

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 45—48

Aufsatzteil

13. Februar 1917

Schnellmethoden zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß und Zucker im Harn.

Von Dr. EMIL LENK.

(Eingeg. 14./11. 1916.)

Die meisten Ärzte scheuen sich vor quantitativen Bestimmungen, weil die Analysen entweder zu langwierig sind oder einer eigenen Apparatur bedürfen oder schließlich viel Übung erfordern.

Für den praktischen Arzt ist die Kenntnis zweier quantitativer Methoden unbedingt notwendig, und zwar die Bestimmung von Eiweiß und Zucker im Harn. Leider unterbleibt auch dies aus dem Grunde, weil die eingebürgerten Methoden in vieler Beziehung umständlich sind. So wird das Eiweiß im Harn quantitativ gewöhnlich nach Esbach derart bestimmt, daß der u. U. bis 4⁰/₁₀₀ Eiweiß verdünnte Urin im Esbachschen Röhrchen bis zu einer bestimmten Marke (U) gegossen und mit dem Esbachschen Reagens (Pikrinsäure + Citronensäure) bis zu einer zweiten Marke (R) versetzt wird. Das Albuminometer wird darauf einigemal umgewendet und 24 Stunden stehen gelassen, sodann die Höhe des Sedimentes auf der Skala am Esbachschen Röhrchen abgelesen. Diese Methode kann zwar keinen Anspruch auf vollkommene Genauigkeit erheben, sie liefert jedoch für praktische Zwecke ganz brauchbare Resultate und wird deshalb der Einfachheit wegen anderen Methoden vorgezogen. Das Unangenehme an der Esbachschen Bestimmung ist ihre lange Dauer. Von quantitativen Zuckerbestimmungsmethoden durch Titration mit Kupfersalzen haben sich praktisch die Methoden nach Fehling¹⁾ und Allihn²⁾ Pflüger³⁾ sowie nach Pavy-Kumagava-Suto⁴⁾ nach der Modifikation von Lenk⁵⁾ und Brach⁶⁾ und nach Bang⁷⁾ bewährt; ferner werden Titrations mit Quecksilbersalzen nach Knapp⁸⁾ und Sachse⁹⁾ ausgeführt. Schließlich wird der Harnzucker quantitativ nach der Polarisations- und Gärungsmethode bestimmt. Alle diese Untersuchungen sind entweder nur für den Chemiker, nicht aber für den praktischen Arzt brauchbar oder bedürfen einer kostspieligen Apparatur. Die zumeist angewendete quantitative Zuckerbestimmung nach Fehling erfordert große Übung; eine mit einer alkalischen Seignettesalzlösung versetzte Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt wird mit dem zu untersuchenden Harn so lange versetzt, bis der im Urin vorhandene Traubenzucker wegen seines Aldehydcharakters das gesamte gelöste Kupfersulfat zu unlöslichem, rotgelbem Kupferoxydul reduziert hat, und infolge dessen die Flüssigkeit „farblos“ erscheint. Nun ist es bekannt, daß sich das Kupferoxydul sehr schwer absetzt, und dadurch der Endpunkt der Reaktion völlig verwischt wird. Es treten dabei die verschiedensten Färbungen, wie Blau, Grünlichblau, Grün, Grünlichgelb usw. auf, wodurch diese Methode nur bei sehr großer Übung zur brauchbaren wird. Aus Zeitersparnis überläßt der Arzt auch diese beiden für ihn so überaus wichtigen Bestimmungen dem Chemiker. Nach den zu beschreibenden Methoden ist es möglich, eine quantitative Eiweißbestimmung in maximal 10 Minuten, eine quantitative Zuckerbestimmung in längstens 2—3 Minuten auszuführen.

- ¹⁾ H. Fehling, Liebigs Ann. **72**, 106 [1849]; **106**, 75 [1858].
²⁾ F. Allihn, J. prakt. Chem. **2**, 22, 55 [1880].
³⁾ E. Pflüger, Arch. f. d. ges. Physiol. **69**, 399 [1898].
⁴⁾ F. W. Pavy, Chem. Zentralbl. **1879**, 406; Ber. **13**, 1884 [1880].
 — M. Kumagava und K. Suto, Salkowski Festschrift **1904**, 211.
 — T. Kinoshita, Bioch. Z. **9**, 219 [1908].
⁵⁾ E. Lenk, Bioch. Z. **23**, 47 [1909].
⁶⁾ H. Brach, Bioch. Z. **38**, 468 [1912].
⁷⁾ J. Bang, Bioch. Z. **2**, 271 [1907]; **11**, 538 [1908]; **32**, 443 [1911].
⁸⁾ M. Knapp, Liebigs Ann. **154**, 272 [1870].
⁹⁾ R. Sachse, Chem. Zentralbl. **1877**, 41.

I. Quantitative Eiweißbestimmung.

Die Eiweißkörper gehören zu den hydrophilen Kolloiden, die nach den Untersuchungen von Landsteiner und Jagic¹⁰⁾, Haidenhain¹¹⁾ usw. nicht nur durch elektropositive, sondern auch durch elektronegative Suspensionskolloide ausgeflockt werden können. So ist wiederholt festgestellt worden, daß Eiweißkörper, Enzyme usw. dank ihrer amphoteren Natur von negativen Absorbentien, wie Kaolin, Kohle, Cellulose usw. adsorbiert werden¹²⁾.

Nach vielfachen Versuchen wurde gefunden, daß sich diese Eigenschaft der Eiweißstoffe für ihre quantitative Bestimmung im Harn gut verwerten läßt. Beim Versetzen eines eiweißhaltigen Harnes mit Esbachschem Reagens entsteht ein Niederschlag, der sich schwer absetzt; dadurch ist zwar das kolloidal gelöste Eiweiß durch Pikrinsäure ausgeflockt worden, aber der Niederschlag ist so fein verteilt, bzw. sein spezifisches Gewicht ist so wenig von dem der Flüssigkeit unterschieden, daß er sich schwer ablagert. Wird aber zu dem mit Esbachschem Reagens versetzten eiweißhaltigen Harn etwas Bimsstein gegeben und das Esbachsche Röhrchen einigemal leicht umgewendet, so dient der Bimsstein als instabilisierender Faktor, und man beobachtet, daß sich bereits nach 2 Minuten die trübe Flüssigkeit im Albuminometer aufhellt, und der Niederschlag mit großer Geschwindigkeit zu Boden sinkt. Parallelversuche haben gezeigt, daß der Niederschlag bei Zimmertemperatur nach 10 Minuten so weit gesunken ist, als er sich ohne Bimssteinzusatz in 24 Stunden abgesetzt hätte. Bereits nach 7 Minuten ist die Bestimmung fast fertig, weil sich der Niederschlag in den nächsten 3 Minuten nur um wenig tiefer senkt. Es müssen nur zwei Punkte beobachtet werden: 1. daß das gefüllte Esbachsche Röhrchen nicht geschüttelt, sondern nur gewendet werden darf, weil sonst der feine Niederschlag von dem gebildeten Schaum mit emporgerissen wird, und 2. daß der Harn, wie ohnedies bei einer normalen Esbachschen Bestimmung, so weit verdünnt werden muß, daß sein Eiweißgehalt nicht über 4⁰/₁₀₀ beträgt. Es konnte beobachtet werden, daß sich beim hohen Eiweißgehalt der Niederschlag auch bei Bimssteinzusatz schwer absetzt. Vergleichende Versuche haben schließlich bewiesen, daß sich der Niederschlag bei richtig verdünntem Harn bei 8—20maligem Umwenden des Esbachschen Röhrchens am schnellsten absetzt, rascher als beim öfteren Umwenden, weil dadurch der Niederschlag feiner verteilt, also die spezifische Oberfläche der dispersen Phase vergrößert wird. Bei dieser, sowie bei der gewöhnlichen Esbachschen Bestimmung ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur von Wichtigkeit. So ergaben Parallelversuche, daß sich bei Bimssteinzusatz der Niederschlag um so früher absetzt, je höher die Temperatur ist. Zur genauen Ermittlung des Temperatureinflusses wurde das zum Versuche vorbereitete Esbachsche Röhrchen vollständig in ein breites Gefäß eingetaucht, welches mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt war. Einige Versuche seien mitgeteilt. Es wurde z. B. eine Eiweißbestimmung des Harns bei 10°, 13°, 15°, 20°, 30° und 40° ausgeführt, die nach der gewöhnlichen Methode ohne Bimssteinzusatz nach 24 Stunden die Anwesenheit von 2⁰/₁₀₀ Eiweiß ergab: (1. Versuchsreihe; Z. = Zeit in Minuten, M = Skalateilstrich am Esbachschen Röhrchen). (Siehe Tabelle S. 46.)

Aus diesen mitgeteilten Versuchen ist ersichtlich, daß eine quantitative Eiweißbestimmung im Harn bei Zimmertemperatur (15—20°) innerhalb höchstens 10 Minuten ausgeführt werden kann.

¹⁰⁾ Landsteiner und Jagic, Münch. Med. Wochenschr. Nr. 26 [1907].

¹¹⁾ Haidenhain, Pflüg. Arch. **90**, 115 [1902]; **96**, 439 [1903].

¹²⁾ A. Kreidl und E. Lenk, Sitz. d. K. K. Akad. d. Wissensch. (Wien) Math. nat. Kl. **119**, 365 [1910]; **120**, 229 [1911]. — Pflügers Arch. **141**, 541 [1911]. — E. Lenk, VIII. int. Physiol. Congr. 1910, Wien. (Zentralbl. f. Physiol.) — E. Lenk und H. Brach, Koll. Zeitschr. **8**, H. 6 [1911].

1. Versuchsreihe.

10°		13°		15°		20°		30°		40°	
Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M
3/4	Beginn	3/4	Beginn	3/4	Beginn	3/4	Beginn	1/2	Beginn	1	7
3	7	3	7	3	5	3	4	2	4	1 1/4	3
4	4	4	4	4	4	4	3 1/4	3	2 1/2	1 1/2	2 1/4
5	3	6	3	5	3	5	2 3/4	5	2	1 3/4	1 3/4
7	über 2 1/2	7	über 2 1/2	6	2 1/2	6	2 1/4	6	1 3/4	2	unt. 1 1/2
9	2 1/2	8	2 1/2	7	unt. 2 1/2	7	2 1/4	7	1 1/2	3	1 1/4
10	unt. 2 1/2	9	unt. 2 1/2	8	2 1/4	8	2	10	1 1/4		
11	über 2	10	2 1/4	9	2	9	2				
12	2	11	2	10	2	10	2				
13	2	12	2	11	2	11	unt. 2				
15	2	13	unt. 2	12	unt. 2	12	„ 2				
16	über 1 3/4	14	über 1 3/4	13	„ 2	13	„ 2				
25	1 1/2	16	1 3/4	14	„ 2	14	1 3/4				
		24	1 1/2	15	1 3/4	15	1 3/4				
				16	1 3/4	16	1 3/4				
				20	1 1/2	20	1 1/2				

Anschließend an diese Versuche wurde versucht, die Eiweißbestimmung nach abgesetztem Sediment im selben Röhrchen nochmals zu machen, indem dasselbe sofort, nachdem sich der Niederschlag bis zum Skalapunkt absetzte, nochmals mehrmals umgewendet und bei der gleichen Temperatur stehen gelassen wurde. Dies wurde nun mehrmals hintereinander wiederholt. (Gekennzeichnet durch M. 1, M. 2 usw.)

Versuche bei 13°.

Z	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 10
3/4	Beginn							
1		Beginn						
2								
3	7							
4	4							
5								
6	3							
7	über 2 1/2							
8		7						
9	2 1/2	6	7					
10	unt. 2 1/2	5	5 3/4	7	7	7	7	7
11	über 2	4 1/4	4 3/4	5	5 1/2	6	5 1/2	7
12	2	3 3/4	4	4 1/4	4 1/2	5	4 3/4	6
13	2	3 1/2	3 3/4	3 3/4	4	4 1/2	4 1/4	5 1/2
14	2	3 1/4	unt. 3 1/2	3 1/2	3 3/4	3 3/4	3 3/4	5
15	2	3	3 1/4	3 1/4	3 1/4	3 1/2	über 3 1/4	4
16	über 1 3/4	2 3/4	3	3	3	3 1/4	3	3 3/4
17			2 3/4	2 3/4	über 2 3/4	3	über 2 3/4	3 1/2
18		über 2 1/2	2 3/4	2 3/4	2 3/4	2 3/4	2 3/4	3 1/4
19		über 2 1/2	über 2 1/2	über 2 1/2	über 2 1/2	2 3/4	2 3/4	3
20		unt. 2 1/2	2 1/2	2 1/2	„ 2 1/2	über 2 1/2	über 2 1/2	2
21		„ 2 1/2	unt. 2 1/2	unt. 2 1/2	unt. 2 1/2	2 1/2	2 1/2	2 3/4
22	1 1/2	„ 2 1/2	„ 2 1/2	„ 2 1/2	„ 2 1/2	2 1/2	2 1/2	2 1/2

Versuche bei 18—20°.

Z	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 10
3/4	Beginn							
2	7	7						
3	4	5						
4	3 1/4	3 1/2						
5	2 3/4	3						
6	2 1/4	2 3/4	7					
7	2 1/4	2 1/2	5 1/4					
8	2	über 2 1/4	4 1/4	7				
9	2	unt. 2 1/4	3 1/2	5 1/2	6 1/2			
10	2	über 2	3	4 1/4	6	6 1/4		
11	über 1 3/4	„ 2	über 2 1/2	3 3/4	5	5	7	7
12	1 3/4	„ 2	2 1/2	3 1/4	über 4	4 1/4	6 1/2	6
13	1 3/4	2	über 2 1/4	2 3/4	3 3/4	3 3/4	5 1/4	5
14	1 3/4	1 3/4	2 1/4	2 3/4	3 1/4	3 1/4	4 1/2	4 1/4
15	1 3/4	1 3/4	über 2	über 2 1/2	3	3	3 3/4	3 3/4
16	1 3/4	1 3/4	„ 2	2 1/2	3	2 3/4	3 1/2	3 1/4
17	1 3/4	1 3/4	„ 2	unt. 2 1/2	2 3/4	2 3/4	über 3	3
18	1 3/4	1 3/4	2	2 1/4	über 2 1/2	2 1/2	3	3
19	1 3/4	1 3/4	2	2 1/4	2 1/2	2 1/2	2 3/4	3
20	1 1/2	1 3/4	1 3/4	über 2	2 1/4	2 1/2	2 1/2	2 3/4

Versuche bei 35—40°.

Z	M 1	M 2	M 3
1	7		Der Niederschlag setzt sich auch nach 10 Minuten nicht mehr ab.
1 1/15"	3		
1 1/30"	2 1/4		
1 1/45"	1 3/4		
2	über 1 1/2	7	
3	1 1/4	1 3/4	
4		1 1/4	
5		1 1/4	

Diese Versuche ergeben nun das Resultat, daß sich der Niederschlag um so langsamer absetzt, je öfter die Bestimmung mit dem gleichen Harn gemacht wird, mit der Einschränkung jedoch, daß diese Unterschiede bei oftmaligem Umwenden stets kleiner werden.

Schließlich wäre noch zu bemerken, daß die kleine Bimssteinmenge das Eiweißsediment praktisch nicht erhöht, und daß sich bei hohem Eiweißgehalt (über 4⁰/₀₀) der Niederschlag trotz des Bimssteinzusatzes schwer ablagert.

Nach all den Erfahrungen, die ich mit dieser Methode bei etwa 1500 Bestimmungen gemacht habe, wird dieselbe am einfachsten derart ausgeführt:

Erforderliche Lösung; 5 g Pikrinsäure werden mit 10 g Citronensäure in 500 ccm Wasser aufgelöst (Reagens nach Esbach). Der zu untersuchende, u. U. bis zu einem Eiweißgehalt von 4⁰/₀₀ verdünnte Harn wird im Esbachschen Röhrchen bis zur Marke U gefüllt, darauf mit Esbachschem Reagens bis zur Marke R versetzt und zur getrüben Flüssigkeit eine kleine Messerspitze pulverisierten Bimssteins hinzugesetzt. Darauf wird das Albuminometer mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und ungefähr zehnmal umgewendet (nicht geschüttelt!). Nach 2 Minuten klärt sich die Flüssigkeit, nach 7 Minuten ist die Bestimmung fast, nach 10 Minuten vollständig beendet.

II. Quantitative Zuckerbestimmung.

Die Fehlerquellen und Schwierigkeiten bei der Zuckerbestimmung nach Fehling wurden erwähnt; jeder, der einmal nach dieser Methode arbeitete, weiß, daß sie einen zur Verzweiflung bringen kann. Man sehe nur die umständlichen Erläuterungen dieser Bestimmung in den verschiedenen Lehrbüchern nach, und man wird einsehen, daß „der quantitative Fehling“ nur in der Hand erfahrener Analytiker gute Dienste leisten kann. Ja, Hammarsten¹³⁾ erwähnt nur den Namen und beschreibt ausführlich die Methoden nach Bang und Knapp.

Andere Verfasser bezeichnen die Methode nach Fehling als „launisch“ oder „unzuverlässig“. Und dennoch ist sie unter Einhaltung bestimmter aber einfacher Bedingungen fehlerfrei und exakt. Vor allem darf man zur Verdünnung der Fehlingschen Lösung nicht destilliertes Wasser nehmen, da der Kupferoxydniederschlag sich nicht oder nur sehr schwer absetzt, und eine Beurteilung des Endpunktes der Reaktion völlig ausgeschlossen ist. Sehr gut hat sich das hiesige Leitungswasser zur Verdünnung bewährt. Diese merkwürdige Tatsache findet bei einigen biologischen Prozessen Analogie, auf die hier nicht eingegangen werden soll¹⁴⁾. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daß die Magnesiumsalze des Leitungswassers die Koagulation und damit das schnelle Absitzen des Kupferoxyduls bewirken. Sodann konnte festgestellt werden, daß Anionen für diesen Zweck unwirksam sind, daß Kationen das Zusammenballen des Kupferoxyduls beeinflussen, und zwar bloß das Magnesium im positiven, die anderen im negativen Sinne. Eine genauere Untersuchung über diese Beobachtung ist eben im Gange, und es wird darüber in kurzer Zeit berichtet werden. Es sei besonders hervorgehoben, daß ein Zustaz eines Kations, z. B. Calcium zum Magnesium störend wirkt und zwar um so mehr, je mehr Calcium zugesetzt wird. Im hiesigen Leitungswasser ist die Relation zwischen Magnesium und Calcium 1 : 13, bei der betreffenden Magnesiumkonzentration ist noch eine Relation 1 : 27 statthaft.

Besser als das Leitungswasser und vom jeweiligen Wasser unabhängig bewährt sich der Zusatz kleiner Mengen eines Magnesiumsalzes zur Fehlinglösung. Am besten und schnellsten setzt sich das Kupferoxydul ab, wenn sich in einem Kubikzentimeter der Kupfersulfatlösung (Fehling I) 1 mg Magnesium befindet. In dieser Bezie-

¹³⁾ O. Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chemie. 7. Aufl. S. 762 [1910].

¹⁴⁾ E. Lenk, Bioch. Z. 73, 15—106 [1916].

hung ist eine Bemerkung von Ne u b e r g¹⁵⁾ insofern interessant „als Kochsalz manchmal ein schnelles Absetzen bewirkt, ohne daß ein Grund angegeben werden kann“. Bekanntlich enthalten die meisten Kochsalzpräparate Magnesiumsalze, welche zum Zusammenballen des Kupferoxydul unbedingnt nötig sind.

Der Zeitpunkt des Zusammenballens des Kupferoxydulniederschlag es ist von der Kochdauer unabhängig. So wurde wiederholt versucht, die mit wenig zuckerhaltigem Harn versetzte F e h l i n g s c h e Lösung stundenlang unter Rückflußkühlung zu kochen, um dadurch ein Absetzens des Niederschlag es zu bewirken, doch war dies selbst durch sechsständiges Kochen unmöglich.

Je verdünnter nun die Zuckerlösung ist, desto größer ist die Differenz zwischen dem Zusammenballen des Niederschlag es und dem Ende der Bestimmung. Einige Versuche sollen dies beweisen. Es wurden z. B. je 5 ccm von F e h l i n g I und II mit 150 ccm Wasser verdünnt und die Untersuchung erstens mit unverdünntem, zweitens mit zweimal verdünntem und drittens mit fünfmal verdünntem Urin ausgeführt; dabei zeigte sich im ersten Fall, daß das Zusammenballen des Niederschlag es und das Ende der Reaktion zusammenfiel, und 2,3 ccm Harn zur vollkommenen Überführung des Kupfersulfats in Kupferoxydul, entsprechend 2,17% Traubenzucker, verbraucht wurden. Im zweiten Fall trat das Zusammenballen nach Verbrauch von 3,9 ccm Urin, entsprechend 1,95% unverdünnten Harn, auf, während das Ende der Reaktion nach Verbrauch von 4,5 ccm, entsprechend 2,25% unverdünntem Urin, eintrat. Im Harn wurden also 2,23% Traubenzucker gefunden. Im dritten Fall endlich betrug die Differenz zwischen Zusammenballen und dem Ende der Reaktion 1,3 ccm, aus welcher Bestimmung sich ein Zuckergehalt von 2,25% Traubenzucker ergab. Eine zweite Untersuchung ergab: Erstens unverdünnter Urin, Differenz: 0,4 ccm. Traubenzuckergehalt des Harns 1,61%. Zweitens: zweimal verdünnter Harn, Differenz 2,8 ccm. Traubenzuckergehalt des Harns 1,58%. Drittens: viermal verdünnter Harn, Differenz; 7,9 ccm. Traubenzuckergehalt des Harns 1,61%.

Die Bedeutung des zweiten Faktors der Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung ist aus folgenden Versuchen ersichtlich:

I. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung, 5 ccm.

Unverdünnter Urin enthaltend: 1,61% Traubenzucker.

1. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 50 ccm Wasser. Differenz: 1,2 ccm.

2. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 150 ccm Wasser. Differenz: 2,8 ccm.

3. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 250 ccm Wasser. Differenz: 2,9 ccm.

II. Zweimal verdünnter Urin enthaltend: 2,17% Traubenzucker.

1. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 100 ccm Wasser. Differenz: 1,6 ccm.

2. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 150 ccm Wasser. Differenz: 0,8 ccm.

3. Verdünnung der F e h l i n g s c h e n Lösung mit 100 ccm Wasser. Differenz: 0,5 ccm.

Bei sehr geringer Verdünnung tritt die Niederschlagbildung sofort ein, die Bestimmung ist aber wegen des heftigen Stoßens der kochenden Flüssigkeit nicht leicht auszuführen. Jedenfalls zeigen schon diese wenigen mitgeteilten Versuche, daß das Zusammenballen auch noch von Harnbestandteilen abhängig ist.

Am bequemsten und ohne besondere Vorbereitung arbeitet man nach dieser Methode, wenn der Harn über 1% Zucker enthält. Enthält er weniger als 1%, so machen sich die Harnkolloide sehr störend bemerkbar, weil sie auf das Kupferoxydul als Schutzkolloide einwirken, und sie deshalb am Absetzen verhindern. Zur Entfernung der Harnkolloide bedient man sich am einfachsten der Tierkohle; besonders gut hat sich die Tierblutkohle von M e r c k (carbo animalis) bewährt. Man braucht Harn nur mit einer kleinen Menge dieser Tierblutkohle ungefähr 1/2 Minute in der Kälte zu schütteln, um nach dem Filtrieren durch ein Faltenfilter ein wasserklares Filtrat zu erhalten, mit welchem man auch die kleinsten Traubenzuckermengen quantitativ bestimmen kann.

Parallelbestimmungen mit der Essigsäure-Ferrocyankalium¹⁶⁾ Tüpfelprobe haben gezeigt, daß das Ausbleiben der Ferrocyan-kupferbildung mit dem Auftreten der Farblosigkeit der Lösung zusammenfällt. Um jedoch diese Methode weiter zu prüfen, wurden mit den gleichen Harnen Parallelbestimmungen nach anderen Methoden vorgenommen.

¹⁵⁾ C. Ne u b e r g, Der Harn I, S. 322. [1911].

¹⁶⁾ E. L e n k, D. Med. Wochenschr. Nr. 43 [1915].

Aus der nachstehenden Tabelle ist die Exaktheit meiner Methode ersichtlich. In der Tabelle bedeutet A: die modifizierte F e h l i n g s c h e Methode mit Hilfe von Magnesiumzusatz. B: die Methode nach K n a p p. C: nach S a c h s e. D: nach P a v y - K u m a g a v a - S u t o nach der Modifikation von L e n k. E: die Polarisations-, F: die Gärungs-, G: die B a n g s c h e Methode.

	%	%	%
A	4,32	1,10	6,50
B	4,29	1,15	6,46
C	4,18	1,05	6,30
D	4,66	1,00	6,38
E	4,30	0,96	6,50
F	4,10	1,25	6,57
G	4,00	1,00	6,80

Zur quantitativen Zuckerbestimmung nach dieser Modifikation verwende ich eine Lösung von 69,28 g Kupfersulfat und 10 g Magnesiumsulfat im 1000 ccm Wasser und zweitens eine Lösung von 346 g Seignettesalz und 120 g Ätznatron in 1000 ccm Wasser.

Zu dieser Zuckerbestimmung wird praktisch auf folgende Weise gearbeitet: a) mit größeren Harnmengen, b) mit kleinen Harnmengen, c) approximativ mit wenigen Tropfen Harn.

a) Von der Lösung 1 und 2 werden in einem 200 ccm fassenden Becherglas je 5 ccm (entsprechend 50 mg Traubenzucker) gemischt, die tiefblaue Lösung wird mit ca. 100—150 ccm dest. Wasser verdünnt und zur Verhinderung des Stoßens mit einer kleinen Messerspitze Bimsstein versetzt, und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nunmehr wird der gegebenenfalls verdünnte Harn entweder aus einer Bürette oder aus einem Meßgefäß langsam zutropfen oder zufließen gelassen. Die kochende Flüssigkeit trübt sich, wird grünlich, gelb, nach weiterem Zuckerzusatz von Kupferoxydul braun. Plötzlich ballt sich der Kupferoxydulniederschlag. Das Becherglas wird vom Drahtnetz entfernt. Der Niederschlag sinkt sehr rasch zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint leicht trüb. Die Flüssigkeit wird nochmals aufgeköcht, und nunmehr genügen wenig Tropfen Zuckerlösung, um den Rest der Trübung zu entfernen; über den rasch zu Boden sinkenden Kupferoxydulniederschlag erscheint die Flüssigkeit klar und farblos.

b) Je 1 ccm der Lösung 1 und 2 (entsprechend 10 mg Traubenzucker) werden in einem 50 ccm fassenden Becherglas gemischt, mit etwa 30 ccm dest. Wasser verdünnt, mit Bimsstein versetzt und zum Sieden erhitzt. Der Urin wird aus einer in 0,1 ccm geteilten 1 ccm-Pipette oder aus einer Mikrobürette zutropfen gelassen, und wie unter a) beschrieben verfahren. Die Mikrobürette ist leicht herzustellen: Eine in 1/100 ccm geteilte 1 ccm-Capillarpipette enthält die Graduierung in der Mitte der Röhre. Das Ende der Graduierung ist etwa 6 ccm vom Röhrendende entfernt. Das eine konisch zulaufende Ende wird mit einem Gummischlauch, ausgezogenen Glasröhrchen, Quetschhahn, wie bei einer normalen Bürette in Verbindung gebracht. Die Mikrobürette wird sodann durch Aussaugen gefüllt. Dabei kann es vorkommen, daß sich auf der Oberfläche des Harns in der Bürette ein leichter Schaum bildet, der sehr leicht mit einem Tropfen Alkohol entfernt werden kann.

Ebenso genau kann man jedoch auch mit der erwähnten Pipette verfahren, wenn man den Harn langsam zutropfen läßt. Auf diese Weise arbeite ich bei meinen zahlreichen Zuckerbestimmungen.

c) Für approximative Schätzung des Harnzuckers versetzt man je 1 Tropfen der Lösung 1 und 2 auf einem Uhrgläschen mit 2 Tropfen Wasser und einigen Körnchen Bimsstein und erwärmt die Flüssigkeit bei kleiner Flamme zum Sieden. Nun wird der Harn tropfenweise zugesetzt und beobachtet, ob die über dem Kupferoxydulniederschlag stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Zu dieser Bestimmung benutzt man 1 ccm-Pipetten, bei denen vor der Untersuchung bestimmt wird, wieviel Tropfen in einem Kubikzentimeter der betreffenden Flüssigkeit enthalten sind, und berechnet dadurch, wieviel Traubenzucker nötig ist, um die 2 Tropfen Kupfersulfatlösung in Kupferoxydul überzuführen. Enthält der Harn weniger als 1% Traubenzucker, so wird er mit wenig Tierblutkohle (Merck) 1/2 Minute geschüttelt, durch ein Faltenfilter filtriert, und das wasserklare Filtrat zum Titrieren verwendet.

Zusammenfassung.

1. Eine quantitative Eiweißbestimmung nach E s b a c h, die normal erst nach 24 Stunden beendet ist, läßt sich nach B i m s s t e i n z u s a t z ebenso genau in 10 Minuten ausführen.

2. Der Endpunkt einer quantitativen Traubenzuckerbestimmung nach Fehling läßt sich sehr schwer bestimmen. Magnesiumsalze bewirken ein sehr schnelles Absitzen des Kupferoxydulniederschlags. Harne, die weniger als 1% Traubenzucker enthalten, müssen zur Entfernung der Harnkolloide vorher mit Tierblutkohle behandelt werden. [A. 175.]

Nebenprodukte der Kohlenvergasungsindustrie in den Vereinigten Staaten.¹⁾

Von Ing. V. J. BAUMANN, München.

(Eingeg. 12./12. 1916.)

Die amerikanische Zeitschrift: „The Gas Age“ veröffentlichte einen Vortrag, den H. W. Jordan von der Semet-Solvay-Gesellschaft über die Nebenprodukte bei der Kohlenvergasung in den Vereinigten Staaten in einer Versammlung des American Institute of Chemical Engineers in Baltimore gehalten hat. Da er manches Bemerkenswerte über die heutigen durch den Krieg beeinflussten Verhältnisse auf diesem Gebiet zur Kenntnis bringt, sei sein Inhalt im folgenden wiedergegeben.

Einleitend wendet sich Jordan gegen die in Amerika viel verbreitete Ansicht, daß die heimische chemische Industrie völlig außerstande sei, den eigenen Bedarf an synthetischen Kohlenprodukten, pharmazeutischen Artikeln usw. zu decken. Er weist darauf hin, daß die alten angesehenen chemischen Fabriken mit der Errichtung ausgedehnter Neuanlagen und der Inbetriebsetzung alter Werke durchaus bestrebt wären, die vielfach herrschende Ansicht zu widerlegen, daß sie nichts täten, um den amerikanischen Markt mit den dringend erforderlichen Produkten zu versorgen.

Das unter den wichtigeren Produkten eine hervorragende Stellung einnehmende Benzol und seine Homologen gehörten schon lange vor dem Kriege zu den in großen Massen hergestellten und auch nach Europa (seit 1900) ausgeführten Erzeugnissen. Salicylsäure wurde von Zinsser u. Co. in Jersey-City schon seit 1880 hergestellt.

Synthetische Carbonsäure produzierte die Semet-Solvay-Gesellschaft aus Benzol seit 1900 bis zu 2500 Pfund täglich. Diese Carbonsäure diente zur Herstellung von Trinitrophenol, das von der amerikanischen Regierung für die Zwecke der nationalen Verteidigung aufgekauft wurde. Die Vereinigten Staaten besitzen seit 1885 gut eingerichtete Anlagen zur Herstellung von Teerfarben; mit dem Anwachsen der Industrie wurde die Zahl der erzeugten synthetischen Produkte beträchtlich erweitert.

Die Benzol-Product Co. ist ein Beispiel für die Entwicklung der amerikanischen chemischen Industrie. Organisiert von einigen hervorragenden Männern, die lange in der Säure-, Alkali- und Kohlenproduktenindustrie tätig waren, begann sie im Jahre 1900 mit der Herstellung von Anilin und Anilinsalz in Francord Pa. Obschon die Produktion der Gesellschaft an Anilin noch im Jahre 1900 nur einen kleinen Teil des Gesamtbedarfes der Vereinigten Staaten ausmachte, setzten die englischen und deutschen Fabrikanten doch den Preis von 10 oder 11 auf 8 oder 9 c. pro Pfund herab. Die meisten amerikanischen Anilinkonsumenten weigerten sich, dieses amerikanische Produkt zu dem Preise von 9 oder 10 c., zu dem es angeboten war, zu kaufen. Statt dessen offerierten sie lieber den amerikanischen Produzenten.

Die Benzol Product Co. wurde durch einige wenige weitsichtige amerikanische Anilinkonsumenten unterstützt, die erkannten, daß eine dauernde Erhaltung der Anilinindustrie in den Vereinigten Staaten von weit größerem Wert wäre, als der Gewinn bei einem 2 c. das Pfund niedrigeren Preis im Lauf einiger Jahre.

Seit dem Kriege wurde eine neue Anlage in Marcus Hook, Pa., errichtet und im August 1915 in Betrieb genommen. Die endgültige Leistungsfähigkeit soll dem Anilinverbrauch der Vereinigten Staaten vor dem Kriege entsprechen. Ungeachtet der Kriegsverhältnisse und der dadurch vielfach gesteigerten Preise für das Rohmaterial, Benzol, Schwefelsäure und Salpetersäure, verkaufte die Gesellschaft ihr Anilin zu einem um mehr als die Hälfte niedrigeren Preise als der

¹⁾ Wir haben im vorigen Jahrgang (Angew. Chem. 29, III, 211 [1916]) schon ein kurzes Referat über diesen Vortrag gebracht, halten aber in Anbetracht der Bedeutung des Themas die Veröffentlichung des vorliegenden ausführlichen Berichts für wünschenswert. D. Red.

Marktpreis während des Jahres 1915 betrug. Diese durch einige wenige andere Fabriken unterstützte Anilinproduktion hat den amerikanischen Markt in umfassendem Maße versorgt. Das Anilin der Benzol Product Co. wurde vorzugsweise an die Verbraucher verteilt, die direkt oder indirekt die größte Arbeiterzahl hatten. Es ist eine bedeutsame Tatsache, daß 1915 eine Anilinversorgung entsprechend dem früheren Verbrauch zu mäßigen Preisen möglich war.

Die Erzeugung von Benzol ist seit 1910 stetig gestiegen, so daß für alle Zeiten genügend Benzol für die Farbenindustrie vorhanden gewesen wäre, wenn die Industrie durch die Bundesregierung und die Textilindustrie unterstützt worden wäre. Doch beide versagten nicht nur, sondern die Textilindustrie zog sogar mit Vorliebe die englischen und deutschen Erzeugnisse den amerikanischen vor.

1915 nahmen verschiedene Stahlgesellschaften mit Koksöfen zur Gewinnung von Nebenprodukten die Benzolfabrikation auf, so daß eine große Benzolproduktion sicher gestellt ist. Nach Kriegsende wird die Erzeugung dieser Anlagen so gestiegen sein, daß Benzol in ebenso großer Menge verfügbar sein wird, wie Motoröl für Automobile. Eine Gallone dieses Motorbenzols gestattet eine um 15% höhere Meilenleistung als eine Gallone Gasolin.

Unter den infolge des Krieges veränderten Verhältnissen und bei den unerschwinglichen Preisen erweiterten sich viele kleine Anlagen und stellten mit Gewinn verschiedene Produkte aus Kohle her. Nach Kriegsende werden diese Anlagen wieder zusammenbrechen. Einige wenige werden sich behaupten wollen und ihre Kriegsgewinne in hoffnungslosen Versuchen verzehren, das Geschäft weiterhin nutzbringend zu gestalten. Nur die auf einer festen wirtschaftlichen Basis errichteten Werke werden weiter bestehen.

Die Herstellung von Kohlenprodukten ist nicht eine Industrie für sich; sie basiert auf der Herstellung von mineralischen Säuren und Alkalien und ist das Mittel zur Erweiterung des Marktes für Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, für Chlorverbindungen, sowie für Alkalien wie Pottasche und kaustische Soda. Aus diesem Grund kann die dauernde Fabrikation von Kohlenprodukten nur im Zusammenarbeiten mit der amerikanischen Säure- und Alkaliindustrie Bestand haben.

Im Jahre 1915 mit seinen 10—15mal höheren Preisen als sonst war die Herstellung von Kohlenprodukten gewinnbringend. Mit der Wiederkehr normaler Verhältnisse muß aufs peinlichste mit wissenschaftlichen Methoden gearbeitet werden, da Verluste von 1 oder 2% bei der Fabrikation schon den Zusammenbruch herbeiführen können.

Einen Beweis für den traurigen Mangel an wissenschaftlichen Kenntnissen lieferten die mannigfachen Unfälle, die Schadenfeuer und Explosionen in Fabriken dieser Art, deren Ursachen in der fehlerhaften technischen Anlage, in der unerfahrenen Überwachung, in unordentlichem Betrieb und sorglosen Arbeitern zu erblicken sind. Als Beispiel, welche Aufmerksamkeit Einzelheiten gewidmet werden muß, dient die synthetische Herstellung von Carbonsäure. Dieser von reinem Benzol ausgehende chemische Prozeß erfordert fünf chemische Reaktionen und 10—15 chemische Operationen, wenn alle Nebenprodukte gewonnen werden sollen. Bei einem vermeidbaren Verlust von nur 1—2% bei jedem dieser Einzelvorgänge würde die Ausbeute an Carbonsäure so klein sein, daß die ganze Sache einen wirtschaftlichen Mißerfolg bedeuten würde; dabei ist Carbonsäure noch eines der gewöhnlichsten chemischen Produkte. Viele andere erfordern mehr Operationen, bei denen Mangel an technischer Fähigkeit noch größere Verluste mit sich bringt.

Anstreben eines technischen Nutzeffektes von 100% ist nicht das einzige Erfordernis zur Erzielung geschäftlicher Erfolge. Die schwierigen chemischen Prozesse ergeben zahlreiche Nebenprodukte. Einige davon sind Säuren und Alkalien, welche während des Prozesses nachgeführt und ersetzt werden müssen. Andere sind Salze oder Kohlenprodukte, welche gereinigt und verkauft werden können. Viele von ihnen können jedoch in den Vereinigten Staaten nicht abgesetzt werden.

Für jedes dieser Nebenprodukte müssen Märkte geschaffen werden, entweder in den Vereinigten Staaten oder in Südamerika, Asien oder Europa, wenn die solche Produkte herstellende amerikanische Industrie gedeihen und die Anlagekosten sich angemessen verzinsen sollen.

Es genügt nicht, daß amerikanische Konsumenten von dem käuflichen chemischen Produkt die Herstellung in Amerika verlangen. Unsere Industrie muß sich auch über den Weltmarkt ausbreiten, um existenzfähig zu bleiben. Der endgültige Erfolg hängt schließlich von der Schaffung einer amerikanischen Handelsflotte ab.

(Schluß folgt.)