

abweicht, dass ich Wismuthnitrat in  $\frac{1}{10}$  normaler Menge in Anwendung brachte. Der durch Fällen von krystallisiertem Wismuthnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit destillirtem Wasser erhaltene Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3$  wurde getrocknet und davon genau 32,747 g abgewogen.<sup>1)</sup> Diese Zahl wurde durch Halbiren des Molekulargewichtes  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3 = 654,94$  und Dividiren durch 10 erhalten. Die abgewogene Menge wurde mit 500 ccm doppeltnormaler Natronlauge übergossen, das ausfallende Wismuthmetahydrat in 50 g Seignettesalz gelöst und das ganze mit destillirtem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Mit dieser Vergleichslösung wurden je 10 ccm diabetischen Harnes titirt, der Endpunkt der, in analoger Weise wie mit Fehling'scher Lösung durchgeführten Titration wurde dadurch erkannt, dass eine Probe der überstehenden Flüssigkeit, nach Absitzen des ausgeschiedenen Wismuthoxyduls, durch ein kleines Filter in ein Reagenzglas hineingespült wurde, in dem sich eine starke Zinnchlorürlösung befand. Bei Gegenwart von überschüssigem, nicht reduzierten Wismuthnitrat entstand dann sofort ein schwarzer Ring von Wismuthoxydul ( $\text{BiO}$ ).

Durch Titration mit Fehling'scher Lösung wurden die erhaltenen Resultate controllirt.

Es ergab sich:

Angewendet Harn	Spez. Gewicht	Prozent. Sacch.	Verbraucht ccm Fehling	Verbraucht ccm Wismuthnitrat
10 ccm	1,031 bei 14° C	2,4	48,4	9,2
10 ccm	1,034 „ 15° C	2,4	48,2	9,0
10 ccm	1,020 „ 15° C	2,5	50,2	9,3
10 ccm	1,035 „ 15° C	2,5	50,0	9,9
10 ccm	1,029 „ 14° C	3,6	72,6	13,0
10 ccm	1,032 „ 14° C	3,6	72,2	12,4

Demzufolge würden im Mittel je 3,7 ccm der alkalisch-basischen Wismuthnitratlösung 1% Zucker entsprechen, d. h. jedes Cubikcentimeter Wismuthlösung zeigt 0,27% Zucker an.

Indessen hat die, grosse Gewandtheit erfordernde Methode den Nachtheil, dass in der Lösung kleinste Theilchen nicht reduzierten Wismuthnitrates, mit sich nicht absetzendem Wismuthoxydul vermischt nachweisbar sind, welche, wenn man nicht genügend lange kocht oder nicht lange genug absitzen lässt, beim Entnehmen der Tüpfelprobe durch das Filter gehen, durch die Zinnchlorürlösung reduziert werden und so den Endpunkt der Reaktion unscharf machen. Besonders bei der Titration von normal  $\delta$ -Glukoselösungen fiel dieser Nachtheil mir unliebsam auf, die hier erhaltenen Resultate differirten ziemlich weit von einander und war weder durch Zusatz von Alkalichloriden, Gips- oder Barytwasser noch durch Arbeiten in alkoholischer Lösung irgend eine Hebung dieses Missstandes möglich.

Daher wurden die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche vorläufig hier abgebrochen und die Bestimmung des Zuckers wie folgt modifizirt.

In einem starkwandigen Reagenzglase — den Röhren ähnlich, die Esbach zur quantitativen Bestimmung des Albumen angewendet hatte — welches mit genauer Cubikmillimeteereintheilung versehen war, wurden über 10 ccm diabetischen Harnes 10 ccm der vorhin erwähnten alkalisch-basischen Wismuthnitratlösung geschichtet. Das ganze wurde etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt, dann wurde 15 bis 20 Minuten erkalten gelassen und das Volumen des zu Boden gesunkenen Wismuthoxyduls, welches sich in Form eines festen Niederschlages abgesetzt hatte, abgelesen. Durch Vergleich dieser Zahlen mit Resultaten, die grösstentheils titrimetrisch mit Fehling'scher Lösung gewonnen wurden, ergab sich:

Angew. Harn	Spez. Gewicht	Prozent. geh. Sacch.	Verbraucht ccm Fehling	Abgelesen ccm Wismuthoxydul
10 ccm	1,025 bei 15° C	1,41	28,2	1,00
10 ccm	1,030 „ 14° C	1,73	34,6	1,20
10 ccm	1,029 „ 15° C	2,01	40,2	1,60
10 ccm	1,035 „ 15° C	2,00	40,0	1,50
10 ccm	1,019 „ 15° C	1,21	24,3	0,80
10 ccm	1,030 „ 15° C	3,61	72,2	2,30
10 ccm	1,028 „ 14° C	1,21	24,2	0,75
10 ccm <sup>2)</sup>	1,030 „ 12° C	1,20	24,1	0,80
10 ccm	1,033 „ 15° C	2,00	40,1	1,40
10 ccm	1,034 „ 12° C	2,24	44,8	1,60
10 ccm	1,031 „ 15° C	1,60	32,0	1,10
10 ccm <sup>3)</sup>	1,026 „ 15° C	2,45	49,2	1,48
10 ccm	1,030 „ 15° C	2,35	47,0	1,60

1899), dargestellt, indem man 4 g Seignettesalz in 100 ccm 10%iger, mässig erwärmter Natronlauge löst, und zu dieser Lösung bei Zimmertemperatur 2 g officinelles Bismutum subnitricum,  $\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3$  hinzusetzt. Dann wird die Lösung durch Glaswolle filtrirt und im Dunklen aufbewahrt.

<sup>1)</sup> Die Analyse des Präparates ergab:

Angewendet	Gefunden $\text{BiOCl}$	Berechnet $\text{Bi}$	Theorie für $\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH}$
0,7880 g	0,6300 g	64,14 %	63,79 % $\text{Bi}$
0,4796 g	0,3880 g	64,93 %	

<sup>2)</sup> Die mit dem Harn vorgenommenen polarimetrischen Zuckerbestimmungen ergaben 1,2% Sacch., drei Bestimmungen, nach der Gährungsmethode von Einhorn (Deutsche medizinische Wochenschrift 1888, No. 30, S. 620) ergaben 1,2%, 1,25%, 1,24% Sacch.

<sup>3)</sup> Nach der Gährungsmethode enthielt der Harn 2,49% Zucker.

## V. Ueber eine neue Methode quantitativer Bestimmung von Zucker im Harn.

Vorläufige Mittheilung von Dr. Emil C. Behrendt in Berlin.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von diabetischen Harnen, die geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen organischer Eisenverbindungen<sup>1)</sup> enthielten, ergab sich, dass eine genaue Bestimmung des Gehaltes an Zucker mit Hülfe von Fehling'scher Lösung unmöglich war, da die Endreaktion, der in essigsaurer Kaliumferrocyanidlösung hervorgerufene braune Ring von Ferrocyankupfer, durch gleichzeitige Bildung von Berliner Blau unscharf wurde. In solchen Fällen bietet nun zwar die exakte polarimetrische Methode sowie die Gährungsmethode genügenden Ersatz. Indessen ist die Anwendung der ersteren wegen der damit verknüpften apparativen Kostspieligkeit oftmals nicht möglich, die Gährungsmethode, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nur dann ausführbar, wenn genügend Zeit (im Durchschnitt 24 Stunden) zur Verfügung steht.

Deshalb wurde versucht, die reduzierende Wirkung der  $\delta$ -Glukose auf eine alkalisch basische Wismuthnitratlösung zur quantitativen Bestimmung des Zuckers zu benutzen. Eine solche Lösung ist in der Harnanalyse unter dem Namen „Nylanders Reagens“ bereits vielfach in Gebrauch, und schienen mir die damit erzielten qualitativen Reaktionen hinreichend scharf zu sein, um eine quantitative Bestimmung des Harnzuckers darauf zu begründen, die natürlich nicht nur bei eisenhaltigen Harnen anwendbar ist, sondern ganz allgemein auf alle diabetischen Harnen ausgedehnt werden kann.

Leider ist es mir nun bisher noch nicht gelungen, eine titrimetrische Methode aufzufinden, die neben dem Vorzuge schneller Ausführbarkeit Anspruch auf grosse Exaktheit machen könnte. Als Vergleichsflüssigkeit diente hierfür eine alkalisch basische Wismuthnitratlösung, die von dem Reagens von Nylander<sup>2)</sup> vor allem dadurch

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Schmidt, Jahrbücher der Medizin Bd. CXCIII, S. 287; Bd. CCXXVI, S. 125; Bd. CCXXXIII, S. 233; Bd. CCXXXV, S. 12; Bd. CCLXIX, S. 15; ferner Zeitschrift für physiologische Chemie 1902, Bd. XXXVII, S. 143 u. a.

<sup>2)</sup> Nylander's Reagens wird nach H. Tappeiner, Anleitung zu chemisch-diagnostischen Untersuchungen am Krankenbette (München

Berechnet man daraus, dass je 1 ccm Wismuthoxydul im Mittel etwa 1,4% Zucker entspricht, und dass jedes Prozent  $\delta$ -Glukose eine Wismuthabscheidung von 0,70 ccm verursacht, so ergibt sich

Gefunden ccm Wismuthoxydul	Daraus berechnet % $\delta$ -Glukose	Durch Titration mit Fehling erhalten $\delta$ -Glukose %	Differenz
1,00	1,42	1,41	0,01
1,20	1,71	1,73	0,02
1,60	2,28	2,01	0,27
1,50	2,14	2,00	0,14
0,80	1,13	1,21	0,08
2,30	3,28	3,61	0,33
0,75	1,07	1,21	0,14
0,80	1,14	1,20	0,06
1,40	2,00	2,00	0,00
1,60	2,28	2,24	0,04
1,10	1,58	1,60	0,02
1,48	2,11	2,45	0,34
1,60	2,28	2,35	0,07.

Es ist übrigens unnötig, durch Zusatz von Gipslösung, Barytwasser, Alkalichloriden, Alkohol oder durch Ausschleudern in der Centrifuge die Abscheidung des Wismuthoxyduls beschleunigen zu wollen. Die tiefschwarze Schicht desselben hebt sich von der darüberstehenden alkalischen rothbraunen<sup>1)</sup> Wismuthharnlösung genügend scharf ab, um bei hinreichender Beleuchtung eine genaue Ablesung zuzulassen.

Die geringen Abweichungen, welche sich bei dieser quantitativen Zuckerbestimmung von den Resultaten ergaben, die durch Titration mit Fehling'scher Lösung erhalten wurden, lassen sich grösstentheils dadurch erklären, dass beim Kochen der Lösung neben dem Wismuthoxydul eine geringe Menge von Phosphaten ausgefallen sind. So wurde in einem Falle durch Titration der ausgefallenen Phosphate und des Gesamtposphorsäuregehaltes<sup>2)</sup> vermittelst  $\frac{1}{10}$  n. Uranacetat bestimmt, dass die Menge des ausgefallenen Mononatriumphosphats<sup>3)</sup>  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  etwa 5% der vorhandenen Phosphate ausmachte. Es wird daher mein nächstes Ziel sein, die Menge der ausfallenden Phosphate sowie ihr Volumen in einer möglichst grossen Anzahl von Fällen festzustellen, um eventuell an der Ablesung mit Hilfe des spezifischen Gewichtes nach Art des Häser'schen Coefficienten eine Korrektur anzubringen, wodurch dieser Mangel beseitigt werden kann.

Zum Schluss sage ich den Herren Dr. Braun und Krühn für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, Herrn Assistenten H. Droege für seine liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank.