VII. Kritische Bemerkungen zu einer volumetrischen Harnzucker-Bestimmung (nach Behrendt).¹⁾

Von Dr. phil. F. Goldmann in Berlin.

Das neutrale Wismuthnitrat der Formel $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ giebt mit grossen Mengen kalten Wassers einen Niederschlag, der nach den Lehrbüchern die Zusammensetzung

haben soll. Diese Angabe ist unzutreffend. Die Zusammensetzung des „basischen Wismuthnitrats“ ist vielmehr keine constante, sie ist abhängig von den Mengen des Wassers, die für die Fällung benutzt werden, von dessen Temperatur, von der Zeitdauer des Contactes von Wasser mit dem Niederschlag und von der Temperatur, bei welcher letzterer getrocknet wird. So fand ich bei ad hoc angestellten Versuchen folgende Werthe (auf Bi berechnet):

73,4, 71,5, 72,0%. Wurde der Niederschlag (enthaltend 72,0% Bi) mit einer weiteren Menge Wasser gewaschen, so war der Gehalt an Bi nicht mehr 72%, sondern 76,7%. —

Herr Dr. E. Behrendt hat nun in der No. 35 der Deutschen medicinischen Wochenschrift eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Harnzucker unter Benutzung eines durch Fällen von Wismuthnitrat mittelst Wassers entstandenen Niederschlags zur Empfehlung gebracht. Behrendt nimmt an, dass das so erhaltene basische Nitrat eine constante Zusammensetzung besitzt, rechnet ein bestimmtes Molekulargewicht heraus und stellt unter Benutzung dieses Niederschlages eine volumetrische Lösung her; da die theoretische Berechnung 63,9% Bi, die Analyse circa 64,5% Bi ergibt, so berücksichtigt Behrendt diese Zahlen bei der Herstellung seiner Lösung. Wie wir aber gesehen haben, variirt der Niederschlag in seiner Zusammensetzung, er kann gelegentlich vielleicht auch einmal 64,5% Wismuth enthalten, er kann aber auch 71, 76 und andere beliebige Wismuthmengen aufweisen, je nachdem dabei obige Bedingungen mehr oder weniger eingehalten wurden. In Folge dessen ist die Grundlage für die Herstellung der Behrendt'schen volumetrischen Wismuthlösung eine unrichtige.

Herr Behrendt könnte jedoch hierauf erwidern, dass der Niederschlag quantitativ untersucht werden möchte; dann ist aber die Lösung für die von ihm gedachten Zwecke, für die Verwendung in der Praxis, nicht mehr geeignet.

Da Verfasser mit der von ihm empfohlenen Lösung vorzügliche Resultate bei der Bestimmung von Harnzucker erhielt, fertigte ich eine solche genau nach dem Vorgange des Herrn Behrendt an und stellte sie genau auf die von ihm gefundene Zahl 64,5 Bi (in der Substanz) ein. Durch empirische Versuche hatte Behrendt gefunden, und zwar unter Vergleichung mit Titrationen mittelst Fehling (wegen Einzelheiten verweise ich auf das Original), dass 1 ccm eines Niederschlages, den er mit „Wismuthoxydul“ bezeichnet, im Mittel etwa 1,4% Zucker entspricht. Ob es sich hierbei in Wirklichkeit um Wismuthoxydul handelt, soll zunächst unberücksichtigt bleiben. Unbeachtet soll auch der Einfluss bleiben, den eiweisshaltiger Harn auf den Wismuthniederschlag ausübt. In der oben zitierten Arbeit ist nirgends erwähnt, dass vorhandenes Eiweiss vorher zur Ausscheidung gelangte. Erst später, in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, hat

¹⁾ Nach einem Vortrage in der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft am 5. November 1903.

Behrendt diesen Punkt beleuchtet. Unberücksichtigt bleibt weiter der Einfluss der Glykuronsäuren, der Phosphate, der Indoxylschwefelsäure und ein Gehalt des Harnes an reichlichen Mengen Ammonsalzen. —

Die Resultate, welche ich mit einer genau nach Behrendt eingestellten $\left(\frac{1}{10} \text{ Mol.}\right)$ Lösung erhalten habe, sind so unzuverlässige

und ungenaue, dass es sich erübrigt, auf die vorgenannten Fehlerquellen einzugehen. Ich führe nachstehend die Ergebnisse an, die ich nach der ebenso einfachen wie vorzüglichen Lohnstein'schen Gährungs- und nach anderen Verfahren erhielt, um sie mit den nach der Behrendt'schen Methode erhaltenen Zahlen zu vergleichen.

1. Nach Lohnstein	0,40 %	Nach Behrendt weniger als 0,1 ccm = maxim. 0,14 %
2. " "	0,42 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
3. Polarimetrisch	0,49 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
4. Nach Lohnstein	0,48 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
5. " "	0,50 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
6. " Fehling	0,75 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
7. " Lohnstein	0,76 "	" " " " " 0,1 " = " 0,14 "
8. " "	1,9 "	" " " " " 0,15 " = " 0,21 "
9. " "	4,7 "	" " " " " 0,6 " = " 0,84 "
10. Polarisirt	6,68 "	" " " " " 1,6 " = " 2,24 "
11. Nach Lohnstein	12,8 "	" " " " " 1,2 " = " 1,68 "
12. " "	13 "	" " " " " 2,3 " = " 3,22 "
Derselbe Harn, mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, nochmals untersucht:		
13. Nach Lohnstein 13 %	Nach Behrendt	2,2 ccm = 3,08 %

Hieraus ergibt sich, dass die Methode Behrendt vollkommen unbrauchbar ist.