(Aus dem physiologischen Institut zu Christiania.)

Ueber das Verhalten des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und den Nachweis von Zucker in demselben.

Von

Prof. **Worm Müller.**

§ 1.

Ueber die Entfärbung des Harns.

Am zweckmässigsten geschieht die Entfärbung des Harns mittelst (wiederholter) Filtration (ohne Erwärmung) durch Thierkohle. So erhält man eine wasserklare Flüssigkeit, welche höchstens Spuren von Harnsäure enthält. Seegen, welcher zuerst diese Methode empfohlen hat, legt besonderen Nachdruck darauf, dass die Thierkohle Blutkohle sein müsste ¹⁾; dies muss jedoch als minder wesentlich bezeichnet werden, da nach den hier gewonnenen Erfahrungen Blutkohle und Knochenkohle denselben Nutzen gewähren, vorausgesetzt nur, dass dieselben fein pulverisirt und gut gereinigt sind. Von grösserer Bedeutung ist der Umstand, dass man bei der Filtration genau darauf achtet, dass die sämmtliche Flüssigkeit durch die Kohle passirt, denn hat man gut hierfür gesorgt, sind wiederholte Filtrationen gewöhnlich nicht erforderlich. Um diesen Zweck zu erreichen, bringt man die Kohle auf ein Filter und tropft so lange Harn dazu, bis das Kohlenpulver in einen Teig verwandelt ist. In der Mitte des letzteren bildet man nun eine Vertiefung, in welche man nach und nach den Harn einschüttet. Dies muss mit Vorsicht geschehen. Giesst man nämlich

1) Dieses Archiv, Bd. V, 1872, S. 376.

auf ein Mal zu viel Harn zu, so dass dieser sich über dem Niveau der Kohlschicht des Filters befindet, so gewährt die Filtration nicht den beabsichtigten Nutzen.

§ 2.

Das Vermögen des entfärbten zuckerfreien Harns Kupferoxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit aufzulösen.

Gewöhnlicher zuckerfreier Harn besitzt nach der Entfärbung immer noch das Vermögen, die Ausfällung einer gewissen Menge Kupferoxydhydrat in alkalischer Mischung zu verhindern, jedoch in geringerem Grade; cfr. folgende Versuche mit eben demselben Harn vor und nach der Entfärbung.

1. Vor der Entfärbung; spec. Gew. 1,024.

5 ccm Harn, 2,5 ccm normaler Kalilauge ergaben mit 1,25 ccm Kupfersulfatlösung (2,5 pCt.) eine klare Flüssigkeit, dagegen nicht mit 1,5 ccm CuSO_4 . Wurde CuSO_4 vor der Kalilauge zugesetzt, war die Flüssigkeit ganz klar grünblau bei Anwendung von 2 ccm CuSO_4 ; dagegen nicht mehr bei 2,5 ccm.

2. Nach der Entfärbung; spec. Gew. 1,022.

5 ccm Harn und 2,5 ccm KOH gaben mit 0,75 ccm CuSO_4 klare Flüssigkeit, dagegen nicht mit 1 ccm. Wurde CuSO_4 vor dem KOH zugesetzt, war die Flüssigkeit klar bläulich bei Anwendung von 1,75 ccm, dagegen nicht mehr bei 2 ccm¹⁾.

Da der entfärbte Harn immer noch (in der Regel) das Vermögen besitzt, eine nicht geringe Menge Kupferoxyd aufzunehmen, so folgt hieraus, dass noch andere Stoffe, ausser den Farbstoffen und der Harnsäure, welche beide bekanntlich von der Kohle zurückgehalten werden, hierbei in wesentlichem Grade in Betracht kommen.

§ 3.

Das Reduktionsvermögen des entfärbten zuckerfreien Harns.

Durch die Entfärbung muss das Reduktionsvermögen des Harns abnehmen, da die Harnsäure von der Kohle zurückgehalten wird. Dies ist dagegen nicht der Fall mit dem Kreatinin, und, wie es scheint, auch nicht mit der Substanz (resp. den Substanzen),

1) Wie ersichtlich, wird ebenso wie im ursprünglichen Harne mehr Kupferoxyd aufgelöst, wenn man Kupfersulfat vor dem Alkali zusetzt; cfr. S. 88, Z. 5 v. o., wo statt „im letzteren Falle“ „im ersteren Falle“ zu lesen ist.

welche Wismuthoxyd reduciren. Ich habe früher darauf aufmerksam gemacht, dass viele zuckerfreie Harne im Stande sind, Wismuthoxyd in alkalischer Lösung nach andauerndem Kochen zu reduciren. Dieses Vermögen ist bei den bisher ausgeführten Versuchen nach der Filtration durch Kohle nicht verschwunden, so dass die resp. Substanzen kaum in höherem Grade durch letztere zurückgehalten werden.

Um nun darüber Gewissheit zu erhalten, ob die Kohle auch andere reducirende Substanzen ausser der Harnsäure aufnimmt, hat Herr Dr. H. J. Vetlesen mittelst der Knapp'schen Flüssigkeit vergleichende Bestimmungen über das Reductionsvermögen ausgeführt: a) im ursprünglichen Harn, b) in demselben nach Ausfällung der Harnsäure durch Salzsäure, und c) in dem entfärbten Harn.

Nr.	Spec. Gew.	Harnsäuregehalt.	Reductionsvermögen ¹⁾ .		
			Vor der Entfärbung.		Nach der Entfärbung.
			Vor Entfernung der Harnsäure.	Nach Entfernung der Harnsäure.	
1	1,017	0,016 pCt.	0,27 pCt.	0,22 pCt.	0,21 pCt.
2 ²⁾	1,020	0,06 "	0,26 "	0,22 "	0,15 "
3 ²⁾	1,022	0,07 "	0,22 "	0,21 "	0,17 "
4	1,023	0,07 "	0,23 "	0,24 "	0,18 "
5	1,023	0,06 "	0,33 "	0,25 "	0,29 "

Nach diesen Versuchen kann kaum mehr als ein Viertel vom ursprünglichen Reductionsvermögen des Harns der Harnsäure zugeschrieben werden; zum grösseren Theil rührt dasselbe aller Wahrscheinlichkeit nach von nicht genauer bekannten Stoffen her; denn der verhältnissmässig unbedeutende Kreatiningehalt des Harns kann nur in sehr untergeordneter Weise in Betracht kommen, da 1 Mol. Kreatinin nicht mehr als ca. 0,75 Mol. CuSO_4 zu reduciren vermag. Auch bei der Entfärbung verloren die Harne bloss einen geringeren Antheil ihres ursprünglichen reducirenden Vermögens. Aus der Tabelle ergibt sich, dass dieser Verlust nicht der Harnsäure allein zur Last fällt, denn in Nr. 2,

1) Der Procentgehalt der reducirenden Substanzen als Zucker berechnet.

2) Nr. 2 und 3 ergaben nach Kochung mit Wismuthoxyd in alkalischer Lösung Schwärzung; die übrigen nicht.

3 und 4 reducirten die entfärbten Harne so viel weniger, als die ursprünglichen, aus welchen die Harnsäure ausgefällt war, dass man zu der Annahme berechtigt sein dürfte, dass die Kohle auch noch eine andere reducirende Substanz neben der Harnsäure aufnimmt. Kreatinin kann dies nicht sein, denn dieser Stoff wird nicht zurückgehalten, und dass die Spur von Zucker, die in normalem Harn sich finden kann, nicht in Betracht kommt, ist durch specielle Gährungsversuche mit den Harnen Nr. 2 und 4 nachgewiesen, cfr.

Nr. 2. Ursprünglicher Harn: Reductionsvermögen vor der Gährung 0,26 pCt., nach der Gährung 0,22 pCt. Entfärbter Harn: Reductionsvermögen vor der Gährung 0,15 pCt., nach der Gährung 0,14 pCt.

Nr. 4. Urspr. Harn: Reductionsvermögen vor der Gährung 0,23 pCt., nach der Gährung 0,22 pCt. Entfärbter Harn: Reductionsvermögen vor der Gährung 0,18 pCt., nach der Gährung 0,17 pCt.

Die reducirenden Substanzen, welche, ausser der Harnsäure, (wahrscheinlich) noch zurückgehalten werden, sind also unbekannt, und ihre Menge, nach den Versuchen zu urtheilen, für die verschiedenen Harne in hohem Grade verschieden.

Die im Vorangegangenen mitgetheilten Resultate von Titirungen mittelst der Knapp'schen Flüssigkeit lassen sich indessen kaum in ihrer ganzen Ausdehnung auf die Trommer'sche Probe überführen; es dürfte vielmehr, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine gewisse Abweichung sich geltend machen, da Harnsäure und Kreatinin viel leichter auf Kupferoxyd in alkalischer Mischung reducirend einwirken, als auf die Knapp'sche Flüssigkeit. Es würde daher von grösserer Bedeutung gewesen sein, wenn man vergleichende Bestimmungen mittelst der Fehling'schen Flüssigkeit hätte ausführen können, aber weder der ursprüngliche, noch der entfärbte (zuckerfreie) Harn lassen sich nach dieser Methode direct titiren, da das Filtrat hier immer aufgelöstes Kupferoxyd enthält.

Unter allen Umständen darf man aus den mitgetheilten Versuchen das Recht zu dem Schluss ableiten, dass ein grösserer Bruchtheil des ursprünglichen Reductionsvermögens nach der Entfärbung noch fortbesteht.

Auf Grund dessen, dass der entfärbte Harn immer noch

reducirende und kupferoxydauflösende Substanzen einschliesst, darf man auch mit diesem beim Nachweis von Zucker die Trommersche Probe nicht in der gewöhnlichen Weise anstellen. Auch hier muss man mit dem Zusatz von Kupfersulfat vorsichtig sein und die Erhitzung bis zum Kochpunkte vermeiden. Wendet man zu wenig Kupfersulfat an, so wird man bloß Abfärbung erreichen, und setzt man zu viel zu, so wird man leicht blaufärbte Flüssigkeit oder fein suspendirten Niederschlag von Kupferoxydhydrat erhalten, wodurch die Reaction sich maskirt. Die charakteristische Fällung kann also ausbleiben, selbst wenn Zucker zugegen ist.

Macht man entfärbten Harn alkalisch und setzt Kupfersulfat zu, bis permanenter Niederschlag eintritt, so wird man bei Erhitzung auf 90—100° schöne Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat erzielen können, ohne dass der Harn Zucker zu enthalten braucht.

Es kann dies durch das Kreatinin bedingt sein, welches bei andauernder Erhitzung mit Alkali und Kupfersulfat bis auf diese Temperaturen Fällung hervorruft. Nimmt man also bei entfärbtem Harne die Trommer'sche Probe in der gewöhnlichen Weise vor, so wird man auf dieselben Schwierigkeiten stossen, wie bei dem ursprünglichen.

Wie wir gesehen haben, gab die früher besprochene modificirte Trommer'sche Probe bei den ursprünglichen Harnen kein zuverlässiges Resultat auf Grund des Umstandes, dass unbekannte Stoffe Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat bewirkten. Man könnte sich nun die Möglichkeit davon denken, dass letztere durch die Kohle zurückgehalten würden und dass somit die Probe mit entfärbtem Harne sicherer ausfallen würde. Das Resultat entsprach indessen einer solchen Vermuthung nicht, insofern die zuckerfreien Harne, welche direct Ausfällung veranlassten, auch nach der Entfärbung Reaction ergaben, sowohl bei einer auf 60—70° C. sich belaufenden Erwärmung mit CuSO_4 und KOH im Wasserbade, als bei der modificirten Trommer'schen Probe. Es lag somit am Tage, dass jene Stoffe ihrem wesentlichen Antheil nach nicht von der Kohle zurückgehalten werden, umsomehr als auch die Schwärzung von Wismuthoxyd in alkalischer Flüssigkeit ebenfalls nach der Entfärbung immer noch eintrat. Da die Reaction auch hier nach Hinstand mit Hefe nicht verschwand, so war hierdurch die Gegenwart von einer (resp. mehreren) bisher unbekannten reducirenden

Substanzen in einer nicht geringen Anzahl normaler Harne nachgewiesen¹⁾, und es erscheint rationell vorzugsweise den entfärbten Harn zur näheren Untersuchung derselben anzuwenden.

§ 4.

Ueber den Nachweis von Zucker im entfärbten Harne vermittelt Kupfersulfats und alkalischer Seignettesalzlösung.

Wie früher mitgetheilt²⁾, gaben ausnahmsweise einzelne (4) normale Harne beim Gebrauch der modificirten Fehling'schen Flüssigkeit, wenn dieselbe in der, in voriger Abhandlung angegebenen Weise angewandt wurde, Reaction, die durch Hefe nicht verschwand. Dies war auch der Fall mit dem entfärbten Harne, so dass die Probe durch die Entfärbung nicht an Sicherheit gewann. Wenn nun auch unter solchen Umständen der Entfärbung keine irgend wesentliche Bedeutung für den Nachweis von Zucker im Harne beigelegt werden konnte, so gewährte es doch Interesse eine exacte Vergleichung, in Bezug auf die Empfindlichkeit und Deutlichkeit der Reaction bei Anwendung von ursprünglichem und entfärbtem Harn unter sonst gleichen Bedingungen anzustellen.

Gewöhnlicher zuckerfreier Harn wurde entfärbt, und darauf sowohl der entfärbte als der ursprüngliche mit einer bestimmten Menge Zucker versetzt, so dass man correspondirende Mischungen von 0,05, 0,025, 0,0167 und 0,01 pCt. Zuckergehalt erhielt. Die Proben wurden in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Es wurden 5 ccm Harn, 2,5 ccm Seignettesalzlösung und die passende Menge Kupfersulfatlösung (2,5 pCt.) angewendet.

Ursprünglicher Harn, mit Zusatz von 0,05 pCt. Zucker, gab Andeutung von Reaction bei 1,5 ccm CuSO_4 ; 1 ccm erwies sich als ungenügend und bei 2 ccm blieb die Flüssigkeit blaufärbt.

Ursprünglicher Harn, mit Zusatz von 0,025 pCt. Zucker, gab Reaction: ursprünglicher Harn mit Zusatz von 0,0167 pCt. Zucker dagegen keine, oder im besten Falle höchst undeutliche Reaction.

1) Man könnte vielleicht daran denken, dass das Kreatinin hier in Betracht käme; specielle Versuche mit ursprünglichen und entfärbten Harnen, die an und für sich keine Reaction gaben und denen 0,5 pCt. Kreatinin zugesetzt wurde, zeigten aber, dass dieses bei 70—75° C. keinen derartigen Einfluss ausübte.

2) cfr. S. 112.

Der entfärbte Harn, mit Zusatz von 0,05 pCt. Zucker, gab mit 0,6 ccm Kupfersulfatlösung einige Minuten nach Mischung der erwärmten Flüssigkeiten charakteristisch gelbe Fällung; 0,4 ccm erwies sich hier als zu wenig, und bei 0,8 ccm hielt die Flüssigkeit sich blaugefärbt.

Entfärbter Harn von 0,025 pCt. Zuckergehalt gab mit 0,3 ccm Kupfersulfatlösung nach 4—5 Minuten schöne Reaction; 0,2 ccm war zu wenig, und bei 0,5 ccm war die Flüssigkeit schwach bläulich.

Entfärbter Harn, mit Zusatz von 0,0167 pCt. Zucker gab mit 0,3 ccm Kupfersulfatlösung Ausscheidung von feinem suspendirten Kupferoxydulhydrat.

Entfärbter Harn, mit Zusatz von 0,01 pCt. gab dagegen ein negatives Resultat.

Die Probe schien hier bei dem entfärbten Harn sich ein wenig feiner anzulassen, aber man muss sich hüten, aus einer einzelnen Versuchsreihe allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen, da das Resultat bei anderen Versuchen eher das entgegengesetzte war cfr.

Ursprünglicher Harn von 0,05 pCt. Zuckergehalt gab schöne Reaction nach 2 Minuten mit 2 ccm CuSO_4 ; 1,5 ccm war zu wenig und bei 2,5 ccm hielt die Flüssigkeit sich bläulich. Derselbe Harn mit 0,025 pCt. Zuckergehalt gab deutliche Reaction nach 5 Minuten mit 2 ccm CuSO_4 .

Derselbe Harn von 0,0167 pCt. Zuckergehalt gab Andeutung von Reaction bei 2 ccm CuSO_4 .

Es wurde der Harn entfärbt und demselben Zucker zugesetzt.

Entfärbter Harn von 0,05 pCt. Zuckergehalt gab schöne Reaction bei 1,75 ccm CuSO_4 ; 1,5 ccm war auch hier zu wenig.

Derselbe Harn von 0,025 pCt. Zuckergehalt gab deutliche Reaction nach 5 Minuten mit 2 ccm CuSO_4 ; Reaction traf auch noch ein bei Anwendung von 1,75 ccm CuSO_4 , während 1,5 ccm sich auch hier als ungenügend erwies.

Derselbe Harn von 0,0167 pCt. Zuckergehalt gab negatives Resultat.

Diesmal waren also die Proben beim ursprünglichen Harn eher feiner, insofern es hier gelang 0,0167 pCt. nachzuweisen, während man in dem entfärbten Harn nur bei 0,025 pCt. Reaction erhielt.

In diesem Fall schien also das reducirende Vermögen des Harns durch die Entfärbung in höherem Grade herabgedrückt zu sein, als das Vermögen zur Lösung des Kupferoxyduls, während in der vorangehenden Versuchsreihe das entgegengesetzte stattfand. Wodurch dieser (geringfügige) Wechsel im Verhalten bedingt wird, wage ich nicht mit Bestimmtheit auszusprechen.

Die Probe gewann also durch die Entfärbung kaum an Empfindlichkeit, und jedenfalls war dieselbe bei Weitem nicht so fein, wie in einer wässrigen Zuckerlösung. Bei letzterer glückte es mittelst der angewendeten Methode constant bei einem Zuckergehalt von 0,0075 pCt. Reaction zu erhalten, und in der Regel sogar bei einem Zuckergehalt von 0,005 pCt. in 5 ccm. Mit andern Worten: auch der entfärbte Harn enthält einen Ueberschuss an kupferoxydauflösender Substanz.

Die Fällung trat indessen in dem entfärbten Harn so deutlich und so rein zu Tage, dass man meinen könnte, letzterem sei aus diesem Grunde jedenfalls der Vorzug zu geben, wenn auch die Reaction an und für sich nicht empfindlicher ist.

Aber abgesehen davon, dass es bequemer ist, die Reaction mit dem ursprünglichen Harn anzustellen, darf man es nicht als selbstverständlich ansehen, dass der entfärbte Harn denselben Zuckergehalt besitzt, wie der ursprüngliche, da die Kohle eine gewisse Zuckermenge zurückhalten kann. Man darf nicht ohne Weiteres die hier gemachten Erfahrungen in Betreff der Empfindlichkeit der Probe auf zuckerhaltigen Harn, der durch Kohle entfärbt ist, übertragen.

Es zeigte sich auch in der That bei vergleichenden Versuchen, dass ein wenig Zucker von der Kohle zurückgehalten wurde, da die Reaction etwas empfindlicher zu sein schien, wenn dem entfärbten Harn direct 0,025 pCt. Zucker zugesetzt wurde, als wenn man den ursprünglichen Harn von gleichem Zuckergehalt durch Kohle filtrirte, cfr. folgenden Versuch:

Entfärbter Harn von 0,025 pCt. Zuckergehalt gab deutliche Reaction. Dagegen war nach der Filtration des ursprünglichen Harns von 0,025 pCt. durch Knochenkohle die Reaction, welche erst nach 5 Minuten eintrat, verhältnissmässig schwach, wenn auch deutlich.

Obwohl der Unterschied gering ist, so dass die so zurückgehaltene Zuckermenge die Empfindlichkeit kaum in merkbarer Weise beeinträchtigt, schien es doch immerhin für die practische Beurtheilung nöthig, zu untersuchen, wie die Probe ausfällt, wenn zuckerhaltiger Harn durch Kohle filtrirt wird; zu dem Ende wurde eine grössere Anzahl Harne von 0,05—0,025—0,0167 pCt. Zuckergehalt durch Kohle filtrirt und die Reaction vor und nach der Entfärbung verglichen. Ganz so wie in den vorangehenden Versuchen wurde auch hier die Empfindlichkeit der

Probe in der Regel weder verschärft, noch geschwächt durch die Entfärbung ¹⁾).

Wenn aber somit die Reaction durch die Filtration durch Kohle nicht eigentlich an Empfindlichkeit gewinnt, ist dennoch die Probe am entfärbten Harn ein unschätzbares Controllmittel, weil die Kupferoxydulhydratfällung bei letzterem immer reiner gelb ist und deshalb nicht zu Verwechslungen Anlass geben kann, während solche, wie früher nachgewiesen, bei dem ursprünglichen Harne vielleicht jezuweilen eintreten können, wenn der Zuckergehalt gering ist.

§ 5.

Ueber die kupferoxydullösenden Substanzen des Harns.

Die Harnsäure kann, wie früher gezeigt, eine gewisse Menge Cu_2O gelöst halten, wird aber so viel CuSO_4 zugesetzt, als die Harnsäure reduciren kann, so wird das durch die Oxydation des Zuckers gebildete Kupferoxydul zum Vorschein kommen, und die Probe im Wesentlichen ebenso empfindlich sein, wie in wässriger Zuckerauflösung. Mit diesem Umstand vor Augen habe ich den Kupfersulfatzusatz methodisch variirt und gefunden, dass bei einer passenden Menge CuSO_4 in zuckerhaltigem Harne constant typische Ausscheidung eintritt, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze: nämlich ca. 0,02—0,025 pCt. Da diese Grenze im Wesentlichen dieselbe ist, ob die von mir modificirte Probe im ursprünglichen oder im entfärbten Harn vorgenommen wird, so leuchtet ein, dass diejenige Substanz, welche die Ausfällung von Cu_2O bei einem Zuckergehalt von unter 0,025 pCt. verhinderte und deren Einfluss sich nicht eliminiren liess, von der Kohle nicht zurückgehalten wurde, und kommt dann das Kreatinin zunächst in Betracht. Ich habe früher nachgewiesen, wie man durch Bezugnahme auf letzteren Stoff sich darüber Rechenschaft geben kann, warum bei einer kleinen Menge CuSO_4 kein Niederschlag auftritt, und warum man, auch wenn man stufenweise den CuSO_4 -gehalt steigert, minimale Zuckerquantitäten nicht nachweisen können, da bereits

1) Ganz dasselbe Resultat ergab sich bei der Untersuchung von diabetischen Harnen, welche bloss eine Spur von Zucker erhielten.

ein Kreatiningehalt von ca. 0,09 pCt. den Nachweis von 0,02 pCt. Traubenzucker fast unmöglich macht. Auf demselben Weg wird man sich auch erklären können, wesshalb die Empfindlichkeit für die verschiedenen Harne verschieden ist. Während in vielen von diesen erst bei 0,025 pCt. Zuckergehalt Ausscheidung eintritt, trifft es sich, dass man in andern bei 0,02 pCt., ja sogar bis 0,0125 pCt. Fällung erzielt, wie dies durch eine Reihe von Versuchen mit ausgegohrenen Harnen, denen man ¹⁾ kleine Quantitäten Zucker zugesetzt hatte, zur Genüge bewiesen worden. Dies lässt sich leicht verstehen, wenn man in Betracht zieht, dass der Kreatiningehalt des Harns wechseln kann (in Neubauer's Bestimmungen von 0,05—0,08 pCt.), denn wir haben gesehen, dass 0,07 pCt. Kreatinin der Nachweisung von 0,02 pCt. Zucker keine wesentlichen Hindernisse in den Weg legt, und dass man bei 0,05 pCt. Kreatinin sogar bis 0,0015 pCt. Zucker nachweisen konnte.

Mit Bezug darauf, dass NH_3 Kupferoxydul aufgelöst halten kann, lag es nahe, anzunehmen, dass Harnstoff, wenn auch in geringerem Grade, einen ähnlichen hemmenden Einfluss auf die Empfindlichkeit der Probe ausüben könnte. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen mit 2—3—4 pCt. Harnstoffauflösungen von geringem Zuckergehalt angestellt, aber die Reaction zeigte sich hier ebenso fein, wie in wässrigen Zucker- auflösungen von geringem Zuckergehalt, so dass es — jedenfalls im entfärbten Harne — aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Kreatinin ist, welches den störenden Einfluss ausübt.

§ 6.

Ueber die Probe im Waschwasser.

Die Probe am entfärbten Harn giebt nach dem Gesagten somit an und für sich kein sichreres Kennzeichen für Zucker, als diejenige am ursprünglichen. Die Reaction im entfärbten Harn kann darum nur secundär in Betracht kommen; denn der grosse Vortheil, die Probe direct am ursprünglichen Harn vornehmen zu können, ist ohne weiteres einleuchtend.

1) nachdem sie zuerst zum Kochen erhitzt waren, um weitere Gährung zu verhindern.

Wenn Seegen ¹⁾ und Maly ²⁾ angeben, dass die Trommer'sche Probe im entfärbten Harn viel empfindlicher sein soll, so kann diese Behauptung nur darauf beruhen, dass sie unter anderen Bedingungen operirt haben. Aber auf der anderen Seite muss man einräumen, dass die Ausfällung von Kupferoxydul im entfärbten Harn charakteristischer ist, als in dem ursprünglichen. In letzterem tritt nämlich bei einem Zuckergehalt von ca. 0,1 pCt. nur Ausscheidung von gelbem Kupferoxydulhydrat auf, während man beim entfärbten Harn bei diesen Concentrationen häufig schönen rothen Niederschlag von Cu_2O erhält. Das kupferoxydullösende Vermögen machte sich dagegen auch in dem entfärbten Harn so stark geltend, dass die Reaction bei einem Zuckergehalt von weniger als 0,025 pCt. inconstant und unzuverlässig wurde.

Seegen, der sich davon überzeugt hat, dass der entfärbte Harn immer noch kupferoxydullösende Substanzen enthält, und der nachgewiesen hat, dass die Kohle eine gewisse Menge Zucker zurückhält, insofern der Procentgehalt der filtrirten Flüssigkeit an diesem Stoff constant geringer ist, als der des ursprünglichen, hat auf dieser Grundlage den Vorschlag gemacht, die Kohle nach der Filtration mit destillirtem Wasser auszuwaschen und die Probe im Waschwasser anzustellen, und es soll nach ihm die Reaction in dieser Weise bedeutend an Empfindlichkeit gewinnen; cfr.: „Die Reduction wird dagegen eine sehr charakteristische, wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig destillirtem Wasser gewaschen und das Waschwasser zur Probe benutzt wird“. Namentlich soll die Probe, nach seiner Angabe, an Feinheit gewinnen bei Anwendung des 2. und 3. Waschwassers, cfr.: „Ich beobachtete ferner, dass in diesen Fällen das zweite und dritte Waschwasser eine viel charakteristischere Reaction gab als das erste. Während das erste Waschwasser eine noch etwas missfärbige Trübung mit der Fehling'schen Lösung hervorbrachte, gaben die folgenden Waschwässer eine schöne Ausscheidung von gelbem Kupferoxydulhydrat, und selbst das vierte Waschwasser zeigte eine zwar nur minimale Zuckermenge

1) Seegen, dies Archiv, Bd. V, 1872, S. 375—378.

2) Maly, Sitzungsberichte d. k. Akad. der Wissenschaften, math.-naturw. Classe, Wien 1871, Bd. 63, S. 484.

an, aber es geschah in derselben charakteristischen Weise, wie das in einer wässerigen Zuckerlösung mit minimalem Zuckergehalte geschieht“ ¹⁾.

Dass das zweite und dritte Waschwasser weniger kupferoxydullösende Substanz enthält, ist leicht zu verstehen, da eine gewisse Menge Harn nach der Filtration noch in der Kohle zugegen ist, aber durch die erste Auswaschung wesentlich entfernt wird, wesshalb das erste Waschwasser mehr von demselben enthalten wird, als das 2. und 3. Indessen ist die Zuckermenge, welche durch die 2. und 3. Auswaschung entfernt wird, da, wo es sich nur um Spuren handelt, so gering, dass die Probe, in der angegebenen Weise vorgenommen, für jede Auswaschung an Empfindlichkeit verliert. Die Reaction ist darum feiner sowohl in dem ursprünglichen und dem entfärbten Harn, als im Waschwasser.

Seegen hat nicht genauer mitgetheilt, was er unter dem 2. und 3. Waschwasser versteht, insofern er nicht das Quantum von Flüssigkeit angiebt, welches bei jeder Auswaschung angewendet wurde, und darum ist es auch nicht ganz leicht, direct seine Angaben zu controlliren. Meine Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass ich nach der Filtration durch Kohle diese mit einem Quantum Wasser auswässerte, welches dem Quantum des Filtrats entsprach. Das so erhaltene Filtrat bezeichne ich als erstes Waschwasser. Wird die Auswaschung (in derselben Weise) wiederholt, erhält man das zweite Waschwasser u. s. w. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Reaction im Waschwasser bei ursprünglich geringem Zuckergehalt sich nicht in der hier angegebenen Weise anstellen lässt, sondern, dass man bis zum Kochen erhitzen muss. Aber trotz alles Kochens gelang es mir, bei einem ursprünglichen Zuckergehalt von 0,1 pCt., doch nicht im zweiten und dritten Waschwasser deutliche Reaction zu erhalten; im ersten Waschwasser war die Reaction bei 0,1 pCt. freilich sehr gut; dagegen lässt sich 0,05 pCt. nur ausnahmsweise auf diesem Wege nachweisen.

Ich habe die Versuche auch in der Weise modificirt, dass ich bei jeder Auswaschung eine kleinere Wassermenge benutzt habe (ungefähr die Hälfte des Filtrats), aber das Resultat war auch hier nur wenig befriedigend.

1) Seegen, l. c. S. 376 und 377.

Diese Methode zur Anstellung der Probe ist also nach meiner Erfahrung nicht anzurathen. Freilich enthält das zweite und dritte Waschwasser nur eine verhältnissmässig geringe Menge kupferoxydullösender Substanz, aber das Zuckerquantum, welches durch die Auswaschung entfernt wird, ist unter diesen Umständen so geringfügig und möglicherweise auch so variabel, dass die in solcher Art angestellte Probe als unsicher angesehen werden muss.

Berichtigungen.

- S. 48, Z. 17 von u. statt: 0,0016 pCt. Ur lies: 0,016 pCt. Ur.
S. 49, Z. 1 von u. statt: 0,009 cem lies: 0,09 cem.
S. 53, Z. 9 von o. statt: Kupfer reducirt lies: Kupferoxyd reducirt.
S. 55, Z. 11—12 von u. statt: wurden 0,6 cem lies: wurden mit 0,6 cem.
S. 62, Z. 9—10 von o. statt: CuO mit voller Sicherheit reducirt lies: CuO reducirt.
S. 63, Z. 2—3 von o. statt: Bei 0,77 und 0,8 Mol. Kreatinin lies: Bei 0,77 und 0,8 Mol. CuSO₄ auf 1 Mol. Kreatinin.
S. 63, Z. 9 von o. statt: CuSO + 5 HO₂ lies: CuSO₄ + 5 H₂O.
S. 66, Z. 19 von u. statt: von gelbgrünem Cu(OH)₂ lies: von gelbgrünem Cu₂(OH)₂.
S. 70, Z. 2 von u. statt: Jahrgang 1875 lies: Jahrgang 1871.
S. 78, Z. 8 von o. statt: folgenden Tabellen lies: der folgenden Tabelle.
S. 82, Z. 14 von u. statt: Cu₂(OH)₂ lies: Cu(OH)₂.
S. 88, Z. 5 von o. statt: im letzteren Falle lies: im ersteren Falle.
S. 104, Z. 2 von o. statt: deutliche Ausfällung lies: keine deutliche Ausfällung.
S. 106, Z. 15 von u. statt: suspendirten Kupferoxydulverbindungen lies: suspendirten Kupferoxydverbindungen.
-