

Die Cäsiumbestimmungen gaben, wie ersichtlich, zu hohe Werthe. Welcher Ursache dies zuzuschreiben ist, konnten wir nicht feststellen.

Das Cäsiumsalz zeigt eine braune Farbe mit einem Stich in's Graue. Eine krystallinische Structur kann selbst unter dem Mikroskop nicht erkannt werden. Von allen Salzen der Reihe ist es das in Wasser am wenigsten lösliche; die Lösung hat hellrothe Farbe.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1906.

**76. B. Glassmann: Ueber zwei neue Methoden zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers.**

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Es giebt, wie bekannt, keine einzige Bestimmungsmethode der Glucose, die, auf einem streng stöchiometrischen Verhältnisse basirend, als quantitativ im chemisch-analytischen Sinne zu bezeichnen wäre.

So führt z. B. die Trommer-Fehling'sche Methode zu brauchbaren Resultaten nur bei genauer Innehaltung sehr umständlicher Concentrationsbedingungen, und die Berechnung geschieht unter Zugrundelegung empirisch ermittelter Reductionswerthe. Diese Methode hat also mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse nichts zu thun. Die Liebig-Knapp'sche Methode<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Traubenzuckers durch Behandlung der zu untersuchenden Lösung mit einer alkalischen Quecksilbercyanidlösung, resp. durch die von *Sachse*<sup>2)</sup> vorgeschlagene alkalische Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung, erschweren beide ihre Anwendung durch die umständliche Hervorrufung der Endreaction vermittels des Schwefelammonium oder der alkalischen Zinnoxidullösung und durch die Innehaltung ebenfalls bestimmter Concentrationsbedingungen. Aus diesem Grunde sind die erwähnten Methoden z. B. in der medicinischen Diagnostik sämmtlich verworfen worden, und die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers geschieht hier fast ausschliesslich auf polarimetrischem Wege. Auf die Mängel der letzteren Methode hat neuerdings besonders *Behrend*<sup>3)</sup> hingewiesen, welcher, bei einer vergleichenden Bestimmung des Trauben-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 154, 252; Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 395; Jahresber. über die Leist. u. Forsch. d. ges. Med. von R. Virchow u. A. Hirsch, 1, 87 [1870].

<sup>2)</sup> Pharm. Zeit. f. Russland 1876, 549; Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 121.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 3390 [1903].

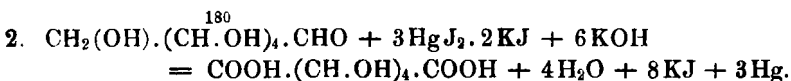
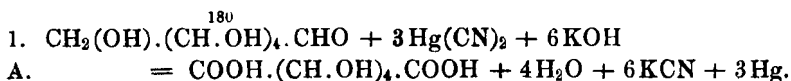
zuckers in einem diabetischen,  $\beta$ -Oxybuttersäure<sup>1)</sup> enthaltenden Harn, auf polarimetrischem und titrimetrischem Wege, zu Resultaten gelangte, bei welchen die auf optischem Wege erhaltenen Werthe von den auf volumetrischem Wege erzielten um bis zu 1.4 pCt. differirten.

Es war daher von Wichtigkeit, eine solche quantitative Bestimmungsmethode des Traubenzuckers auszuarbeiten, die auf einem streng stöchiometrischen Reductionsverhältnisse basirend, die oben erwähnten Mängel eliminiren sollte. Dieser Aufgabe habe ich mich nun unterzogen.

### Eigene Methoden.

#### A. Indirecte volumetrische Methode.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydirbarkeit der Glucose durch eine alkalische Quecksilbercyanidlösung resp. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung fand ich, dass die Oxydation quantitativ im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:



Zur Feststellung dieses quantitativen Verlaufes der Reaction bediente ich mich folgender Methoden, die, wie aus den Belegen zu ersehen ist, zu exacten Resultaten führten.

Abgemessene Mengen einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalte (der Traubenzucker wurde von Kahlbaum bezogen und durch zweimalige Umkrystallisation aus 85-proc. Alkohol gereinigt) wurden in eine überschüssige, zum Sieden erhitzte Menge einer alkalischen Quecksilbercyanidlösung resp. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung eingetragen, das ausgeschiedene Quecksilber abfiltrirt, durch Erhitzen mit einer hinreichenden Menge concentrirter Salpetersäure in Lösung gebracht und in der somit erhaltenen Quecksilberoxydnitratlösung der Hg-Gehalt nach der Methode von E. Rupp und Ludwig Krauss<sup>2)</sup> bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Lösung mit 50 cem

<sup>1)</sup> O. Minkowsky, Oxybuttersäure im diabet. Harn, Centralbl. für med. Wissensch. 1884, 15; Arch. für exper. Pathol. 18, 35 [1886]; Külz, Ueber eine neue, linksdrehende Säure, Zeitschr. für Biol. 20, 165 [1884]. Die Säure wurde zuerst 1885 von Deichmüller, Szygmondy und Tollens isolirt. S. Ann. d. Chem. 228, 92: Ueber  $\beta$  Hydrooxybuttersäure im diabetischen Harn.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2015 [1902]; siehe auch E. Cohn, diese Berichte 34, 3502 [1901].

Wasser verdünnt, mit 1—2 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung und einer zur vollständigen Entfärbung hinreichenden Menge 30-procentiger Salpetersäure vermischt und sodann mit  $\frac{2}{100}$ -Rhodanammium in der üblichen Weise, bis zur bestehen bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titriert<sup>1)</sup>.

Nach den Gleichungen  $\text{Hg} = 2\text{NH}_4.\text{CNS}$ ,  $100.15 \text{ Hg} = 76.14 \text{ NH}_4.\text{CNS}$  und  $0.0010015 \text{ Hg} = 1 \text{ ccm } \frac{2}{100}\text{-Rhodanammiumlösung}$  wurden die nach den Gleichungen A ausgeschiedenen Quecksilbermengen ermittelt und aus diesen der Traubenzuckergehalt berechnet.

#### Analytische Belege.

Es wurden folgende Lösungen verwendet:

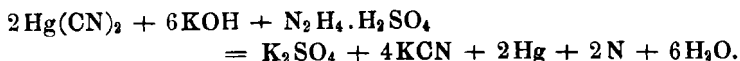
1. Die Liebig-Knapp'sche Lösung: 10.0 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Wasser gelöst, 100 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1.145 zugesetzt und die Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt.
2. Die Sachse'sche Lösung: 1.8 g  $\text{HgJ}_2$  und 2.5 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit 8.0 g Kalihydrat versetzt und die Mischung auf 100 ccm verdünnt.
3. Eine Traubenzuckerlösung: 1 ccm = 0.0125 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .
4. Eine  $\frac{2}{100}$ -Rhodanammiumlösung: 1 ccm = 0.0010015 g  $\text{Hg} = 0.003009 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .
5. Eine kalt gesättigte Eisenalaunlösung.
6. Salpetersäure von 30 pCt.

Tabelle I.

Angewandt			Berechnet	Differenz
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ccm	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ g	$\frac{2}{100}\text{-NH}_4.\text{CNS}$ ccm	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	mg
4.84	0.0605	20.24	0.0609	+ 0.4
10.00	0.1250	41.64	0.1253	+ 0.3
10.00	0.1250	41.74	0.1256	+ 0.6
14.84	0.1855	61.70	0.1856	+ 0.1
20.00	0.2500	82.96	0.2502	+ 0.2
24.84	0.3105	103.30	0.3107	+ 0.2
30.00	0.3750	124.80	0.3755	+ 0.5

#### B. Gasvolumetrische Methode.

Erwärmt man eine alkalische Quecksilbercyanid- resp. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung mit einem Hydrazinsalz, so wird das Letztere unter Entwicklung von Stickstoff quantitativ, im Sinne der folgenden Gleichung, zersetzt:



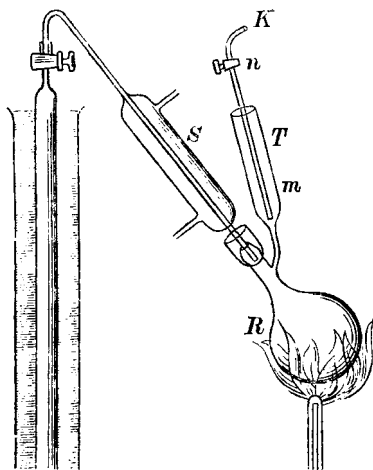
<sup>1)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 190, 1.

Misst man den aufgefangenen Stickstoff, so lässt sich hierdurch quantitativ der Gehalt der Quecksilberlösung an Hg bestimmen. Behandelt man also eine zu untersuchende Traubenzuckerlösung nach der Methode A mit einer bekannten überschüssigen Menge einer titrirten<sup>1)</sup> Quecksilbercyanidlösung und bestimmt sodann gasvolumetrisch die überschüssige Hg-Menge durch Behandlung der alkalischen Lösung mit überschüssigem Hydrazinsulfat, so ergibt die Differenz die bei der Oxydation des Traubenzuckers ausgeschiedene Quecksilbermenge und aus dieser muss sich wiederum der Gehalt der Lösung an Traubenzucker berechnen lassen. (3 g Hg = 1 Mol.  $C_6H_{12}O_6$ .)

#### Ausführung der Methode.

Abgemessene Mengen einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalte wurden in eine überschüssige, bekannte, zum Sieden erhitzte Menge einer titrirten alkalischen Quecksilbercyanidlösung hineingebracht, das Sieden etwa 10 Minuten fortgesetzt und die Lösung vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltrirt. Die zweite Reaction mit dem Hydrazinsulfat wurde in dem untenstehend abgebildeten, von W. Hempel<sup>2)</sup> beschriebenen Gasentbindungsapparat ausgeführt.

»Der Gasentbindungsapparat besteht aus dem Kochkolben *R* und dem Glaskühler *S*. Der Kochkolben hat einen seitlichen Ansatz *T*, welcher durch ein Stopfenventilrohr *m* geschlossen werden kann. Das Ventilrohr hat einen Glashahn *n*. Der Kühler kann mittels eines Glockenschliffes in den Hals des Kochkolbens eingesetzt werden. Der Apparat giebt die Möglichkeit, eine Substanz in den Kolben *R* zu bringen, dann den Kolben durch eine bei *K* in Verbindung gesetzte Wasserstrahlpumpe zu evacuiren und hierauf durch Eingiessen in *T* und Lüften des Ventilrohrs *m* ein Reagens in den Kolben fließen zu lassen. Es kann dann durch Kochen das fragliche Gas entbunden und schliesslich durch Zerfliessen von Flüssigkeit aus *T* vollständig in die Bürette übergetrieben werden. Es ist ferner die Möglichkeit gegeben, durch verschiedene Absorptionsmittel mehrere gleichzeitig entwickelte Gase durch Absorption in Pipetten von einander zu trennen und neben einander zu bestimmen.«



<sup>1)</sup> Das Quecksilbercyanid wurde genau gewogen.

<sup>2)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., 62 ff.

Ich verfuhr, etwas abweichend von dieser Hempel'schen Vorschrift, nach den Angaben von E. Ebler<sup>1)</sup>, welcher gasometrische Bestimmungen des Hydrazins durch Oxydation mit einer ammoniakalischen Cuprisulfatlösung ausgeführt hat, indem ich »das entwickelte Gas nicht durch Zufließen von Flüssigkeit aus *T* in die Bürette übertrieb, sondern nach dem Abstellen des Kühlwassers in *S* so lange aus der Flüssigkeit im Kolben *R* in die Bürette destillierte, bis sich in dieser über dem Quecksilber einige Cubikcentimeter Destillat angesammelt hatten. Ich benutzte ebenfalls, wie Ebler, eine ungraduirte Quecksilberbürette mit Glashahn und Kühlmantel. Diese Abänderung der Hempel'schen Vorschrift geschah, weil ich unter den Oxydationsproducten neben Stickstoff auch Stickoxydul zu berücksichtigen hatte. Stickoxydul löst sich leicht in Wasser und wäre beim Zufließen von Wasser aus *T* durch Absorption verloren gegangen. Aus der ungraduirten Bürette wurde das Gas in eine Hempel'sche Quecksilberbürette unter Temperatur- und Druck-Correction übergeführt; dabei wurde der Kühlmantel der ungraduirten Bürette mit heissem Wasser gefüllt, um die in dem überdestillirten Wasser event gelösten Spuren von Stickoxydul auszutreiben. Die Prüfung auf Stickoxydul, die übrigens in allen untersuchten Fällen die Abwesenheit dieses Stoffes ergab, geschah durch Schütteln des Gases mit absolutem Alkohol nach Ueberführung des Gases in eine Absorptionspipette und nachheriges Entfernen der Alkoholdämpfe durch concentrirte Kalilauge.«

Die Reaction verläuft nach der angegebenen Gleichung und ermöglicht ebenfalls, wie die Methode A eine genaue Bestimmung des Traubenzuckers.

#### Analytische Belege.

1 ccm N (bei 0° und 760 mm Druck) = 0.01257 g N = 0.1794 g Hg.

3 g Hg (600) = 1 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (180).

1 ccm alkalische Quecksilbercyanidlösung = 0.1 g Hg = 126 g Hg(CN)<sub>2</sub>  
+ 170.0 g NaOH + Wasser ad 1000 ccm.

Angewandt C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ccm	Angewandt C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> g	Verwendet Hg(CN) <sub>2</sub> - Lösung ccm	A. Verwendet Hg g	Gefunden bei 0°, 760 mm N ccm	B. Gefunden Hg g	A.-B. Hg g	Berechnet C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> g	Differenz mmg
5	0.0625	19.10	1.9108	9.50	1.7038	0.2070	0.0621	- 0.4
5	0.0625	19.10	1.9108	9.44	1.6925	0.2093	0.0628	+ 0.3
10	0.1250	38.20	3.8216	18.98	3.4036	0.4180	0.1254	+ 0.4
15	0.1875	57.30	5.7324	28.48	5.1087	0.6237	0.1871	- 0.4
20	0.2500	76.40	7.6432	37.95	6.8088	0.8344	0.2503	+ 0.3
25	0.3125	95.50	9.5540	47.45	8.5120	1.0420	0.3126	+ 0.1

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 47, 372.

**Vergleichende Bestimmung  
des Traubenzuckers im Harn nach den Methoden A und B  
und auf polarimetrischem Wege.**

Zu diesem Zwecke wurde ein von Eiweiss, Schwefelwasserstoff,  $\beta$ -Oxybuttersäure<sup>1)</sup> und Zucker freier Harn mit einer gemessenen Menge Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalte versetzt und sodann der Zuckergehalt des Harns nach den obigen Methoden bestimmt. Die polarimetrische Bestimmung wurde vermittelt des Wild'schen Polari-  
meters ausgeführt.

Analytische Belege.  
1 ccm Harn = 0.02 g  $C_6H_{12}O_6$ .

An- gewandt Harn ccm	Angewandt $C_6H_{12}O_6$ g	Berechnet nach der Methode A $C_6H_{12}O_6$	Berechnet nach der Methode B $C_6H_{12}O_6$	Gefunden aus der Circum- polarisation $C_6H_{12}O_6$
5	0.1000	0.1003	0.1006	0.1002
10	0.2000	0.2005	0.2003	0.2008
15	0.3000	0.3006	0.3004	0.3005
20	0.4000	0.4007	0.4001	0.4003

**Schluss.**

Aus den angeführten analytischen Belegen folgt, dass die beschriebenen Methoden auf strengen, stöchiometrischen Reduktionsverhältnissen basiren und exacte, quantitative Bestimmungen des Traubenzuckers gestatten; sie sind deshalb, ohne jeglichen Zweifel, allen anderen titrimetrischen und gravimetrischen Methoden vorzuziehen.

Ueberzeugt, dass diese so rasch ausführbaren Methoden in der Praxis, besonders in der medicinisch-chemischen, Anwendung finden können, habe ich sie durch diese Mittheilung zu weiterer Prüfung empfehlen wollen.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Cand. rer. nat. W. A. Gernet, Laboranten am hiesigen städtischen Untersuchungslaboratorium, für die mir freundlichst gestattete Benutzung der Bibliothek des Laboratoriums wärmstens danken.

Odessa, den 9./22. Januar 1906. Wissenschaftliches Privatlaboratorium des Verfassers.

<sup>1)</sup> Zum Nachweis derselben wurden 500 ccm Harn zum dicken Syrup eingedampft, mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas concentrirter Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung destillirt. Im Destillate war keine Crotonsäure nachweisbar. Der Harn war hiermit frei von  $\beta$ -Oxybuttersäure. Vergl. E. Schmidt, Lehrbuch der pharm. Chemie II, 484.