

## Zur Acidität des Harns.

Von

W. E. Ringer.

Mit drei Figuren.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

(Der Redaktion zugegangen am 15. Mai 1909.)

Die Frage nach der Acidität des Harnes hat schon viele Forscher während längerer Zeit beschäftigt. Während man früher die Acidität mit Lackmus, später mit Phenolphthalein titrierte, ergab sich in der neueren Zeit, daß Titration allein nicht immer eine gute Einsicht in die Aciditätsverhältnisse gibt. Zwar kann man mittels Titration erfahren, wieviel Säure gebunden werden kann, bevor der gebrauchte Indikator umschlägt. Völlig ungewiß läßt sie uns in bezug auf die aktuelle Acidität, die Konzentration der Wasserstoffionen.<sup>1)</sup> Zwar werden Titrationsen für klinische Zwecke wertvoll sein können; so sind z. B. von de Jager<sup>2)</sup> ausführliche Untersuchungen angestellt. Dieser studierte auch den Einfluß der alkalischen Erden auf die Titration. Aus seinen Untersuchungen glaubt er schließen zu können, daß die Phosphorsäure in der Regel nur als zweifach saures Phosphat anwesend ist, es wird aber mehr Lauge gebraucht, als zu der Neutralisation der zweifach sauren Phosphate bedingt wäre, es sollten also noch weitere saure Substanzen im Harn sein. Wie nützlich nun auch seine Betrachtungen über die Titrationsmethoden sein mögen, über das im Harn bestehende Gleichgewicht besagen sie nichts.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe z. B. über die Bedeutung der Titration: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe von R. Höber, S. 147 (1906).

<sup>2)</sup> Über die Bedeutung der Harnacidimetrie von Dr. L. de Jager, Zentralblatt f. d. ges. Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels, 1908. — Derselbe, Diese Zeitschrift, Bd. LV, S. 481 (1908).

<sup>3)</sup> Siehe über Aciditätsbestimmungen mittels Titration auch Tanaka, Archiv f. experim. Pathologie und Pharmakologie, Bd. LIX, S. 1 (1908).

Von Dreser<sup>1)</sup> wurden Versuche auf ganz anderem Wege angestellt. Es war ihm die Frage, inwieweit zur Harndesinfektion benutzte Arzneimittel, wie Natriumsalicylat, von der Harnacidität in den desinfektorisch wirksamen Zustand freier Säuren versetzt werden. Diese Frage wäre direkt zu lösen, wenn die Dissoziationskonstante der Säuren und die Wasserstoffionenkonzentration des Harns bekannt wären.

Die Bestimmung der letzteren nahm er nicht mittels Gasketten vor, da er den Einfluß oxydierender ( $H_2O_2$ ) sowie reduzierender Bestandteile des Harnes auf die Wasserstoffelektrode befürchtete. Er schüttelte den mit Natriumsalicylat oder Anisat versetzten Harn mit Äther aus und bestimmte die in den Äther übergegangenen Mengen freier Salicylsäure oder Anissäure. Letztere wird bei sehr geringen Aciditäten schon völlig ausgeschüttelt, Salicylsäure aber nur zu einem Teil, abhängig von der Acidität. Er vergleicht diese Versuche mit anderen mit Lösungen von reinem sauren Natriumphosphat. Er kommt zum Schluß, daß nicht nur alle Phosphorsäure als Mononatriumphosphat, sondern noch etwas freie Phosphorsäure anwesend ist.

Durch die Zugabe von Salicylat an Lösungen von  $NaH_2PO_4$  wird die Wasserstoffionenkonzentration kleiner, sind aber daneben noch mehrere «saure» Substanzen, die alle ursprünglich mit der ersten Wasserstoffionenkonzentration in Gleichgewicht waren, wie Harnsäure, anwesend, so wird beim Einstellen des neuen Gleichgewichts eine größere Menge Wasserstoffionen geliefert werden können, bevor eine ebenso große Erniedrigung dieser Ionenkonzentration erreicht wird, es wird mehr Salicylsäure in Freiheit gesetzt.

Jedenfalls macht die Kompliziertheit des Harnes die Übersicht über die Gleichgewichtsänderungen bei der Dreserschen Methode wenig klar und die Deutung der Resultate schwierig.

Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration im Harn sind weiter von Adolf Jolles<sup>2)</sup> angestellt worden und zwar mittels der Rohrzuckerinversionsmethode. Er fand eine starke

<sup>1)</sup> Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Bd. VI. S. 177 (1905).

<sup>2)</sup> Biochemische Zeitschrift, Bd. XIII. S. 177 (1908).

Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wasserstoffionenkonzentration war gleich der des Mononatriumphosphats, dieses Salz in derselben Konzentration gab die gleiche Inversion, nach Jolles sind es also nicht die organischen Säuren,<sup>1)</sup> die die Ursache der sauren Reaktion sind, diese würden eine viel größere Inversion zeigen.

Interessante Betrachtungen über Basen- und Säuregleichgewichte im Körper sind von Lawrence J. Henderson<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern angestellt worden. Durch Anwendung des Massengesetzes kommt er zu einfachen Beziehungen, welche für diese Zwecke genügend genau sind.

Die Ionisierungskonstante des Ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ist  $2 \times 10^{-7}$ , wir haben also die Beziehung von  $2 \times 10^{-7} (\text{H}_2\text{PO}_4^-) = (\overset{+}{\text{H}}) (\overset{=}{\text{HPO}_4^-})$ , wenn  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\overset{+}{\text{H}}$  und  $\overset{=}{\text{HPO}_4^-}$  die Konzentrationen sind, oder

$$\overset{+}{\text{H}} = \frac{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{(\text{HPO}_4^-)} \times 2 \times 10^{-7}$$

Wenn nun in einer Lösung Mono- und Dinatriumphosphat vorhanden sind, so ist die Konzentration des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ions proportional der Konzentration des Mononatriumphosphates etwa 80% von dieser, und die Konzentration des  $\overset{=}{\text{HPO}_4^-}$ -Ions proportional der Konzentration des Dinatriumphosphates etwa 64%. Henderson geht von der Annahme aus, daß die Natriumsalze sehr stark ionisiert sind, während die anderen hier in Betracht kommenden Substanzen, Moleküle und Ionen, in sehr geringem Grade ionisiert und hydrolysiert werden. Wir haben also:

$$\overset{+}{\text{H}} = \frac{0,8 (\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{0,64 (\text{Na}_2\text{HPO}_4)} \times 2 \times 10^{-7}$$

Wenn die Wasserstoffionenkonzentration und der Gesamt-

<sup>1)</sup> Siehe B. Wagner, Über die Ursache der sauren Reaktion des Harnes, Chemiker-Zeitung 1907, S. 485.

<sup>2)</sup> Siehe L. J. Henderson, Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus, Ergebnisse der Physiologie, 8. Jahrgang, S. 254 (1909), und L. J. Henderson und K. Spiro, Über Basen- und Säuregleichgewicht im Harn, Biochemische Zeitschrift, Bd. XV, S. 105 (1908).

phosphorsäuregehalt bestimmt wird, so kann man den Prozentgehalt an Mononatriumphosphat berechnen.

Für jede Säure, welche im Harn vorkommen kann, z. B. Harnsäure,  $\beta$ -Oxybuttersäure, Acetessigsäure, kann man eine ähnliche Formel aufstellen, sobald die Dissoziationskonstante und die Dissoziationsgrade der Salze bekannt sind, letztere ändern sich aber mit der Konzentration etwas, hierher rührt nach Henderson wohl die hauptsächlichste Ungenauigkeit des Schlusses, welche aber für den augenblicklichen Zweck zu vernachlässigen ist.

Für eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration ist der prozentische Gehalt an freier Säure eine Funktion von der Dissoziationskonstante, so berechnet Henderson für

$$(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5}.$$

Tabelle I.

K	x (% freie Säure)	K	x
$1 \times 10^{-8}$	99,9	$2 \times 10^{-5}$	33,3
$1 \times 10^{-7}$	99,0	$5 \times 10^{-5}$	16,7
$1 \times 10^{-6}$	90,9	$1 \times 10^{-4}$	9,1
$5 \times 10^{-6}$	66,7	$1 \times 10^{-3}$	0,9
$1 \times 10^{-5}$	50,0	$1 \times 10^{-2}$	0,1

Jede Wasserstoffionenkonzentration gibt graphisch also eine Kurve, an welche man, wenn man die Dissoziationskonstante einer Säure kennt, sofort ablesen kann, bis zu welchem Grade diese Säure frei auftritt. Man schließt aus diesen Kurven, daß in normalem Harn fast kein Dinatriumphosphat vorhanden ist, in sehr saurem Harn muß etwa 99,5% der Phosphorsäure als  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  anwesend sein, in normalem etwa 94%.

Er kann weiter mit Hilfe von diesen Betrachtungen die Menge Säure berechnen, welche mit dem Harn aus dem Körper entfernt wird. Die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes ist nahe konstant. Aus dieser Konzentration läßt sich berechnen, daß im Blute die Phosphorsäure zu etwa 85% als  $\text{M}_2\text{HPO}_4$  anwesend sein muß, aus der Wasserstoffionemessung des Harns und der Phosphorsäuretitration ergibt sich die Menge

des  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  und man weiß also, wieviel Säure mittels der Phosphorsäure entfernt ist; dasselbe läßt sich für die Harnsäure berechnen und ebenso für  $\beta$ -Oxybuttersäure und Acetessigsäure.

Durch diese Betrachtungen bekommt man eine klare Einsicht in die vorher so oft mißverständenen Gleichgewichte in Körperflüssigkeiten.

In Verbindung mit den Resultaten Dresers und anderer und den Betrachtungen Hendersons schien es wünschenswert, weitere experimentelle Data über die Acidität des Harns zu ermitteln, und zwar schien es am besten, die Wasserstoffionenkonzentration von verschiedenen Harnen festzustellen. Die genaueste Methode dazu ist die Gaskettenmethode.

Die ersten Messungen sind von Höber und v. Rhorer angestellt.<sup>1)</sup> Eine Wasserstoffelektrode wurde mit dem Harn, der andere mit verdünnter Salzsäure gefüllt, zwischen diesen beiden wurde eine Kochsalzlösung von gleicher Leitfähigkeit als der des Harns eingeschaltet, weil man sich die Elektrolyte des Harns durch eine reine Kochsalzlösung repräsentiert denken kann. Da alle in merklichen Konzentrationen vorkommenden Ionen annähernd dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit haben, so wird das Diffusionspotential zwischen Harn und Kochsalzlösung praktisch eliminiert, das Potential zwischen Salzsäure und Kochsalz läßt sich mit der bekannten Planckschen Formel berechnen. Wenn man der Salzsäure dieselbe Konzentration wie der Kochsalzlösung gibt, kann man dabei die vereinfachte Formel

$$\pi = 0,0575 \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

anwenden, in welcher  $u_1$  und  $u_2$  die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen und  $v_1$  und  $v_2$  die der Anionen bedeuten.

v. Rhorer verbindet mit dem Harn eine Lösung von HCl (0,01 n) mit 0,2 normal-NaCl, dann ist in beiden Flüssigkeiten ein indifferenten Elektrolyt NaCl in annähernd gleicher und überwiegender Konzentration gelöst und ist das Diffusionspotential stark herabgesetzt.<sup>2)</sup> Die stark wechselnde Zusammen-

<sup>1)</sup> Pflügers Archiv, Bd. LXXXVI, S. 586 (1901). — Hofmeisters Beiträge, Bd. III, S. 525 (1903).

<sup>2)</sup> Bugarszky, Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. XIV, S. 145 (1897).

setzung des Harns macht diese Methode aber nicht ganz genau. Auf der anderen Seite ist das Feststellen der Leitfähigkeit für jeden Harn auch ziemlich zeitraubend, abgesehen noch davon, daß das Diffusionspotential zwischen der so hergestellten Lösung von Natriumchlorid und dem Harn von gleicher Leitfähigkeit nicht ganz eliminiert ist. Wir haben dann unsere Messungen nach einem etwas abgeänderten Verfahren angestellt, indem wir die Wasserstoffelektrode mit dem Harn mit einer Normalelektrode von Ostwald zusammensetzten. Das hat den Vorteil, daß die eine Gaselektrode durch die konstantere Quecksilberelektrode ersetzt wird, welche man während längerer Zeit gebrauchen kann; unsere Elektroden zeigten sich mehrere Monate genügend unverändert. Dazu kommt, daß die Ostwaldsche Elektrode als Elektrolyt Kaliumchlorid enthält, welches zu geringerem Diffusionspotential als eine Wasserstoffelektrode mit saurem Elektrolyt Veranlassung gibt. Eine Schwierigkeit bleibt immerhin die Eliminierung oder Berechnung des Diffusionspotentials zwischen der Lösung von KCl und dem Harn. Wir haben eine gesättigte Lösung von Chlorkalium als Verbindungsflüssigkeit eingeschaltet.

Die Ostwaldsche Quecksilber-Kalomelektrode wurde von verschiedenen Forschern untersucht.<sup>1)</sup> Richards fand besonders bei höheren Konzentrationen des Elektrolyts beim Schütteln eine Inkonstanz, welche er der Bildung von Sublimat aus dem Kalomel zuschreibt. Er fand, daß Elektroden mit  $\frac{1}{10}$ -normal-Elektrolyten für Schütteln weniger empfindlich waren. Sauer erhielt aber direkt konstante Elektroden, als er sämtliche zum Fällen benötigte Stoffe  $\frac{1}{2}$  Minute zusammenschüttelte. In dieser kurzen Zeit hatte sich also Gleichgewicht eingestellt.

Sauer weist noch darauf hin, daß durch langes Schütteln eine feinere Verteilung des Quecksilbers zu einer etwas größeren Löslichkeit desselben und so zu einer negativeren Elektrode Veranlassung gibt. Auch die Korngröße des Kalomels hat

---

<sup>1)</sup> Coggeshall, Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. XXII, S. 62 (1895). — Richards, Ebenda, Bd. XXIV, S. 39 (1897). — Sauer, Ebenda, Bd. XLVII, S. 146 (1904).

einen Einfluß, grobe Kalomelteilchen konnten die Elektrode zu 0.31 Millivolt positiver machen.

Im Gegensatz zu Richards' Befunde fand er die Elektroden mit  $1/10$ -normal-KCl weniger gut reproduzierbar als die mit  $1/1$ -normal-KCl.

Wir haben unsere Elektroden nach den Angaben Sauers zusammengestellt.

Das mit verdünnter Salpetersäure behandelte Quecksilber wurde zweimal nach der bekannten Methode Hulett's<sup>1)</sup> destilliert. Das von Kahlbaum bezogene Kalomel wurde dreimal mit der zu gebrauchenden KCl-Lösung dekantiert.

Das Kaliumchlorid war ebenfalls von Kahlbaum, nach Sauer war nur das Kahlbaumsche Präparat nach Trocknen sofort brauchbar, indem alle anderen, selbst Mercks Präparate pro Analyse wenigstens einmal umkristallisiert werden mußten.

Dann wurden sämtliche Stoffe  $1/2$  Minute geschüttelt und in das Gefäß von der Form wie in der Figur 1 gebracht. Diese Form eignet sich zum Einstellen in den Thermostaten und einmal gefüllt kann die Elektrode während längerer Zeit gebraucht werden, vor jeder Messung läßt man einige Tropfen aus dem kapillaren Verbindungsrohr (Diameter 1 mm) ausfließen. Nur während der Messung wird der Hahn geöffnet.

Den Gaselektroden haben wir die Form wie in der Figur 2

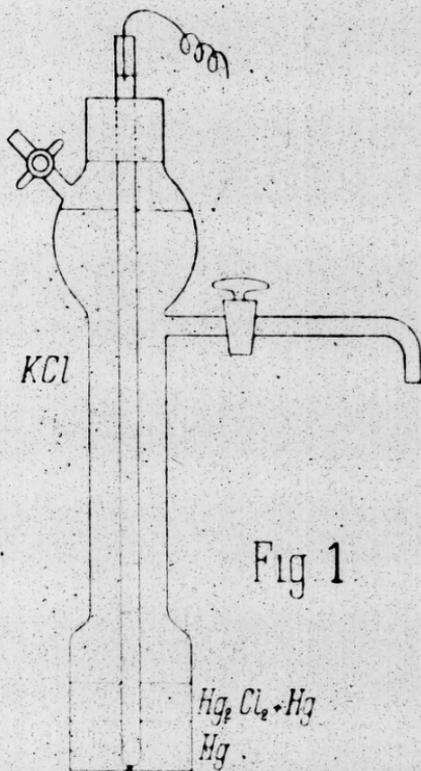


Fig 1

<sup>1)</sup> Hulett, Zeitschrift f. physikal. Chemie, Bd. XXXIII, S. 611 (1900).

gegeben. Die Elektrode von platinierterm Platin war zylindrisch gebogen und hatte eine Länge von 40 und einen Durchmesser von 10 mm. Das Platin wurde im Gasgebläse geglüht, sodann mit KOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser gekocht. Die Platinierung

geschah mit der gewöhnlichen Lösung von Lummer und Kurlbaum. Es zeigte sich nützlich, eine dicke Schicht Platinschwarz absetzen zu lassen, weshalb im ganzen etwa 1½ Stunde platinert wurde. Die bei geringer Stromschicht abgesetzte dicke Schicht konnte das Abspülen mit verschiedenen Flüssigkeiten gut ertragen, bei vorsichtiger Behandlung blieben die Elektroden monatelang brauchbar, wenn nicht gebraucht, wurde das Elektrodengefäß mit destilliertem Wasser gefüllt. Nach dem Platinieren wurde mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde elektrolysiert, wobei die Elek-

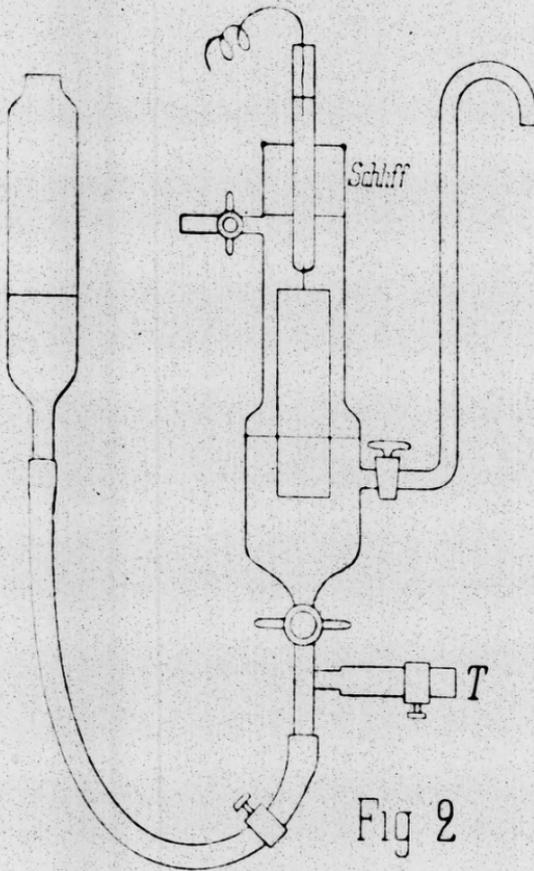


Fig 2

trode als Kathode diente, dann wurde noch mit verdünnter heißer Salpetersäure und dann mit anfangs oft gewechseltem Wasser ausgewaschen. Vor dem Gebrauch wurde die Elektrode während zwei Tagen mit Wasserstoff gefüllt, damit die Elektrode mit Wasserstoff von gewöhnlichem Drucke in Gleichgewicht kommen konnte. Die Füllung geschah so, daß Elektrode und (gut gereinigtes) Gefäß mit der Lösung dreimal ausgespült und dann das Gefäß mit der Elektrode ganz mit Flüssigkeit gefüllt wurde; dann wurde der mit KMnO<sub>4</sub>- und HgCl<sub>2</sub>-Lösung gereinigte Wasserstoff oben einge-

lassen, wobei natürlich Sorge getragen wurde, daß der Wasserstoff nicht durch Luft verunreinigt wurde; die Elektrode ragte bis zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> aus der Flüssigkeit heraus.<sup>1)</sup> Dann wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt und nach etwa 16—20 Stunden die Messung vorgenommen. Es ist dabei nötig, daß man einen zwar sehr geringen Überdruck des Wasserstoffs herstellt; damit nicht bei der Messung es nötig wird, zur Füllung des Verbindungsrohres neue Flüssigkeit unten einzulassen, denn dadurch wird das Gleichgewicht zerstört. Bei unseren Messungen wurde der Überdruck so geregelt, daß beim Öffnen des Hahnes 2—3 Tropfen Flüssigkeit aus dem Verbindungsrohr ausflossen, erst dann wurde das Rohr in das Verbindungsgefäß mit gesättigter KCl-Lösung gestellt.

Was nun zunächst die Eliminierung des Diffusionspotentials der gesättigten KCl-Lösung betrifft, darüber liegen Untersuchungen von Niels Bjerrum vor.<sup>2)</sup> Aus der bekannten Planckschen Gleichung für Flüssigkeitspotentialdifferenzen

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{C_2}{C_1} - \log \xi}{\log \frac{C_2}{C_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi C_2 - C_1}{C_2 - \xi C_1}$$

in welcher  $U_2$  und  $U_1$  die Summen der Produkte von Wanderungsgeschwindigkeiten und Konzentrationen der Kationen in den zwei Lösungen und  $V_2$  und  $V_1$  dasselbe für die Anionen,  $C_2$  und  $C_1$  die Summen der Konzentrationen der Kationen oder Anionen vorstellen, während  $\xi$  gegeben ist in der Gleichung

$$\Delta = \frac{RT}{\epsilon} \log \xi$$

leitet Bjerrum her, daß das Diffusionspotential ganz vernichtet werden würde, wenn die Ionen K und Cl dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit hätten und die Konzentration der verdünnten Lösung gegen die der KCl-Lösung vernachlässigt werden könnte. Er leitet eine Gleichung her, welche den Einfluß des nicht er-

<sup>1)</sup> In einigen Fällen wurde Wasserstoff durch die Elektrodenflüssigkeit geführt, dazu ist ein T-förmiges Stück (T), das mit Quetschhähnen in- oder ausgeschaltet werden kann, angebracht.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physikal. Chem., Bd. LIII, S. 428.

füllt sein von diesen Postulaten zeigt. Statt Kaliumchlorid kann man, wie Luther in der Abhandlung Bjerrums angibt, auch konzentrierte Mischungen von verschiedenen Elektrolyten, wenn nur die Summe der Produkte von Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und den zugehörigen Konzentrationen der Anionen gleich das nämliche für die Kationen ist, gebrauchen: so würde z. B. eine Mischung von 74% KCl mit 26%  $\text{KNO}_3$  noch besser als reines KCl sein.

Um experimentell den Grad der Vernichtung des Potentials zu studieren, mißt er die Potentiale mit gesättigter und halbgesättigter Lösung von KCl, die Differenz extrapoliert er dann über den Wert mit gesättigter Lösung erhalten hinaus und bekommt so bisweilen noch bessere Resultate.

In unserem Falle hatten wir das Diffusionspotential zwischen dem Harn und der Lösung der Kalomelektrode, welche wir mit normaler KCl-Lösung zusammensetzten, zu vernichten. Besonders große Potentialdifferenzen sind hier nicht zu erwarten, weil die Wasserstoffionenkonzentration im Harn, welche wegen der großen Beweglichkeit der H-Ionen besonders großen Einfluß ausüben wird, auch bei stark saurem Harn noch sehr klein ist und weil die Gesamtkonzentration der Elektrolyte des Harns auch relativ klein ist.

Es wurden dann auch kaum merkliche Unterschiede gefunden bei der Messung mit gesättigter oder mit halbgesättigter KCl-Lösung. So fand ich auch<sup>1)</sup> bei Messungen mit Meereswasser mit einem Salzgehalt von etwa 35‰ nur sehr kleine Unterschiede mit gesättigter und halbgesättigter Lösung. Auch wurde gute Übereinstimmung erhalten, wenn die Meereswasser-elektrode statt mit einer Kalomelektrode mit einer Wasserstoffelektrode mit 0,01 n-HCl + 35‰ NaCl verbunden wurde, und in letzterem Fall ist doch gewiß das Diffusionspotential wegen der an beiden Elektroden in gleicher Konzentration vorhandenen indifferenten Elektrolyten NaCl sehr klein. So wurde z. B. folgendes gefunden:

---

<sup>1)</sup> Siehe Verhandelingen uit het Rijksinstituut voor het onderzoek der zee, Tweede Deel 1908, Die Alkalinität des Meereswassers.

Meereswasser (Salzgehalt 35,14‰)

gegen Kalomel 0,7547<sub>4</sub> Volt, H-Elektrode 0,1947<sub>4</sub> Volt,  $C_H = 0,67 \times 10^{-8}$   
 „ HCl 0,01 + NaCl 0,3578 Volt „  $= 0,65 \times 10^{-8}$

Und mit einem Meereswasser mit einem Salzgehalt 25,91‰

gegen Kalomel 0,7428<sub>9</sub> Volt, H-Elektrode 0,1828<sub>9</sub> Volt,  $C_H = 1,08 \times 10^{-8}$   
 „ HCl 0,01 + NaCl 0,3446<sub>9</sub> Volt „  $= 1,10 \times 10^{-8}$

Man kann also wohl annehmen, daß, auch beim Harn das Diffusionspotential von der KCl-Lösung genügend vernichtet wird, vielleicht wird man durch Extrapolation bisweilen noch größere Genauigkeit erreichen. Es scheint uns, daß diese Methode ebenso genau ist als die Methode von Höber und v. Rhorer. Dann ist sie aber einfacher: Man hat nur eine Gaselektrode zu füllen, und es ist leicht, für klinische Zwecke viele Bestimmungen auszuführen.<sup>1)</sup>

### Ausführung der Messungen.

Alle unsere Messungen wurden bei 18° ausgeführt. Die Messungen der elektromotorischen Kraft geschahen nach dem gewöhnlichen Kompensationsverfahren, mit zwei Rheostaten von 1—10000  $\Omega$  und Galvanometer nach d'Arsonval. Als Arbeitselement diente ein kleiner Akkumulator, welcher bei jeder Messung mit 3 Kadmiumnormalelementen verglichen wurde. Wir haben 4 Kalomelelektroden nach der oben beschriebenen Methode hergestellt und zwar 3 mit normalen und eine mit zehntelnormalem Kaliumchlorid. Zur Kontrolle dieser Elektroden wurden von Zeit zu Zeit die 3 Normalelektroden mit der Zehntelnormalelektrode verglichen, wobei als Zwischenflüssigkeit normales KCl diente. So wurde anfangs gefunden:

Kalomelelektrode I	gegen Zehntelnormalelektrode	0,05129 Volt
„ II	„	0,05129 „
„ III	„	0,05166 „

Nach 4 Wochen

0,05122 Volt
0,05160 „
0,05141 „

<sup>1)</sup> Auf gleiche Weise hat auch Robertson die Wasserstoffionen-konzentration in Lösungen von Serumglobulin gemessen. Journal of physical chemistry, Bd. XI, S. 442.

Hierbei ist das Diffusionspotential zwischen  $1/1$ - und  $1/10$ -n-KCl-Lösung auf 0,3 Millivolt gesetzt und zu der gemessenen Potentialdifferenz addiert. Sauer fand, als er die Normal-Kalomelektrode auf 0,560 Volt setzte, für die Zehntelnormalelektrode 0,612 Volt. Van Laar<sup>1)</sup> berechnet 0,613 Volt, Ostwald fand 0,616 Volt.

Nach noch 2 Monaten waren die Differenzen größer, bis zu 0,7 Millivolt, man sieht aber, daß für den vorliegenden Zweck diese Elektroden durch längere Zeit brauchbar sind.

Die nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Gaselektroden wurden, nachdem völlig Gleichgewicht eingetreten war, mittels der gesättigten KCl-Lösung mit der Normalelektrode verbunden, auch die Verbindungsflüssigkeit befand sich im Thermostaten.

Bei der Berechnung wurde von dem Diffusionspotential abgesehen. Die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen, die gesamte elektromotorische Kraft setzt sich zusammen aus der der Kalomelektrode und der der Wasserstoffelektrode. Für erstere wurde 0,560 Volt angenommen (Elektrode positiv): zieht man diesen Wert von der gemessenen elektromotorischen Kraft ab, so bekommt man die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Gaselektrode.

$\Pi_{\text{Flüssigkeit}} - \Pi_{\text{H-Elektrode}}$ , und diese Differenz ist

$$\Delta = \frac{RT}{2\epsilon} \log \frac{K p_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}}^2}$$

Für den Druck<sup>3)</sup> 1 und die Konzentration der H-Ionen 1 ist  $\Delta = -0,277$  Volt. Für unseren Zweck können wir den geringen Einfluß von Druckschwankungen außer acht lassen und bekommen also

<sup>1)</sup> Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie (1907), S. 146.

<sup>2)</sup> van Laar, l. c. S. 159. Man sieht, wie die elektromotorische Kraft unabhängig ist von der Art der Elektrode, z. B. Elektrodenmetall, Dicke der Platinierung, Elektrodenoberfläche, wenn diese nur nicht zu klein ist, falls nur Gleichgewicht mit dem Wasserstoff bei dem gegebenen Druck und Temperatur eingetreten ist.

<sup>3)</sup> Siehe auch: Über den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden von Th. Wulf, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. XLVIII, S. 87 (1904).

$$\Delta = \frac{1,991 \times 291}{96530 \times 0,2396 \times \log e} \log_{10} \frac{K}{C_H} = 0,05768 \log_{10} \frac{K}{C_H}$$

in dem R in Kalorien 1,991 und 1 Joule = 0,2396 Kalorien gesetzt ist: wir haben also

$$- 0,277 = 0,05768 \log_{10} \frac{K}{1}$$

$$\Delta = 0,05768 \log_{10} \frac{K}{C_H}$$

$$- 0,277 - \Delta = + 0,05768 \log_{10} C_H$$

$$\log_{10} C_H = \frac{-\Delta - 0,277}{0,05768}, \Delta \text{ ist also hierin die Potentialdifferenz}$$

Flüssigkeit — Elektrode.

Zum Vergleich mit den beim Harn gefundenen Wasserstoffionenkonzentrationen wurde eine Reihe Messungen in Phosphorsäurelösungen mit verschiedenen Quantitäten Natronlauge ausgeführt. Ausgegangen wurde von einer reinen Phosphorsäurelösung, deren Konzentration mittels Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat und titrimetrisch bestimmt wurde.

10 ccm gaben: 1. 0,3244 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0,2069 g  $P_2O_5$   
 2. 0,3266 „ „ = 0,2083 „ „

Eine Natriumhydroxydlösung (aus Mercks pro analysi e natrio und kohlen säure freiem Leitfähigkeitswasser) war 0,1131 normal: 10 ccm der Phosphorsäurelösung gebrauchten bei der Titration mit Phenolphthalein 51,60 ccm.

Aus den Gewichtsanalysen folgt, daß im Liter im Mittel 20,76 g  $P_2O_5$  ist. Wenn man  $H_3PO_4$  als eine zweibasische Säure betrachtet, ist die Normalität

$$20,76 \times \frac{4}{142} = 0,5849 \text{ (Molekulargewicht } P_2O_5 = 142).$$

Aus der Titration finden wir **0,5837**.

Wenn wir uns an die Gewichtsanalysen halten, so sind für die Bildung des primären Natriumphosphats für 10 ccm der Phosphorsäurelösung 25,85 ccm und für die Bildung des sekundären Natriumphosphats 51,70 ccm der Natronlauge benötigt.

Zu 10 ccm der Phosphorsäurelösung wurden nun verschiedene Quantitäten der Natriumhydroxydlösung und jedesmal

das Gesamtvolumen auf genau 100 ccm gebracht. Die Phosphorsäurekonzentration (0,2076 g  $P_2O_5$  auf 100 ccm) war dann als Mittel der im Harn vorkommenden Mengen zu betrachten. Von diesen Lösungen wurde die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt und die Resultate sind in der folgenden Tabelle II verzeichnet.

Zu den Resultaten ist zu bemerken, daß die Natronlauge aus einer Bürette zugegeben wurde; außer den Ablesungsfehlern hat man, da die Bürette nicht auf konstanter Temperatur erhalten wurde, Fehler durch Temperaturunterschiede zu befürchten. Bei einzelnen Kontrollversuchen konnten die Abweichungen wirklich durch diesen Faktor erklärt werden.<sup>1)</sup> Im übrigen sind die Resultate befriedigend. Selbst in der Neutralgegend machen sich keine besonderen Störungen geltend. Wir haben die Werte graphisch dargestellt in Figur 3. Auf die Abszisse ist die Anzahl Kubikzentimeter Lauge, auf die Ordinate die zugehörige Wasserstoffionenkonzentration eingetragen. Die Kurve ist ganz ähnlich der von Böttger<sup>2)</sup> bei seiner Untersuchung über die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen erhaltenen. Dieser Forscher studierte die Potentialdifferenzen zwischen zwei Wasserstoffelektroden (aus Gold und palladiniert), die in zwei Bechergläsern, beide mit derselben Säure gefüllt und mittels einer Lösung des zugehörigen Salzes verbunden, auftraten, wenn zu einem der beiden Gläser allmählich Lauge zugegeben wurde, bei der Bildung eines Salzes wurde dann eine starke Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration und also eine starke Zunahme des Potentials beobachtet, welche als Indikator beim Titrieren zu verwerten wäre. Seine Elektroden waren nach jeder Zugabe von Lauge in einigen Minuten konstant, nur bei schwachen Säuren oder Basen zeigten sich vielleicht wegen Polarisation größere Störungen. Jedoch kam es für Böttger nicht auf die absolute Größe des Potentials an, er sah denn auch ab von

<sup>1)</sup> So bei Nr. 5, 21 und 23.

<sup>2)</sup> Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen, Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. XXIV, S. 253 (1897).

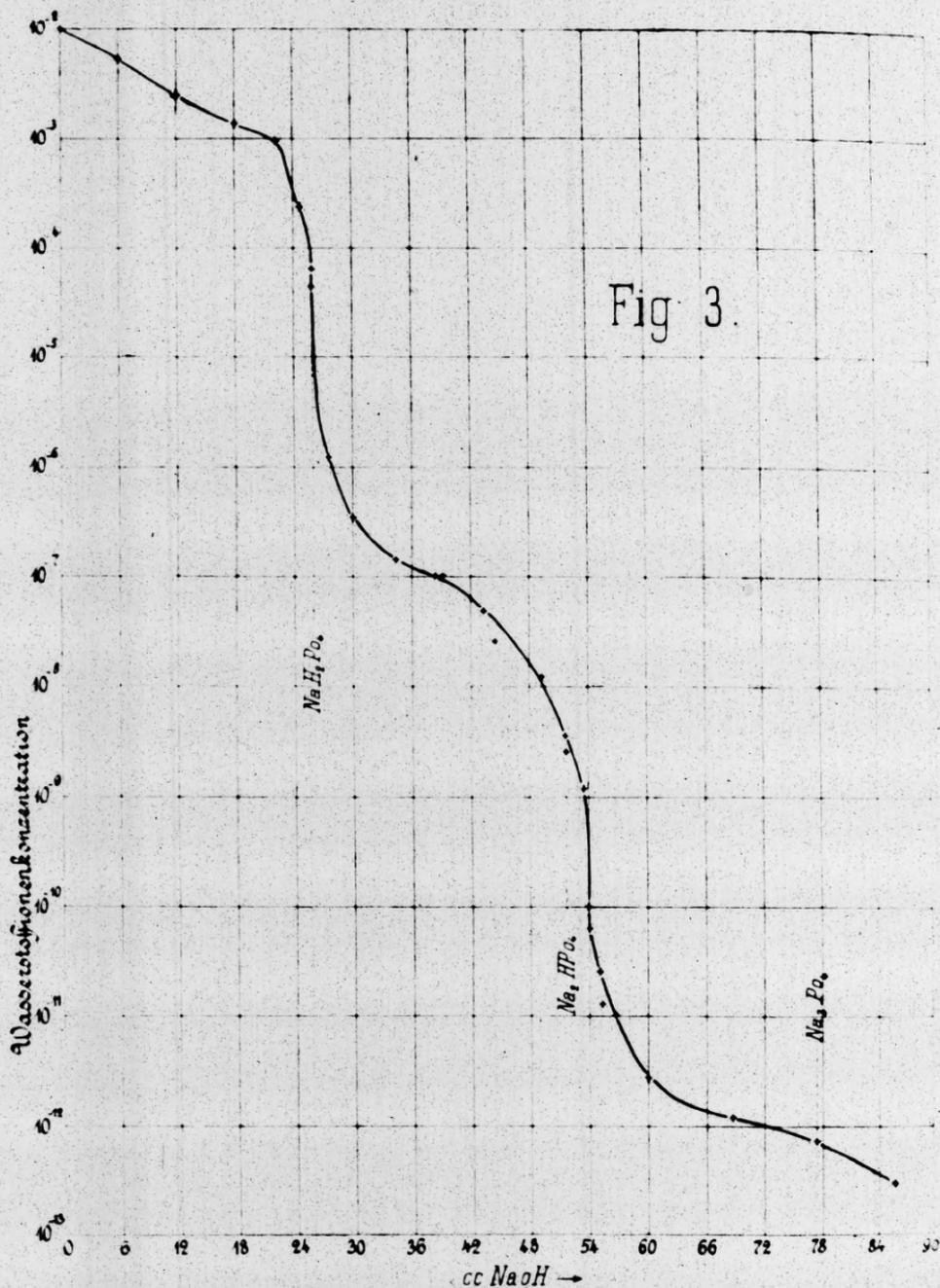
Tabelle II.

Die Wasserstoffionenkonzentrationen in Phosphorsäurelösungen.

Nr.	ccm Natronlauge zugefügt	Gesamt- elektro- motorische Kraft	Elektromotor. Kraft der Gaselektrode $\Pi_{\text{Flüss.}} - \Pi_{\text{Elektrode}}$	Wasserstoff- ionen- konzentration	Datum
1	0	0,3965	— 0,1635	0,0108	30. Oktober
2	6	0,4055	— 0,1545	$7,55 \times 10^{-3}$	2. November
3	12,23	0,4185	— 0,1415	4,50 „	1. „
4	18	0,4351	— 0,1249	2,32 „	2. „
5	22,32	0,4566	— 0,1034	$9,83 \times 10^{-4}$	8. „
6	24,46	0,4784	— 0,0816	4,12 „	1. „
7	25,76 (Bildung von $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )	0,5191	— 0,0409	$8,15 \times 10^{-5}$	4. „
8	25,76	0,5235	— 0,0365	6,82 „ <sup>1)</sup>	16. Dezember
9	27,47	0,6164	+ 0,0564	$1,68 \times 10^{-6}$	7. November
10	30	0,6431	+ 0,0831	$5,78 \times 10^{-7}$	3. „
11	34,34	0,6660	+ 0,1060	2,32 „	7. „
12	38,63	0,6835	+ 0,1235	1,15 „	12. „
13	39	0,6840	+ 0,1240	1,13 „	5. „
14	42,93	0,6950	+ 0,1350	$7,30 \times 10^{-8}$	13. „
15	44,64	0,7056	+ 0,1456	4,78 „	8. „
16	48,92	0,7304	+ 0,1704	1,78 „	3. „
17	51,52 (Bildung von $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	0,7578	+ 0,1978	$5,97 \times 10^{-9}$	4. „
18	51,52	0,7639	+ 0,2039	4,68 „	11. „
19	53,23	0,7891	+ 0,2291	1,71 „	9. „
20	54,08	0,8594	+ 0,2994	$1,04 \times 10^{-10}$	12. „
21	54,08	0,8651	+ 0,3051	$8,27 \times 10^{-11}$	13. „
22	54,94	0,9013	+ 0,3413	1,95 „	11. „
23	54,94	0,8788	+ 0,3188	4,78 „	12. „
24	54,94	0,9001	+ 0,3401	2,04 „	13. „
25	56,66	0,9161	+ 0,3561	1,08 „	10. „
26	60,09	0,9346	+ 0,3746	$5,16 \times 10^{-12}$	9. „
27	68,68	0,9627	+ 0,4027	1,69 „	10. „
28	77,29 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )	0,9792	+ 0,4192	$8,71 \times 10^{-13}$	5. „
29	85,85	0,9923	+ 0,4323	5,18 „	11. „ <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bei diesem Versuch wurde die Temperatur der Bürette auf genau 15° gehalten.

<sup>2)</sup> Bestimmungen an demselben Datum sind gleichzeitig, also bei gleicher Temperatur der Meßbürette ausgeführt.



den Diffusionspotentialdifferenzen. Seine Kurve von Phosphorsäure (Potentialdifferenz auf die Ordinate, Kubikzentimeter Lauge auf die Abszisse) zeigt auch zwei Knicke, eine bei der Bildung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und eine zweite bei der Bildung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Eine dritte wurde nicht gefunden und er kommt also zu dem

Schluß, auch schon von Ostwald<sup>1)</sup> und Walden<sup>2)</sup> ausgesprochen, daß lösliche ternäre Phosphate nicht in Lösung bestehen. Auch unsere Kurve zeigt nichts Besonderes da, wo  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zu erwarten wäre, auch in unseren Versuchen haben sich also in dieser Gegend keine  $\text{PO}_4$ -Ionen in merklicher Menge gebildet.<sup>3)</sup>

Bei der Zugabe von Natronlauge zu der Phosphorsäurelösung in unsern Versuchen sinkt also anfangs die H-Ionenkonzentration allmählich, weil die freie Säure in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  umgesetzt wird; wenn nahezu alles zu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  geworden ist, gibt eine kleine Menge Lauge eine große Abnahme der H-Ionen, weil die letzten H-Ionen der freien Säure neutralisiert werden, der H-Ionenwert sinkt bis auf den Betrag, wie er zum Ion  $\text{H}_2\text{PO}_4$  gehört.

Weiter sehen wir die Aciditäten<sup>4)</sup> von Gemengen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Merkwürdig ist noch, daß die zweite starke Abnahme der Wasserstoffionen etwas jenseits der Abszisse von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  liegt. Man ist, des regelmäßigen Verlaufs der Kurve wegen, genötigt, anzunehmen, daß diese Erscheinung wesentlich ist.

Weiter haben wir nun von einer Anzahl Harnen den Wasserstoffionengehalt ermittelt. Auch wurde der Phosphorsäuregehalt bestimmt, bisweilen wurde auch mit Phenolphthalein titriert. Aus der Phosphorsäurebestimmung kann man annähernd den Gehalt an  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit Hilfe der Kurve auffinden. Wenn der Phosphorsäuregehalt nicht 0,2 g pro 100 ccm ist, kann man sich die Kurve parallel verschoben denken, weil bei relativ unbedeutenden Gehaltsschwankungen der Dissoziationszustand sich nicht merklich ändern wird und also die Wasserstoffionenkonzentration bei bestimmter Konzentration der Phos-

<sup>1)</sup> Grundlagen der analyt. Chem., S. 175.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physikal. Chem., Bd. I, S. 545 (1887).

<sup>3)</sup> Ob bei noch niedrigeren Aciditäten ein weiterer Knick auftritt infolge der Bildung von  $\text{PO}_4$ -Ionen, haben wir noch nicht untersucht.

<sup>4)</sup> Wir schrieben der Kürze wegen Acidität auch für diejenigen kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen, welche kleiner als  $0,8 \times 10^{-7}$  sind.

phorsäure und bestimmter zugehöriger Natriummenge proportionell dieser Konzentration sich ändern wird.

Ein einziges Mal haben wir dies durch einen Versuch bestätigt. Ein Harn hatte einen Phosphorsäuregehalt von 0,322 g  $P_2O_5$  pro 100 ccm. Zum Vergleich wurde nun eine Lösung von diesem Gehalt mit der Gaselektrode untersucht. Dazu wurden 15,5 ccm unserer Phosphorsäurelösung auf 100 ccm gebracht (das ist also  $1,55 \times 0,2076 = 0,322$  g  $P_2O_5$ ), nachdem 40,10 ccm der NaOH-Lösung, welche eben ausreichen, um das primäre Natriumsalz zu bilden, zugegeben waren. Die Messung ergab:

Gesamtelektromotorkraft 0,51211 Volt, Elektrode also 0,04789 Volt und  $C_H = 1,08 \times 10^{-4}$ .

Für das primäre Natriumsalz war früher gefunden:  $6,82 \times 10^{-5}$  und  $8,15 \times 10^{-5}$ , im Mittel  $7,48 \times 10^{-5}$ . Für die größere Phosphorsäurekonzentration würde sich hieraus ergeben:

$$7,48 \times 10^{-5} \times \frac{0,322}{0,2076} = 1,16 \times 10^{-4}.$$

Betrachtet man den steilen Verlauf der Kurve eben auf der Abszisse von  $NaH_2PO_4$ , also die sehr starke Veränderlichkeit von  $C_H$  mit kleinen Änderungen in der zugegebenen NaOH-Menge, so ist das Resultat gut zu nennen.

Aus unserer Kurve würde sich für die Dissoziationskonstante von  $H_2PO_4$  etwa  $1,1 \times 10^{-7}$  ergeben, Henderson gibt nach der mündlichen Mitteilung von Abbott  $2 \times 10^{-7}$ .

Aus den Bestimmungen am Harne geht hervor, daß immer der Wasserstoffionengehalt unterhalb demjenigen des primären Natriumphosphats liegt in Übereinstimmung mit den Betrachtungen Hendersons.

Jedoch ist bei weitem die größte Menge der Phosphorsäure als  $H_2PO_4$  anwesend. Folgende Tabelle III gibt eine Übersicht über die Bestimmungen und zwar in erster Linie einige von normalen Personen, dann auch von einigen Kranken. Zumal bei den ersten Versuchen haben wir oft versucht, ob bei längerem Durchleiten von Wasserstoff eine Änderung der Acidität auftreten würde, z. B. durch Verlust an Kohlensäure. Meistens zeigte sich auch eine zwar geringe Abnahme der

Tabelle III. Wasserstoffionkonzentration in Harnproben.

Nr.	Gesamte elektro-motor. Kraft Volt	Wasserstoffelektrode II Flüssigk. — II Elektrode Volt	$C_{H^+}$	Durch die Elektrodenflüssigkeit hindurchgeleitet	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pro 100 cem	Titration cem NaOH + Nach Zugabe von Kalium- oxalat- chlorid
1	0,6306	+ 0,0706	$9,51 \times 10^{-7}$	—	—	—
1	0,6342	+ 0,0742	8,26	H <sub>2</sub> 3 Stunden	0,169	—
2	0,6662	+ 0,1062	2,30	—	0,169	—
2	0,6866	+ 0,1266	1,02	H <sub>2</sub> 3 Stunden	0,154	—
3	0,6539	+ 0,0939	3,76	—	0,154	—
3	0,6630	+ 0,1030	2,62	H <sub>2</sub> 3 Stunden	0,104	—
4	0,6657	+ 0,1057	2,35	—	0,104	—
4	0,6793	+ 0,1193	1,37	H <sub>2</sub> 3 Stunden	0,104	—
5	0,6238	+ 0,0638	$1,25 \times 10^{-6}$	—	0,113	2,14
5	0,6191	+ 0,0591	1,51	CO <sub>2</sub> -freie Luft, 3 Std. <sup>1)</sup>	0,113	—
6	0,5915	+ 0,0315	4,53	—	0,322	—
6	0,5909	+ 0,0309	4,64	H <sub>2</sub> 1/2 Stunde	0,322	—
7	0,6050	+ 0,0450	6,26	—	0,206	4,33
7	0,6022	+ 0,0422	6,73	CO <sub>2</sub> -freie Luft, 3 Stunden	0,206	—
8	0,6267	+ 0,0667	1,11	—	0,138	—
9	0,6195	+ 0,0595	1,48	—	0,189	—
10	0,5921	+ 0,0321	4,42	—	0,298	2,08
11	0,5723	+ 0,0123	9,74	—	0,246	3,31
12	0,6106	+ 0,0506	2,12	—	0,081	5,84
13 <sup>2)</sup>	0,5977	+ 0,0377	3,54	—	0,248	5,43
13	0,5984	+ 0,0384	3,45	—	0,248	1,72
						4,87
						4,66
						9,88

<sup>1)</sup> Die Kohlensäurefreie Luft wurde durch die Flüssigkeit geleitet, bevor diese in das Elektrodengefäß gebracht wurde; die Elektrode selbst wurde immer so viel wie möglich vor Luft geschützt.

<sup>2)</sup> Harn mit Sedimentum lateritium, die zweite Messung bei Nr. 13 bezieht sich auf die Filtrate.

Nr.	Gesamte elektro-motor. Kraft Volt	Wasserstoffelektrode T <sub>flüssigk.</sub> -T <sub>Flektrode</sub> Volt	C <sub>H</sub>	Durch die Elektrodenflüssigkeit hindurchgeleitet	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pro 100 cem	Titration cem NaOH + direkt	Nach Zugabe von Kalium-oxalat	+ Calcium-chlorid
14	0,5702	+ 0,0102	1,06 × 10 <sup>-5</sup>	—	0,216	—	4,21	—
15	0,5913	+ 0,0313	4,57 × 10 <sup>-6</sup>	—	0,268	—	4,21	—
16	0,6670	+ 0,1070	2,23 × 10 <sup>-7</sup>	—	0,095	—	1,45	—
17	0,7182	+ 0,1582	2,89 × 10 <sup>-8</sup>	—	0,084	1,15	1,05	2,04
18	0,5842	+ 0,0242	6,05 × 10 <sup>-6</sup>	—	0,255	5,25	4,85	7,93
19 <sup>1)</sup>	0,6246	+ 0,0646	1,21	—	0,300	4,30	—	8,17
20 <sup>1)</sup>	0,6496	+ 0,0896	4,46 × 10 <sup>-7</sup>	—	0,215	2,10	—	5,30
21 <sup>1)</sup>	0,6008	+ 0,0408	3,12 × 10 <sup>-6</sup>	H <sub>2</sub> 6 Stunden bei 30°	0,520	7,78	—	—
21	0,5688	+ 0,0088	1,12 × 10 <sup>-5</sup>	—	0,520	—	—	—
22 <sup>1)</sup>	0,6051	+ 0,0451	2,64 × 10 <sup>-6</sup>	—	0,148	2,97	—	—
22	0,6146	+ 0,0546	1,80	—	0,148	—	—	—
23 <sup>1)</sup>	0,6262	+ 0,0662	1,14	—	—	3,68	—	—
23	—	—	—	—	—	3,77	—	—
24	0,6882	+ 0,1282	9,56 × 10 <sup>-8</sup>	—	0,098	0,40	0,34	—
25	0,6603	+ 0,1003	2,91 × 10 <sup>-7</sup>	—	0,108	0,94	0,84	—
26	0,6185	+ 0,0585	1,54 × 10 <sup>-6</sup>	—	0,143	2,42	2,31	4,21
27	0,5914	+ 0,0314	4,35	—	0,260	4,98	4,85	8,04
28	0,5970	+ 0,0370	3,64	—	—	—	—	—
28 <sup>*)</sup>	0,6432	+ 0,0832	5,77 × 10 <sup>-7</sup>	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Harn mit Sedimentum lateritium, die zweiten Messungen bei Nr. 21, 22 und 23 beziehen sich auf die Filtrate

<sup>\*)</sup> Hier wurde zu 100 cem Harn 3 cem Anilin zugegeben

Acidität. Die Kohlensäurespannungen zeigten sich immer klein, sie wurden nicht genau bestimmt. Aus der Übereinstimmung der Werte, mit zwei Elektroden erhalten, eine ohne, die andere mit Durchleiten von Wasserstoff (während 3 Stunden, danach wurde bis auf den folgenden Tag stehen gelassen, wobei jedesmal nur kleine Unterschiede und meistens in der erwarteten Richtung, kann man schließen, daß Dresers Vermutung, die Wasserstoffelektrodenmethode stoße beim Harn der Anwesenheit reduzierender und oxydierender Substanzen wegen auf Schwierigkeiten, nicht wahrscheinlich ist, vielmehr sind die Bestimmungen, wenn nur Gleichgewicht eingetreten ist, anscheinend sehr zuverlässig. Wenn Luft (kohlensäurefrei) durchgeleitet wurde, nahm die Acidität etwas zu.

Die Harne, aus welchen ein sedimentum lateritium sich absetzte, wurden etwas erwärmt, bis sich letzteres gelöst hatte, dann wurde schnell filtriert und das Filtrat in der Elektrode untersucht. Bisweilen blieb es bei 18° nicht klar, sondern setzte sich in der Elektrode wieder das Sediment ab, die Messung wurde dann verworfen. Aber es gelang oft, die Messung bei 18° ohne Absetzung zu vollenden; ein anderer Teil, aus welchem sich das Sediment in der Kälte abgesetzt hatte, wurde dann nach Filtration gemessen, es zeigten sich so kleine Unterschiede in dem Sinne, daß die Acidität beim Absetzen des Sediments etwas abnahm. (Siehe Nr. 13, 19, 20, 21, 22, 23, die zweiten Werte beziehen sich immer auf das Filtrat.)

Einmal wurde bei einem Harn, der auch bei 18° schnell wieder Sediment absetzte, versucht, die Elektrode mittels Durchleiten von Wasserstoff bei 30° in Gleichgewicht zu bringen, dann schnell in den Thermostaten auf 18° zu bringen und zu messen, bevor sich etwas absetzte. Die Messung zeigte aber (Nr. 21), daß die Elektrode bei dem Übergang von 30° auf 18° sich nicht so schnell (in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) bei 18° in Gleichgewicht befand, jedenfalls ist die große Abnahme der Acidität bei dieser Behandlung als nicht wesentlich zu beachten.

Versuch 28 wurde angestellt, um die Acidität, bei welcher sich krystallinisches Dicalciumphosphat als Sediment im Harn

absetzt, zu bestimmen. Nach Mörner<sup>1)</sup> tritt dieses Sediment auf, wenn eine geringe Quantität Anilin zum Harn zugegeben wird (3 ccm Anilin zu 100 ccm Harn). Die Acidität vor und nach dieser Zugabe wurde bestimmt, es hatte sich im letzten Fall das krystallinische Dicalciumphosphat wirklich gebildet. Die Reaktion ist hier etwas alkalisch  $5,77 \times 10^{-7}$ , natürlich ist diese Wasserstoffionenkonzentration nicht die ausschließliche; bei welcher das genannte Phosphat auftreten kann, das ist zwischen gewissen Grenzen, abhängig von Konzentrationen und Temperatur, die noch nicht festgestellt sind, möglich.

### Zusammenfassung der Resultate.

Von einer Phosphorsäurelösung, deren Konzentration 0,208 g  $P_2O_5$  pro 100 ccm war, wurde mittels Wasserstoffelektroden, welche gegen Kalomelektroden gemessen wurden, wobei als Verbindungsflüssigkeit gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet wurde, die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Dann wurde Natriumhydroxydlösung zugegeben, aber so, daß der  $P_2O_5$ -Gehalt pro 100 ccm konstant blieb. Aus einer Reihe Messungen konnte so eine Kurve konstruiert werden, welche den Verlauf der Wasserstoffionenkonzentration, wenn zu der Phosphorsäurelösung zunehmende Mengen NaOH zugefügt werden, angibt. Dieselbe zeigt also auch die «Aciditäten» der Salze  $NaH_2PO_4$  und  $Na_2HPO_4$  in der bezüglichen Konzentration.

Dann wurde von einer Reihe Harnproben die Wasserstoffionenkonzentration und der  $P_2O_5$ -Gehalt bestimmt und in einigen Fällen mit Phenolphthalein titriert, entweder direkt oder nach Zugabe von Kaliumoxalat oder auch Calciumchlorid. Aus den Bestimmungen mit Phosphorsäure und Natriumhydroxyd kann man schließen, wie groß die Wasserstoffionenkonzentration sein würde, wenn die Phosphorsäure im Harn als  $NaH_2PO_4$  anwesend wäre, wenn man annimmt, daß diese Konzentration proportionell dem Phosphorsäuregehalt sich ändert, was bei den hier in Betracht kommenden relativ kleinen Gehaltsschwankungen annähernd zutreffen wird. Es zeigt sich, daß in den untersuchten Harnproben

<sup>1)</sup> Über Dicalciumphosphat als Sediment im Harn, Diese Zeitschrift, Bd. LVIII, S. 440.

die Acidität unterhalb derjenigen des Mononatriumphosphats bleibt, wiewohl doch aus den Messungen hervorgeht, daß bei weitem die größte Menge der Phosphorsäure als  $H_2PO_4$ -Ion anwesend ist.

Weiter zeigte sich, daß bei längerem Durchführen von Wasserstoff durch den Harn die Acidität etwas abnahm, welche Abnahme vielleicht auf Rechnung der mitgeführten Kohlensäure zu schreiben ist. Jedoch wurde bei Durchleiten von kohlenstofffreier Luft (außerhalb des Elektrodengefäßes) eine geringe Erhöhung der Acidität gefunden.

Einige Harnproben wurden untersucht, bevor und nachdem sich ein *sedimentum lateritium* aus denselben abgeschieden hatte; durch die Abscheidung schien die Acidität etwas abgenommen zu sein, hierbei ist aber zu beachten, daß die Messungen am Filtrat meistens einen Tag später vorgenommen wurden.

Zu einer Harnprobe wurde etwas Anilin gegeben, wodurch sich nach den Angaben von C. Th. Mörner eine günstige Bedingung zur Bildung von krystallinischem Dicalciumphosphat herausstellt, die Bildung von diesem wurde beobachtet und die für diese Bildung also günstige Wasserstoffionenkonzentration wurde bestimmt.