringe Beträge handle, ist für die Frage, ob die Reaction in dem von mir angegebenen Sinne verläuft oder nicht, vollständig gleichgiltig.

Freund und Töpfer halten sich darüber auf, dass ich diese Thatsache als allgemein bekannt und unbestritten bezeichnet habe. Die ausschlaggebenden Beobachtungen von Joly sind 1886 veröffentlicht worden, und ich war daher wohl zu dem von mir gemachten Ausspruche berechtigt. Sie waren auch schon damals denen nicht völlig neu, welche sich um diese Dinge gekümmert haben.

2. In meiner Abhandlung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass es überhaupt unmöglich sei, die Acidität des Harnes durch Titiren mit Lauge genau zu bestimmen. Als Beweis hierfür habe ich angeführt, der Harn enthalte 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. Der Sinn dieser Auseinandersetzung ist kein anderer als der: Wenn alles Phosphat in Lösung bliebe, würde man bei der Aciditätsbestimmung Lauge bis zur amphoteren Reaction zusetzen; es wäre dann 0,3—0,5 der genannten Phosphorsäure als zweifachsaures, 0,7—0,5 derselben als einfachsaures Phosphat in Lösung. Bei Gegenwart von Erdalkalien in der Lösung wird aber der Verbrauch an Lauge ein anderer, weil dann auf Zusatz von Lauge ein Theil der Phosphorsäure als einfachsaures Phosphat ausfällt, dessen Menge von der Menge des vorhandenen Erdalkalis abhängt. Die im Niederschlage enthaltene Phosphorsäure wird also ganz zur Bildung von einfachsaurem Phosphat verbraucht und nicht, wie bei Herstellung der amphoteren

Reaction, bloss zu 0,5--0,7. Den Beweis für diese Thatsache habe ich auf Seite 60 meiner Abhandlung erbracht, wo ich zeige, dass aus einer solchen Lösung selbst bei einem mässigen Ueberschuss von Lauge ein minder basisches Phosphat als normales ausfällt.

Gegen meine Angaben machen Freund und Töpfer wieder, aber ganz überflüssiger Weise, die gleichlautenden Aussagen der Handbücher von Gmelin und von Dammer geltend. Dort ist gesagt, was allbekannt ist und was man nicht erst in einem Handbuch nachzuschlagen braucht, dass normales Alkaliphosphat mit Chlorcalcium einen Niederschlag von normalem Calciumphosphat gibt. Das sind aber ganz andere Bedingungen, als in meinen Versuchen. Dort wird fertiges normales Alkaliphosphat mit Chlorcalcium versetzt und somit Gelegenheit gegeben, dass sich alles Phosphat als normales Phosphat mit dem Calciumsalz, soweit dieses reicht, umsetzen kann. In meinen Versuchen dagegen wird den Mischungen von einfach- und zweifachsaurem Erdalkaliphosphat die Lauge in mässigem Ueberschusse hinzugefügt. Es wird so die lösende Wirkung des zweifachsauren Erdalkaliphosphates auf das einfachsaure ausser Spiel gesetzt und deshalb fällt präformirtes einfachsaures Phosphat aus und von dem zweifachsauren Erdalkaliphosphat so viel als normales Salz, als sich mit dem Alkali bilden kann und soweit das Erdalkalisalz zur Bildung von Phosphat genügt. Da hier aber das Alkalihydrat in mässigem Ueberschuss zugegen ist, kommt es auch zur Bildung von normalem Phosphat. Bei der Titrirung, wo der Alkalizusatz allmählig geschieht, sind die Verhältnisse für die Abscheidung des einfachsauren Phosphates noch günstigere, insofern, als das zweifachsaure Phosphat allmählig in einfachsaures übergeführt wird, also alles präformirte als solches und von dem zweifachsauren der Antheil zur Ausscheidung gelangt, der von den noch vorhandenen Erdalkalien in Anspruch genommen wird. In Lösung bleibt nur diejenige Menge Phosphorsäure, für welche die Erdalkalien nicht ausreichen, und nur diese kann bis zur amphoteren Reaction titirt werden.

Freund und Töpfer sind aber der Meinung, dass bei Zusatz von Alkalihydrat zu einer Lösung, die Chlorcalcium und Phosphorsäure enthält, unter allen Umständen, auch bei allmählichem Zusatz der Lauge, wie er bei der Titration stattfindet, normales Calciumphosphat entstehen müsse. Von mir sagen sie dagegen, ich behaupte, «dass bei Zusatz von Lauge in Lösungen von Kalksalzen nur secundäres Phosphat ausfalle» und fügen hinzu, «man traut seinen Augen nicht, wenn man das liest». Es kommt eben ganz darauf an, wie man liest.

3. Freund und Töpfer brauchen bei ihrer Titrirung u. A. auch alizarinsulphonsaures Natrium und nennen es fortwährend Alizarin. Dass man ein alizarinsulphonsaures Salz nicht einfach Alizarin benennen darf, darüber kann kein Streit sein. Ich selbst habe mich bei den entsprechenden Versuchen desselben Farbstoffes bedient und wie Freund und Töpfer den schleppenden Namen alizarinsulphonsaures Natron vermeiden wollen, begreiflicherweise aber nicht den unrichtigen Ausdruck Alizarin wählen mögen, sondern den Farbstoff mit seiner Handelsmarke Alizarinroth angeführt. Etwas flüchtige Leser hätten daher auf den Gedanken kommen können, dass Freund und Töpfer mit Alizarin, ich aber mit Alizarinroth gearbeitet habe, somit unsere Versuche nicht vergleichbar seien. Um diesem Missverständnisse vorzubeugen und zugleich eine falsche Bezeichnungsweise zu beseitigen, habe ich mich in einer Anmerkung zu erklären veranlasst gesehen: «Freund und Töpfer bezeichnen diesen Farbstoff fälschlich aber consequent als Alizarin». Sie glauben sich durch diese Bemerkung benachtheiligt; man wird sich aber leicht ein Urtheil darüber bilden können, ob ihnen damit ein Unrecht geschehen ist.

4. Freund und Töpfer empfehlen, die Acidität des Harnes unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator in der Weise zu bestimmen, dass man so lange Lauge hinzufügt, bis der einfallende Tropfen an dieser Stelle keine stärkere Rothfärbung hervorrufft. Ich habe diese Art der Bestimmung der Endreaction damit verglichen, als wenn Jemand bei der Titrirung von Chlor die Vollendung der Fällung daran er-

kennen wollte, dass ein Tropfen Silberlösung in der trüben Flüssigkeit keinen weiteren Niederschlag hervorbringe. Dagegen führen Freund und Töpfer wieder einen Namen ins Feld, aber diesmal nicht Gmelin und Dammer, sondern keinen geringeren als den Gay-Lussac's. «Wenn Lieblein sich die Mühe nehmen wird — sagen sie —, die Gay-Lussac'sche Methode in ihrem Original kennen zu lernen, so wird er daraus lernen können, dass die Endreaction dieser Methode, die — wohlgemerkt! — bekanntlich zu den feinsten Bestimmungen gehört, sich auf das Eintreten des letzten Niederschlages in der nicht filtrirten Flüssigkeit gründet».

Das nimmt sich wieder sehr wichtig aus. Ich weiss nicht, ob Freund und Töpfer «die Gay-Lussac'sche Methode in ihrem Original» selbst gelesen haben, aber über die Frage wird man sich auch klar ohne solche gelehrte Vorstudien. Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren wird der Silbergehalt einer Lösung so titrirt, dass man sie nach dem Zusatze der Kochsalzlösung schüttelt (ein bis zwei Minuten), bis sie völlig klar geworden ist; trübt sie sich auf abermaligen Kochsalzzusatz wieder, so klärt man sie abermals durch anhaltendes Schütteln und fährt so fort, bis Chlornatrium keine Trübung mehr hervorruft. Die «Gay-Lussac'sche Methode in ihrem Original» sagt ausdrücklich, wie das selbstverständlich ist, dass die Flüssigkeit vollkommen klar sein müsse und empfiehlt wiederholt auch die Filtration zur endlichen Klärung.

Bei dem Verfahren von Gay-Lussac handelt es sich also darum, zu erfahren, ob eine klare silberhaltige Lösung auf Zusatz von Kochsalz getrübt wird, während ich bei meinem Vergleich der Aciditätsbestimmung von Freund und Töpfer mit der Titrirung des Chlors durch Silberlösung ausdrücklich eine von Chlorsilber trübe Flüssigkeit vorausgesetzt habe. Dass da ein Unterschied besteht, ist doch wohl ersichtlich.

Endlich führen Freund und Töpfer als Beweis für die Verlässlichkeit ihres Verfahrens zur Aciditätsbestimmung des Harnes mit Phenolphthalein noch an, es sei von Anderen auch brauchbar gefunden worden. Ich gönne ihnen diesen

Erfolg, kann aber trotzdem nur bei der Ansicht beharren, dass nach meinen Erfahrungen die Bestimmung eine sehr unsichere und willkürliche ist.

In dem ganzen von Freund und Töpfer hervorgerufenen Streit bringen meine Gegner nichts Thatsächliches, sondern nur Scheingründe zur Unterstützung ihrer Ansichten bei; ihr ganzes Bestreben scheint dahin gerichtet zu sein, den Lesern ihre Meinung aufzudisputiren. Nachdem ich nun meinen Theil zur Klärung der Streitfragen beigetragen habe, wird man es mir wohl nicht verdenken, wenn ich wenig Lust verspüre, mich auf weitere solche Erörterungen einzulassen. Ich betrachte daher die Polemik meinerseits als geschlossen.

Berichtigung.

Von

E. Schulze und S. Frankfurt.

(Der Redaction zugegangen am 10. Juli 1895.)

In unserer Abhandlung «Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen u. s. w.»¹⁾ ist in der Anmerkung auf S. 517 gesagt worden, dass in unseren Versuchen ausser aus Rohrzucker auch noch aus drei anderen Kohlenhydraten durch Invertin Glucose gebildet wurde. Diese Versuche, in denen ein aus getrockneter Presshefe dargestelltes Invertinpräparat zur Verwendung kam, wurden ausgeführt, ehe die interessanten Mittheilungen E. Fischer's²⁾ über die Enzyme der Hefearten vorlagen. Im Hinblick auf diese Mittheilungen muss es als möglich bezeichnet werden, dass unser Invertinpräparat noch andere Enzyme einschloss und es kann daher nicht mehr als zweifellos gelten, dass die von uns beobachtete Glucosebildung in allen Fällen auf die Wirkung des Invertins zurückzuführen war. Wir bitten daher, statt «mit Invertin» in jener Anmerkung «mit einem aus Presshefe dargestellten Enzympräparat» lesen zu wollen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 20, S. 511.

²⁾ Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 27, S. 3479 und Bd. 28, S. 984 und 1429.
