

573. Emil C. Behrendt: Beiträge zur Kenntniss und Analyse des Harns.

I. Ueber eine neue Schnell-Methode quantitativer Bestimmung von Zucker im Harn.

(Eingegangen am 7. October 1903.)

In der vorläufigen Mittheilung¹⁾, die ich unlängst über diesen Gegenstand machte, hatte ich bereits Gelegenheit, die gebräuchlichsten Methoden quantitativer Bestimmung von Zucker im Harn anzuführen. Ich habe dabei auch kurz die Nachtheile erörtert, die fast jeder dieser medicinisch-diagnostischen Bestimmungen mehr oder weniger anhaften und in einer, nicht zu übersehenden Anzahl von Fällen dazu führen, das Ergebniss der Untersuchung ungenau zu machen.

Von den heutzutage angewandten Methoden ist sicherlich die polarimetrische am geeignetsten. Mit Hilfe des Polarisationsapparates lässt sich aber nur dann wirklich exact arbeiten, wenn die oftmals im Harn sich vorfindenden linksdrehenden Substanzen²⁾ eliminiert worden sind, was sich kaum mit Leichtigkeit bewerkstelligen lässt. Gerade in letzter Zeit habe ich Analysen ausgeführt, bei denen es einzig und allein einem unverhältnissmässig grossen Gehalt an β -Oxybuttersäure zuzuschreiben war, wenn das polarimetrisch gewonnene Resultat mit dem titrimetrischen um 0.83—1.14 pCt. differirte.

Die Titrationsmethode mit Hilfe von Fehling'scher Lösung³⁾ hat in fast allen Fällen gute Resultate gegeben. Bei den wenigen, auf titrimetrischem Wege ausgeführten und dennoch ergebnisslos verlaufenen Bestimmungen handelte es sich ausschliesslich um Harn, die eine relativ grosse Menge organischer Eisenverbindungen enthielten, und bei denen dann, anstatt des braunen Ringes von Kupferferrocyanid, gleich bei der ersten Tüpfelprobe ein wenig scharfer Ring von Berliner Blau auftrat, der oft zu Täuschungen über den Endpunkt der Reaction Veranlassung gab. In ganz bestimmten Fällen, wo die

¹⁾ Deutsche medicinische Wochenschrift 1903, Nr. 35. Chem.-Ztg. Repert. 27, Nr. 17 [1903].

²⁾ Am meisten kommt unter den linksdrehenden Substanzen des Harnes die Pseudo-(β)-oxybuttersäure oder Acetonsäure in Betracht. Vergl. hierzu O. Minkowsky: Oxybuttersäure im diabetischen Harn. Centralbl. für med. Wissenschaft 1884, 15. Arch. f. exp. Pathol. 18, 35 [1884], ferner Külz: Ueber eine neue linksdrehende Säure. Zeitschr. f. Biol. 20, 165 [1884]. Die Säure wurde zuerst 1885 von Deichmüller, Szymansky und Tollens isolirt. Ann. d. Chem. 228, 92: Ueber β -Hydrooxybuttersäure im diabetischen Harn.

³⁾ Fehling: Ann. d. Chem. 72, 106 und 106, 75.

Patienten medicinirten, hat sich das Kupferoxydul übrigens nur schwer abgesetzt. Dadurch wurde zwar die Ausführungszeit der Analyse oftmals um das Doppelte verlängert, der Genauigkeit des Resultates wurde jedoch kein Abbruch gethan.

Die Gährungsmethode, mit den Saccharometern von Einhorn¹⁾ oder Lohnstein²⁾ vorgenommen, gab klinisch brauchbare Resultate, die meiner Erfahrung nach ausnahmslos mit den titrimetrischen übereinstimmen. Bei der relativen Kürze der jetzt dazu nöthigen Zeit wird sich diese — apparativ übrigens wenig kostspielige — Methode leicht einbürgern, zumal die Ausführung derselben nur einige, rasch erlernbare Handgriffe erfordert. Genauere Zahlen wie nach Einhorn und Lohnstein habe ich nach der Gährungsmethode von Roberts³⁾ erhalten, die durch Worm-Müller⁴⁾ verbessert wurde. Allerdings musste dabei lange Zeit gewartet werden.

In der Praxis weniger angewandt dürfte die Methode von Knapp⁵⁾ sein, der ein bestimmtes Volumen titrirter alkalischer Quecksilbercyanidlösung in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, den stark verdünnten Harn aus einer Bürette dazufliessen lässt, bis alles Quecksilber ausgeschieden ist und den Endpunkt der Reaction dadurch erkennt, dass ein Tropfen der Lösung mit Schwefelammonium getränktes Papier nicht mehr braun färbt. Sachsse⁶⁾ hat diese Methode insofern verändert, als er sich einer titrirten Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung bediente, Hager⁷⁾ wandte eine stark essigsäure Mercuriacetatlösung an, welche Chlornatrium enthielt, und bestimmte das durch Traubenzucker ausgeschiedene Quecksilberchlorür gewichtsanalytisch.

Die Methoden von Knapp und Sachsse wurden an Traubenzuckerlösungen controllirt, die erhaltenen Resultate stimmten in der

1) Einhorn: Deutsche med. Wochenschr. 1888, Nr. 30, 620.

2) Lohnstein: Berl. klin. Wochenschr. 1898, 39. Allgem. med. Centralztg. 1898, 87 u. 101. Münchener med. Wochenschr. 1899, 50. Deutsche med. Wochenschr. 1900, 35.

3) Roberts: Memoirs of the Manchester Literary and Philosoph. Society for 1861. Die Methode beruht auf der Abnahme des spec. Gew. welche diabet. Harn bei der Gährung erfahren.

4) Worm-Müller. Pflüg. Arch. 36, 172 [1885]. Vergl. hierzu auch Schütz: Münch. med. Wochenschrift 38, 39 [1891].

5) K. Knapp: Ann. d. Chem. 154, 252. Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 395. Jahresber. über d. Leist. und Forsch. d. ges. Med., R. Virchow u. A. Hirsch. 1 87 [1870].

6) R. Sachsse: Pharm. Zeitschr. f. Russland 1876, 549. Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 121.

7) H. Hager: Pharm. Centralhalle 18, 313. Zeitschr. für analyt. Chem. 17, 380.

überwiegenden Mehrheit der Fälle mit den polarimetrisch gewonnenen überein, die gewichtsanalytische Bestimmung von Hager habe ich nicht ausgeführt, da die saure, Kochsalzhaltige Mercuriacetatlösung nicht nur auf *d*-Glucose, sondern auch auf andere, im Harn enthaltene Bestandtheile einwirkt¹⁾.

Auch die Zuckerbestimmung Riegler's²⁾ habe ich nachgeprüft, die bekanntlich darauf beruht, dass die bereits durch *d*-Glucose reducirte Fehling'sche Lösung durch salzsaures Phenylhydrazin vollkommen unter Stickstoffentwicklung reducirt wird. Nach Art der Restmethoden gewinnt man dann aus dem Volumen des gebildeten Stickstoffs ein Maass für die Menge des durch Traubenzucker reducirten Kupferoxyduls. Was aber der allgemeinen Anwendung dieser Zuckerbestimmung hindernd entgegenstehen würde, ist nicht nur die lange Zeit der Ausführung, sondern auch die verhältnissmässig grosse Uebung im analytischen Arbeiten, welche sie erfordert. Angesichts der mannigfachen kleinen Mängel, die jeder der bisher beschriebenen quantitativen Zuckerbestimmungen mehr oder weniger anhaften, habe ich nunmehr versucht, eine neue Methode aufzufinden, die neben rascher Ausführbarkeit den Vorzug apparativer Einfachheit und klinisch zulässiger Genauigkeit hätte. Dabei schwebte mir die Methode Esbach's vor, deren Princip der Eiweissbestimmung, wie bekannt, in der Ueberschichtung bestimmter Mengen Harn und Reagens sowie Ablesen des Volumens des dadurch ausgeschiedenen Niederschlages gipfelt. Zur Erreichung dieses Zieles habe ich Versuche nach der Richtung hin unternommen, ob es möglich wäre, durch Zusammen-giessen bestimmter Mengen Harn und einer dazu passenden Lösung einen durch die reducirende Kraft der *d*-Glucose erzeugten Niederschlag seinem Volumen nach zu messen und daraus allgemeine Schlüsse auf den Zuckergehalt des Harnes zu ziehen. Dass ich dabei kaum in der Kälte arbeiten konnte, stand bereits insofern fest, als auch in den bisher bekannten Methoden die Reduktionskraft des Traubenzuckers stets durch Wärme unterstützt wird.

In wie weit ich mich diesem, meinem Ziele bisher genähert habe, mögen die folgenden Versuche ergeben.

1. Anwendung von Fehling'scher Lösung.

25 ccm Fehling'scher Lösung wurden in einem mit Centimeter-Eintheilung versehenen, starkwandigen Reagensglase über 5 ccm eiweissfreien, diabatischen Harnes geschichtet, das Ganze in einem Wasserbade mit constantem Niveau erhitzt und nach einer halben

¹⁾ Vgl. Fresenius: Quantitative Analyse. Bestimmung des Zuckers u. s. w.

²⁾ Riegler: Wiener med. Blätter 1896, 29.

Stunde erkalten gelassen. Während dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefässes ein hellgelber bis dunkelrother Niederschlag abgesetzt, dessen Volumen leicht abgelesen werden konnte, da er sich sehr scharf von der tiefblauen alkalischen Kupferlösung abhob. Die hier erhaltenen Resultate lauteten:

Spec. Gewicht	pCt. <i>d</i> -Glucose	Abgelesenes Volumen Kupferoxydul
1.010 bei 16°	0.25	0.1 ccm
1.028 » 17°	2.60	1.0 »
1.030 » 17°	1.80	4.3 »
1.030 » 19°	1.85	1.1 »
1.035 » 16°	2.50	1.8 »
1.036 » 15°	2.90	1.8 »

Aus diesen Zahlen dürfte bereits zur Genüge hervorgehen, dass eine Zuckerbestimmung im Harn mit Hilfe von Fehling'scher Lösung aus dem Volumen des entstandenen Niederschlages von Kupferoxydul kaum möglich ist. Der Niederschlag selbst war in allen Fällen stark durchsetzt mit Phosphaten, woher wohl auch die ungleichmässige Farbe desselben herrühren mag. In zwei Fällen wurde der Niederschlag abfiltrirt, im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysirt. Dabei ergab sich, dass das erste Mal 24.9, das zweite Mal sogar 39.4 pCt. des Niederschlages aus Phosphaten bestanden.

2. Anwendung der modificirten Lösung von Quecksilbercyanid¹⁾.

Knapp stellte seine Lösung dar, indem er 10 g chemisch-reinen Quecksilbercyanids in Wasser löste, dazu 100 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 1.145 setzte und das Ganze auf einen Liter auffüllte.

¹⁾ Das] hierzu verwandte Quecksilbercyanid ist durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure dargestellt worden. Die Analyse des so erhaltenen Präparates wurde derart ausgeführt, dass das Quecksilber aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid ausgeschieden wurde. Das Cyan wurde nach Vincent (Journ. Pharm. Chem. 1899, 6. Sér. 10, 537) bestimmt, indem das Quecksilbercyanid in abgewogener Menge mit Natronkalk erhitzt wurde. Das entstehende Ammoniak wurde in $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure geleitet und mit $\frac{1}{10}$ -n.-Alkali zurücktitrirt. Die Analyse ergab:

Angewendet	Gefunden HgS	Daraus berechnet pCt. Hg	Theor. Werth
0.5590 g	0.5181 g	79.78 pCt.	79.35 pCt.
0.4760 g	0.4400 g	79.66 »	—
Angewendet	Gefunden (CN) ₂	Procentgehalt (CN) ₂	Theor. Werth
0.9997 g	0.2059 g	20.59 pCt.	20.65 pCt.
0.8736 g	0.1798 g	20.59 »	—

Ich glaubte nunmehr, die Lösung zweckentsprechender umzugestalten, indem ich 25.248 g Quecksilbercyanid = $\frac{1}{10}$ des Molekulargewichtes $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 250 ccm doppelnormaler (8-proc.) Natronlauge löste, das Ganze auf einen Liter auffüllte und von dieser Lösung 10 ccm über 10 ccm Harn in einem graduirten Reagensglase schichtete. Dann wurde in analoger Weise wie bei dem vorigen Versuche in einem Wasserbade mit constantem Niveau erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit nahm die Lösung eine hellgelbe Farbe an, dann erfolgte eine starke Abscheidung von metallischem Quecksilber, welches nach und nach compacter wurde, zu Boden sank und natürlich sich äusserst scharf von der darüber stehenden, hellgelben Lösung abhob. Leider aber ergab eine nähere Untersuchung, dass der ausgefallene, graue Niederschlag stark mit Phosphaten durchsetzt war; es war deshalb an eine regelmässige Beziehung zwischen *d*-Glucosegehalt und Menge des ausgeschiedenen Quecksilbers nicht zu denken. Dies geht aus folgenden Zahlen hervor.

A) Angewendet Harn 10 ccm.

Spec. Gewicht	pCt. <i>d</i> -Glucose	Abgelesenes Volumen	Quecksilber
1.015 bei 10°	1.0	0.25	ccm
1.019 » 19°	1.3	0.32	»
1.024 » 16°	2.3	0.30	»
1.027 » 15°	2.4	0.90	»
1.029 » 15°	0.9	0.20	»

Zwecks Entscheidung, ob etwa nach Ausschaltung der störenden Phosphate irgend welche brauchbaren Resultate auf diesem Wege erzielbar wären, wurde der Versuch derart modificirt, dass, anstatt Harn Traubenzuckerlösungen in Anwendung gebracht wurden, deren Gehalt an *d*-Glucose bekannt war. Die hier erhaltenen Zahlen fielen allerdings etwas regelmässiger aus, indessen erwies sich die Menge des ausgeschiedenen Quecksilbers als derart gering, dass eine Fortsetzung der Versuche nach dieser Richtung hin kaum lohnend erschien. Auch hatte ich bald Gelegenheit, wahrzunehmen, dass ein grosser Theil des ausgeschiedenen Quecksilbers bei zu langem Kochen sich wieder auflöste.

B) Angewendet Traubenzuckerlösung¹⁾ 10 ccm.

Spec. Gewicht	pCt. <i>d</i> -Glucose	Abgelesenes Volumen	Quecksilber
1.006 bei 15°	1	0.1	ccm
1.010 » 17°	2.5	0.3	»
1.019 » 15°	5	0.45	»
1.026 » 15°	10	0.85	»

¹⁾ Die angewandten Lösungen waren nicht nur *d*-Glucose-haltig, sondern enthielten noch geringe Mengen von Alkalichloriden und Sulfaten.

Eine Veränderung der Lösung, indem 25.248 g Quecksilbercyanid in 450 ccm doppeltnormaler Natronlauge aufgelöst, dazu 50 g officinelles Seignettesalz hinzugegeben und das Ganze auf einen Liter aufgefüllt wurde, führte ebenfalls zu keinem Ergebniss.

3. Anwendung der modificirten Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung nach Sachsse.

Sachsse löste 18 g Quecksilberjodid in 25 g Jodkaliumlösung auf, fügte noch 80 g Kalilauge (Kali caustic. fus.) hinzu und füllte das Ganze auf 1000 ccm auf. Abweichend davon stellte ich eine Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung dar, indem ich 45.18 g officinelles Hydrargyrum bijodatum pur. in 200 ccm Wasser aufschlammte, den Niederschlag in 75 g Jodkalium löste und das Ganze mit doppeltnormaler Kalilauge (11.2 pCt.) auf 1 L auffüllte. Uberschichtete man nunmehr 10 ccm diabatischen Harnes mit 10 ccm dieser Lösung, so schied sich schon in der Kälte ein starker Niederschlag ab, der etwa 60 pCt. Quecksilber enthielt. Beim Kochen löste sich dieser Niederschlag wieder grösstentheils auf. Der am Boden des Gefässes sich abscheidende Rückstand stand seinem Volumen nach in keiner Beziehung zu der Menge des vorhandenen Traubenzuckers. Merkwürdiger Weise gaben übrigens nicht nur diabetische, sondern auch normale Harnen ganz allgemein, selbst mit sehr verdünnten Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösungen Niederschläge, die stets stark mit Phosphaten¹⁾ durchsetzt waren und beim Kochen der Lösung grösstentheils wieder in Lösung gingen. 10-procentige wässrige Lösungen von Mononatriumphosphat, Harnstoff und Harnsäure gaben selbst mit stärkeren Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösungen keine Fällung.

4. Anwendung der modificirten Nylander'schen Lösung.

Die Gründe, welche mich dazu veranlassten, die Nylander'sche Lösung zu modificiren, waren hauptsächlich die, dass der Wismuthgehalt dieser, bisher nur zu qualitativen Reactionen verwandten Lösung ein schwankender war, was sich ja auch aus der Darstellung des Reagens²⁾ leicht erklären lässt. Mir kam es aber darauf an, vor allem eine zu quantitativen Arbeiten brauchbare, alkalische Wismuth-

¹⁾ Der qualitative Nachweis von Phosphorsäure nach der Molybdäuremethode bot an dieser Stelle insofern einige Schwierigkeit, als bei Zusatz von Salpetersäure eine starke Jodausscheidung erfolgte. Bereits bei leichtem Anwärmen der Lösung war eine starke Entwicklung violetter Dämpfe sichtbar.

²⁾ Vergl. z. B. die Darstellung des Nylander'schen Reagens im Lehrbuch von H. Tappeiner: Anleitung zu chem.-diagnostischen Untersuchungen am Krankenbette. München 1899.

lösung darzustellen, und glaubte ich, dies am besten durch Anwendung von Wismuthsalz in $\frac{1}{10}$ -n.-Menge sowie unter Vermeidung jeden Filtrirens bewirken zu können. Von dem, durch Fällen des krystallisirten Wismuthnitrates, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, mit Wasser erhaltenen weissen Niederschlag von basischem Wismuthsalz, der im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz bei 105° getrocknet worden war, wurden 32.747 g abgewogen entsprechend $\frac{1}{10}$ des halben Molekulargewichtes $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2 \text{NO}_3$. Uebergoss man diesen Niederschlag mit 450 ccm doppeltnormaler Natronlauge, so erhielt man eine milchig-weiße Suspension von Wismuthmetahydrat, welches in 50 g Seignettesalz löslich war. Das Ganze wurde dann auf einen Liter aufgefüllt. Analog den früheren Versuchen schichtete ich in einem mit ccm-Eintheilung versehenen Reagensglase 10 ccm dieser farblosen Lösung über 10 ccm diabetischem Harn und erhitze das Ganze im Wasserbade. Die Lösung wurde zuerst dunkler, und färbte sich dann momentan tief schwarz. Nach etwa einer halben Stunde begann die obere Schicht im Reagensglase wieder durchscheinend zu werden, worauf ich das Ganze erkalten liess. Bei auffallendem Lichte war dann am Boden des Reagensglases ein pfpfenartiger Niederschlag von Wismuthoxydul sichtbar, der sich von der darüber befindlichen, rothbraunen, alkalischen Wismuthharnlösung genügend scharf abhob, um eine hinreichend genaue Ablesung zu ermöglichen.

Meine anfängliche Absicht, in starkwandigen Reagensgläsern zu kochen, gab ich bald auf, da ich bemerkte, dass die Reduction bei vermehrter Wärmezufuhr schneller von Statten ging. Bei eiweiss-haltigen Harnen ¹⁾ erhielt ich nie einen Niederschlag; ich habe dieselben stets aufgeköcht, filtrirt und das Filtrat untersucht. Sehr stark zuckerhaltige Harne, etwa von 3 pCt. an, verdünnte ich um die Hälfte, dasselbe pflegte ich auch mit all' den Harnen vorzunehmen, bei denen nach $\frac{1}{2}$ -stündigem, starkem Kochen sich noch kein Niederschlag abgesetzt hatte. Gewöhnlich bemerkte ich, dass in Harnen, die Acetessigsäure enthielten, der Niederschlag von Wismuthoxydul schwer zu Boden sank, ich habe daher schliesslich alle Harne, die über 2 pCt. Zucker enthielten, um die Hälfte verdünnt. Dann aber habe ich nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden starken Kochens die Höhe des Niederschlages messen können, und stets klinisch brauchbare Resultate erhalten. Nur selten setzte sich etwas Wismuthoxydul als Spiegel an der Wand des Reagensglases ab. In solchen Fällen entfernte ich den Spiegel leicht durch Berühren mit einem Glasstabe und kochte ruhig weiter. Nie hat sich übrigens ein Spiegel von Wismuthoxydul zwei Mal angesetzt.

¹⁾ Vergl. hierzu auch Heffter: Albuminurie bei Diabetes mellitus. Schmidt, Jahrb. der Med. 1894.

Auf Grund dieser Versuche kam ich zu der Annahme, dass der Niederschlag von Wismuthoxydul seinem Volumen nach dem Procentgehalt der Lösung an *d*-Glucose direct proportional wäre, was folgende neuere Bestimmungen¹⁾ zeigen:

Angew. Harn	Spec. Gewicht	Procentgehalt Sacch.	Verbraucht ccm Fehling	Abgelesen ccm Wismuthoxydul
10 ccm	1.021 bei 16°	2.0	40.1	1.30
10 »	1.027 » 15°	1.0	20.0	0.65
10 »	1.028 » 15°	1.9	38.1	1.25
10 »	1.029 » 16°	1.2	24.0	0.80
10 »	1.030 » 15°	3.3	66.0	2.10
10 »	1.037 » 17°	2.9	58.2	1.80

Berechnet man daraus, dass durchschnittlich bei Innehaltung dieser Volumenverhältnisse jedes Procent Zucker eine Wismuthoxydulausscheidung von durchschnittlich 0.65 ccm Volumen hervorruft, so ergibt sich:

Gefunden ccm Wismuthoxydul	Daraus berechnet pCt. <i>d</i> -Glucose	Durch Titration mit Fehling erhalten <i>d</i> -Glucose	Differenz
1.30	2.0	2.05	0.05
0.65	1.0	1.00	0.00
1.25	1.91	1.95	0.01
0.80	1.23	1.20	0.03
2.10	3.23	3.30	0.07
1.80	2.43	2.77	0.34

Besondere Aufmerksamkeit habe ich nun dem Verhalten der Phosphate hinsichtlich dieser Reaction geschenkt. Dass das ausgefallene Wismuthoxydul fast stets Phosphate enthielt, konnte leicht mit Hilfe der Molybdänreaction nachgewiesen werden. Auch machte ich sehr bald die Beobachtung, dass bei längerem Kochen zuckerfreier Harn mit alkalischer Wismuthlösung eine nicht unbedeutliche Menge von Phosphaten ausfielen, und musste ich natürlich den Fall berücksichtigen, dass, wie früher oft bemerkt, der ausgeschiedene Niederschlag stark mit Phosphaten durchsetzt war.

Zur Klärung dieser Verhältnisse verfuhr ich in der Weise, dass ich vom ausgefallenen Niederschlage abfiltrirte, das Filtrat mit Essigsäure ansäuerte und durch Titration mit einer Uranlösung von bekanntem Wirkungswerth²⁾ die in Lösung gebliebene Phosphorsäure

¹⁾ Vergl. hierzu auch die Bestimmungen in der Deutsch. med. Wochenschr. 1903, 35. Die Versuche sind meistens mit der vorher beschriebenen alkalischen Wismuthlösung vorgenommen worden, welche im Verlaufe der weitern Untersuchung nur wenig verändert wurde.

²⁾ 1 ccm der Uranacetatlösung entsprach 0.00226 g P_2O_5 .

bestimmte. Zu gleicher Zeit wurde auch die Gesamtphosphorsäure des betreffenden Harnes in 10 ccm ermittelt, und konnte aus diesen Zahlen folgender Rückschluss auf die Menge der mit dem Wismuthoxydul zusammen ausgefallenen Phosphate gemacht werden.

Spec. Gewicht	Angewandtes Volumen	Zucker-gehalt	Gesamt-phosphor-säure	Restirende Phosphor-säure	Ausgefallene Phosphor-säure	Das sind pCt. der Gesamt-phosphorsäure
1.008 bei 16°	10 ccm	0.20 pCt.	0.023730 g	0.023699 g	0.000031 g	0.13 pCt.
1.024 » 15°	10 »	2.10 »	0.020171 »	0.019178 »	0.000983 »	4.89 »
1.026 » 17°	10 »	1.32 »	0.027259 »	0.026406 »	0.000953 »	3.49 »
1.027 » 15°	10 »	2.90 »	0.019032 »	0.018880 »	0.000152 »	0.80 »
1.029 » 15°	10 »	1.05 »	0.032941 »	0.030740 »	0.002201 »	6.68 »
1.029 » 16°	10 »	1.87 »	0.028360 »	0.026819 »	0.001541 »	5.44 »
1.031 » 15°	10 »	2.23 »	0.026688 »	0.025934 »	0.000754 »	2.83 »
1.031 » 16°	10 »	1.34 »	0.033482 »	0.030992 »	0.002490 »	7.42 »
1.035 » 15°	10 »	2.00 »	0.036720 »	0.035920 »	0.000800 »	2.18 »
1.037 » 15°	10 »	2.65 »	0.049326 »	0.047191 »	0.002135 »	4.53 »

Aus dieser Tabelle dürfte zur Genüge hervorgehen, dass die Menge der ausgefallenen Phosphate zu gering ist, um das erhaltene Volumen erheblich zu vermehren. Auf Grund dieser Versuche habe ich nunmehr ein Niederschlagssaccharometer¹⁾ construirt, welches gestattet, Zuckerbestimmungen ohne jede Umrechnung auszuführen, da nicht nur die Volumina der abzumessenden Mengen Harn und alkalischer Wismuthlösung, sondern auch die der Höhe des ausgefallenen Niederschlages jedesmal entsprechenden Procente Zucker am Apparat selber vermerkt sind. Mit diesem Niederschlagssaccharometer habe ich nicht nur Bestimmungen von Harnzucker auszuführen vermocht, sondern auch den Procentgehalt wässriger Lösungen²⁾ an *d*-Glucose und *d*-Maltose³⁾ leicht ermitteln können.

1) D. R.-G.-M. 203087.

2) Bekanntlich entspricht 1 ccm Fehling'scher Lösung 0.005 g *d*-Glucose = 0.00779 g *d*-Maltose. Da nun bei Anwendung von 10 ccm Harn (0.65 ccm Bi_2O_3 = 20 ccm Fehling'scher Lösung = 1pCt. *d*-Glucose entsprechen, 20 ccm Fehling = 0.10 g *d*-Glucose = 0.1558 g *d*-Maltose sind, so zeigt also eine Abscheidung von 0.65 ccm Wismuthoxydul das Vorhandensein von 0.1558 g *d*-Maltose an. Vergl. hierzu auch Röttger, Nahrungsmittelchemie, Leipzig 1894. Ueber die Bestimmung der *d*-Maltose durch Titration mit Hilfe von Fehling'scher Lösung; ferner Fresenius, Quantitative Analyse Bd. II.

3) In der wässrigen Lösung befanden sich wechselnde Mengen von Alkalichloriden, deren Vorhandensein auf den Verlauf der Bestimmung sich als absolut unschädlich erwies.

A. Bestimmung von *d*-Glucose im Harn.

Spec. Gewicht	pCt. Sacch. polarimetrisch erhalten	pCt. Sacch. titrimetrisch erhalten	pCt. Sacch. mit d. Niederschlags- saccharom. erhalten	Differenz
1.017 bei 15 ⁰	0.55 pCt.	0.47 pCt.	0.45 pCt.	0.02 pCt.
1.028 » 16 ⁰	0.90 pCt.	0.89 »	0.80 »	0.09 »
1.028 » 15 ⁰	2.10 »	2.00 »	2.00 »	0.00 »
1.029 » 18 ⁰	1.60 »	1.63 »	1.53 »	0.10 »
1.030 » 15 ⁰	2.10 »	2.10 »	2.25 »	0.15 »
1.030 » 17 ⁰	1.95 »	1.90 »	1.95 »	0.05 »
1.032 » 16 ⁰	0.90 »	1.00 »	0.95 »	0.05 »
1.034 » 15 ⁰	1.05 »	1.10 »	1.15 »	0.05 »
1.035 » 16 ⁰	3.60 »	3.50 »	3.40 »	0.10 »
1.035 » 19 ⁰	2.00 »	2.00 »	2.10 »	0.10 »

B. Bestimmung von *d*-Glucose in wässrigen Lösungen.

1.003 bei 15 ⁰	— pCt.	1.30 pCt.	1.05 pCt.	0.25 pCt.
1.010 » 15 ⁰	— »	1.15 »	0.90 »	0.25 »
1.012 » 15 ⁰	— »	2.00 »	1.60 »	0.40 »
1.019 » 16 ⁰	— »	2.50 »	2.05 »	0.45 »
1.036 » 19 ⁰	— »	1.30 »	1.05 »	0.25 »

Spec. Gewicht	pCt. Maltose titrimetrisch gewonnen	pCt. Maltose nach der Niederschlagsmethode gewonnen	Differenz
1.019 bei 16 ⁰	1.45 pCt.	1.13 pCt.	0.32 pCt.
1.021 » 16 ⁰	1.90 »	1.80 »	0.10 »
1.026 » 15 ⁰	1.60 »	1.21 »	0.39 »
1.030 » 16 ⁰	2.00 »	1.85 »	0.15 »
1.038 » 16 ⁰	2.90 »	2.65 »	0.25 »

Im allgemeinen fallen also die mit dem Niederschlagsaccharometer besonders in wässriger Lösung vorgenommenen Bestimmungen niedriger aus als die Controlltitrationen. Dies mag daher kommen, dass Spuren von Wismuthoxydul in Lösung bleiben und dadurch die braunrothe Farbe der über dem Niederschlage befindlichen Wismuthharnlösung noch etwas vertiefen. Meine weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand werden sich nach der Richtung hin erstrecken, die alkalisch-basische Wismuthlösung durch Zusatz eines geeigneten Reagens der Art zu modificiren, dass das Wismuthoxydul vollkommen ausfällt und die über dem Niederschlage befindliche Wismuthharnlösung an Farbe heller wird. Desgleichen werde ich die Frage zu lösen bemüht sein, ob man durch vermehrten Zusatz von Seignettesalz das Ausfallen der Phosphate vollkommen verhindern kann, sowie ob es möglich ist, *d*-Glucose titrimetrisch mit Hilfe von alkalisch-basischer Wismuthlösung nach der in der vorläufigen Mittheilung dieser Arbeit angegebenen Weise genau zu bestimmen.

Berlin, im October 1903.