

Beizmittel	Beizdauer Minuten	Temperatur Grad	Beizverlust ccm	Gewogen HgS in 250 ccm (bei Urania in 500 ccm) der gebrauchten Beizlösung	Mittlere ^{7a)} Entgiftung nach einem Beizgang in % der Aufgangskonzentration	1 Ztr. ^{7b)} Weizen nimmt im Mittel auf Gramm Hg	Nachfüllkonzentration für die Kettenbeize %
Germisan (ca. 3 Jahre alt) 0,25 % (Hg = 15,19 %)	30'	19,5—20	116	0,0928 (0,1101)	15,9	9,7	0,56
		20	114	0,0922			
Germisan (ca. 3 Jahre alt) 0,25 % (Hg = 15,19 %)	60'	20,5	126	0,0882 (0,1101)	20,2	11,4	0,61
		20—20,5	122	0,0874			
Urania-Saatbeize 0,25 %	30'	20—20,5	105	0,0730 (0,0839)	12,4	3,1	0,52
		19,5—20	103	0,0740			
Urania-Saatbeize 0,25 %	60'	20—20,5	122	0,0733 (0,0839)	13,4	3,4	0,50
		19,5—20	118	0,0723			
Urania-Saatbeize 0,25 %	5'	20	98	0,0818 (0,0839)	2,3	1,7	0,30
		20	98	0,0820			
Urania-Saatbeize 0,125 %	30'	19,5—20	102	0,0312 (0,0419)	23,9	2,3	0,39
		19,5—20	102	0,0325			
Urania-Saatbeize 0,125 %	60'	20	107	0,0292 (0,0419)	30,8	2,8	0,45
		19,5—20	105	0,0288			

Man sieht, daß schon nach fünf Minuten Tauchzeit ein hoher Prozentsatz von derjenigen Quecksilbermenge aufgenommen ist, welche nach insgesamt 30 Minuten Tauchzeit aufgenommen wird, und zwar:

bei Uspulun 0,25 % rund 83 %,
bei Germisan 0,25 % rund 79 %,
bei Urania-Saatbeize 0,25 % rund 55 %.

Diese Feststellung ist mit Rücksicht auf das Beizen im Apparate wichtig; die im Vergleich zu Uspulun und Germisan geringere Aufnahme bei Urania-Saatbeize erklärt auch die Tatsache, daß vor einigen Jahren beim Beizen von etwa 100 Zentner Weizen mit Urania-Saatbeize 0,25 % im Apparate, obwohl mit der Ausgangslösung nachgefüllt wurde, völlige Brandfreiheit erzielt wurde. Damals war die Frage der Nachdosierung noch wenig geklärt; die Nachdosierung errechnet sich zu 0,30 % so, daß also in der Tat die Beize auch beim Nachfüllen mit 0,25 % iger Lösung sehr lange wirksam bleiben mußte.

Drückt man die nach 30 Minuten Tauchdauer aufgenommene Quecksilbermenge aus in Prozenten derjenigen Quecksilbermenge, welche nach 60 Minuten aufgenommen wird, so ergibt sich für:

Uspulun 0,25 % rund 81 %,
Germisan 0,25 % rund 90 %,
Urania-Saatbeize 0,25 % rund 91 %.

Für die Beurteilung eines Beizmittels ist in erster Linie der Feldversuch maßgebend; kennt man aber die im Feldversuche geprüfte Konzentration eines Beizmittels, die Temperatur und die Beizdauer, und kennt außerdem die bei diesen Bedingungen aufgenommene Quecksilbermenge, so kann man, bei Änderung der Bedingungen, sei es in Temperatur, Beizdauer oder Konzentration, durch die Bestimmung der nunmehr aufgenommenen Quecksilbermenge einen Anhaltspunkt dafür erlangen ob die neue Vorschrift Aussicht hat, wie die alte im Feldversuch sich zu bewähren. Weichen z. B. die aufgenommenen Quecksilbermengen nur um ein geringes voneinander ab, so wird die Wahrscheinlichkeit nicht groß sein, daß die Feldversuche im Ergebnis voneinander abweichen werden.

Nun gibt Vogt ⁸⁾ an, daß verschiedene Beizmittel bei niedriger Temperatur unsicher wirken. Dieser Be-

fund erfordert Nachprüfung, und zwar in erster Linie im Feldversuche. Mit der Feststellung der Unterschiede in der Aufnahme des wirksamen Quecksilbers bei niedriger und höherer Temperatur bin ich zurzeit beschäftigt. Wenn Vogt ⁹⁾ sagte: „Die Wirkung der Saatbeize beruht auf chemisch-physiologischen Vorgängen, deren Geschwindigkeit nach van't Hoff's Regel mit steigender oder sinkender Temperatur zu- oder abnimmt“, so ist dem von vornherein entgegenzuhalten, daß die Adsorption, die neben der Quellung beim Beizen doch das hervorstechendste Moment ist, nicht der van't Hoff'schen Regel folgt; bekanntlich nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab.

Und daß gerade bei Steinbrandsporen die Quellung in dem für das Beizen in Frage kommenden Temperaturintervall sich so stark verändern sollte, daß durch Vergrößerung der Oberfläche ein Mehr von Quecksilber aufgenommen würde, scheint wenig wahrscheinlich.

[A. 128.]

Bakelite in der chemischen Großapparatur.

Von Dr. H. LEBACH, Erkner bei Berlin.

(Eingeg. 3.9. 1925.)

Man kennt seit langem die hohe chemische, thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit der gehärteten Kondensationsprodukte von Phenolen und Formaldehyd, von welchen das von der Bakelite G. m. b. H. unter der geschützten Bezeichnung Bakelite in den Handel gebrachte Produkt der hauptsächlichste Vertreter ist. Schon Kleeb erg, welcher wohl das erste eigentliche Resit, wie ich die gehärteten Kunstharze vom Typ des Bakelites C genannt habe ¹⁾, in Händen hatte, wußte eben wegen seiner Unangreifbarkeit mit dem unerquicklichen Körper nichts anzufangen. Nachdem Luft, Story, Baeckeland und andere die Kunstharzbereitung und -verarbeitung technisch und wirtschaftlich entwickelt hatten, richtete man bald das Augenmerk auch auf die Verwendung der neuen Produkte in der chemischen Industrie. Ihre Eignung hierfür ergab sich aus ihren anfangs erwähnten Eigenschaften. Sie sind im sogenannten C-Zustande, also als Resite, praktisch unlöslich in sämtlichen

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ Z. ang. Ch. 22, 1598 [1909].

bekannten Lösungsmitteln, von denen nur wenige, unter denen die Phenole, Azeton und Pyridin an erster Stelle stehen, überhaupt eine Einwirkung auszuüben vermögen. Wenn man von oxydierenden Säuren absieht — in erster Linie von Salpetersäure, Chromsäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure — so greift kaum eine anorganische oder organische Säure die Resite an. Vor allem sind sie absolut widerstandsfähig gegen den Schrecken jedes Betriebschemikers, die salzsäuren Lösungen. Auch Chlor und selbst Flußsäure wirken nicht ein, wogegen sie von Brom und Jod und allen alkalisch reagierenden Substanzen angegriffen werden. Im Gegensatz zu vielen an sich chemikalienbeständigen, aber infolge ihrer Schmelzbarkeit nur bei niedrigen Temperaturen verwendbaren Stoffen, wie Teer, Asphalt, Schwefel und dergleichen sind die Resite unschmelzbar. Je nach der Art ihrer Herstellung erweichen sie bei höheren Temperaturen in geringem Maße und werden oberhalb 300° allmählich unter Verkohlung zerstört. Auch in bezug auf ihre mechanische Festigkeit zeigen die Resite, besonders bei Verwendung geeigneter Zusatzstoffe sehr gute Eigenschaften. Gehärtete Mischungen aus Bakelite und Asbest haben die gleiche Festigkeit wie Gußeisen, ohne indessen eine ebenso hohe Sprödigkeit zu besitzen.

Während sich aber die Kunsthärze in der Elektrotechnik mit überraschendem Erfolg eingeführt haben, — der Jahresverbrauch für diesen Zweck dürfte in Europa und Amerika zusammen zurzeit 4000 Tonnen noch überschreiten — ist man in der chemischen Industrie, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur zögernd an die Verwendung des Materials herangetreten. Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Die Elektrotechnik stellt aus den Kunsthärzen besonders hochwertige Fertigprodukte her, die sie teils als solche verkauft, teils in ihre Serienfabrikmate einbaut. In der chemischen Industrie konnten die Kunsthärze nur apparaturtechnische Hilfsmittel sein, ebenso wie bisher ein Schutzlack, eine homogene Verbleitung, eine Gummiauskleidung oder dergleichen. Nun lag die Sache aber so, daß die chemische Industrie im allgemeinen ebensowenig Lust hatte, ihre Apparaturen selbst zu „bakteritieren“, wie sie die homogene Verbleitung oder die Kautschukauskleidung selbst vornahm — um so mehr, als die Bakelitierung, die homogene Auskleidung mit Bakelite, von den allereinfachsten Fällen abgesehen, ebenso verwickelt ist, wie die erwähnten anderen Auskleidungsverfahren.

Die Verwendung der Kunsthärze in der chemischen Industrie konnte also nur dadurch ermöglicht werden, daß die Apparaturtechnik sich der Sache annahm und den Fabriken die fertig mit Resit ausgekleideten oder — worauf ich später näher eingehen werde — konstruktiv aus diesem Material hergestellten Apparaturen lieferte. Es hat lange gedauert, bis dieser Weg beschritten wurde. Als erste und einfachste Aufgabe bot sich die Schutzlackierung der in der Kunstseide-Industrie zu vielen Tausenden verwendeten Aluminium-Spinwalzen dar. Diese Walzen, welche in der Regel aus Aluminiumrohr von 1 mm Stärke, 130 mm Länge und 70 mm Durchmesser bestehen, wurden von den meist sauren Fällbädern für die Celluloselösung angegriffen. Hierdurch wurde die Oberfläche rauh, was ein Abreißen des noch weichen Kunstfadens zur Folge hatte. Eine einfache Lackierung mit Bakelite mit darauf folgender Härtung hatte den doppelten Erfolg, eine spiegelglatte Oberfläche zu bilden und gleichzeitig das Aluminium vor Korrosion zu schützen.

Ein derartiges Lackierungsverfahren hat aber nur dann Wert, wenn die geschützten Gegenstände keinen besonderen mechanischen Einwirkungen ausgesetzt sind;

denn die dünne, glasharte Bakelite-Haut ist leicht verletzbar, und etwaige noch so feine Risse machen den Schutz unwirksam.

Wo also neben dem chemischen Schutz auch eine gewisse mechanische Festigkeit gefordert werden muß — und das ist bei allen in der chemischen Industrie verwendeten Apparaturen selbstverständlich der Fall —, muß nicht nur eine dickere Schutzschicht aufgebracht werden, sondern vor allem eine solche, welche durch eine größere Elastizität sowohl in thermischer als auch in mechanischer Beziehung bei allen an den mit ihr behandelten Apparat gestellten Anforderungen „mitgeht“. Das glasartige reine Bakelite ist hierzu bereits in Schichten von wenigen Zehntel Millimeter nicht mehr in der Lage. Es muß daher ebenso wie bei der Herstellung elektrotechnischer Artikel zu Zusatzstoffen gegriffen werden, welche also nicht etwa nur den Zweck der Verbilligung verfolgen. Aus leicht verständlichen Gründen kommen in erster Linie Faserstoffe in Betracht, wegen der erforderlichen Chemikalienbeständigkeit vor allem hoch säurebeständige Asbestsorten.

Bereits 1911 wurden in Amerika die bei der Kochsalz-Elektrolyse anfallenden Chlorlaugen durch mit Bakelite-Asbest-Sandkompositionen ausgekleidete Rohre abgeleitet und diese Rohre hielten trotz der primitiven Art der Herstellung vielmals länger als die vorher notgedrungenen verwendeten Eisen- oder Tonrohre.

Auch in Deutschland sind bereits vor dem Kriege vereinzelt Salzsäuretürme mit einer nachträglich gehärteten Paste aus Bakelite und Asbest ausgekleidet worden und haben sich gut bewährt. Aber aus den früher angeführten Gründen hat das Verfahren keine große Verbreitung gefunden, da die sachgemäße Selbstausführung für die chemische Industrie zu kompliziert war.

Die Kriegszeit mit ihrer Knappheit an allen Rohstoffen stellte die deutsche Industrie unter vielen anderen vor die Aufgabe der Spritherstellung aus Sulfitablauge; die Lösung dieser Aufgabe war vor allem eine Apparaturfrage. Kupfer war nicht verfügbar, Eisen wurde zu stark angegriffen. Diese Schwierigkeiten versuchte C. ten Doornkaat-Koolman durch Auskleidung der in Frage kommenden Apparaturen mit Bakelite zu lösen. Er arbeitete Verfahren und Hilfsapparate aus, welche es ermöglichen sollten, einen stets gleichmäßig festhaftenden, blasenfreien Überzug zu erzielen, was nach den bisherigen Arbeitsvorschriften nicht immer gelungen war. Eine Reihe von Apparaten für die Spritzgewinnung wurde nach dem Doornkaatschen Verfahren ausgekleidet, und diese sollen sich bewährt haben. Schon Doornkaat erkannte klar den Übelstand, welcher das Festhalten des Überzuges auf der Unterlage beeinträchtigte. Es war dies die Entwicklung von Dämpfen bei dem Härtungsvorgange — Wasser, Phenol, Lösungsmittel und dergleichen — unter oder im Innern der Auskleidungsschicht, wodurch mitunter große Blasen und Aufreibungen verursacht und die Bindung der Masse sowohl mit der Unterlage als auch in sich zerstört wurde. Doornkaat suchte dem Übelstande durch Verwendung einer besonderen Klebschicht sowie durch die bekannten Mittel der äußerst vorsichtigen Temperatursteigerung oder des Erhitzens unter Druck beizukommen. Dieses Verfahren erscheint aber weder als absolut zuverlässig, noch ist es — insbesondere die Druckerhitzung — in allen Fällen durchführbar. Joh. C. Wirth packte dann das Übel bei der Wurzel, indem er zunächst einen porösen, dampfdurchlässigen Überzug, vorzugsweise reines, nicht imprägniertes Asbestgewebe mit Hilfe des Kondensationsproduktes auf der auszukleidenden Oberfläche festklebte und die Klebschicht härtete, d. h. in den Resitzustand über-

führte. Die sich bildenden Dämpfe können hierbei unbehindert durch die unverschlossenen Poren des Gewebes entweichen und eine Auftreibung und Loslösung der Gewebeschicht von der Metallunterlage ist nicht mehr zu befürchten. Die auf diese Weise homogen aufgeklebte Gewebeschicht wird dann mit Kunstharz imprägniert und gehärtet. Findet die Imprägnierung mit Hilfe von Vakuum und Druck statt, so können Auskleidungen von beträchtlicher Stärke erzielt werden. Eine interessante und besonders wertvolle Ausbildung hat dieses Verfahren durch von H a i m b e r g e r und W i r t h für die Auskleidung enger Rohre (Lumen von 1, 2, 3 Zoll usw.) gefunden. Mit Hilfe einer sinnreichen Vorrichtung, welche im Prinzip aus zwei zusammenwirkenden Schnecken besteht, wird eine nicht imprägnierte Asbestschicht gegen die mit Kunstharzlösung bestrichene Innenwandung des Rohres gepreßt, so daß ein gleichmäßig dicker Überzug von beliebiger Stärke entsteht. Nachdem durch Härtung der Kunstharzschicht der Asbest mit der Metallwandung des Rohres fest verbunden ist, wird unter Vakuum und Druck die Asbestschicht mit flüssigem Kunstharz durchimprägniert und nun wiederum gehärtet. Derartige Rohre, welche in beliebigen Längen unter Verwendung von ebenfalls bakelitegeschützten Flanschen, Muffen, Krümmern und T-Stücken zusammengesetzt werden können, sind natürlich ein ideales Mittel zum Fortleiten von Säuren und sauren Lösungen, vor allem, da sie im Gegensatz zu Steinzeugrohren selbst gegen schroffen Temperaturwechsel unempfindlich sind.

Vor wenigen Wochen ist, wie der Vollständigkeit halber erwähnt sein möge, den H ö c h s t e r F a r b - w e r k e n ein Patent auf ein Auskleidungsverfahren mit Kunstharz erteilt worden, bei welchem die leichte Entferbarkeit der bei der Härtung auftretenden Dämpfe dadurch ermöglicht wird, daß man mit Kunstharz bestrichene, sehr weitmaschige Gewebe, wie Baumwollgaze, gewissermaßen tapetenartig auf die zu schützenden Apparate aufklebt oder sie umwickelt. Nach den Angaben der Patentschrift ist dieses Verfahren vorzugsweise jedoch nur auf konvexen Flächen zufriedenstellend durchführbar, während bei konkaven Flächen häufig leichte Loslösung erfolgen kann.

Inzwischen sind aber die geschilderten Auskleidungsverfahren für viele Zwecke dadurch überholt worden, daß es gelungen ist, die Resite auch rein konstruktiv zu verwenden, d. h. also Apparaturen mannigfacher Art und von ansehnlicher Größe aus Bakelite und Zusatzstoffen unter vollständigem oder überwiegendem Verzicht auf Metallverwendung aufzubauen. Für die Herstellung massiver Gegenstände aus Kunstharzen und Füllstoffen war bisher nur das Preßverfahren in Anwendung. Auf diesem Gebiete waren aber die Möglichkeiten durch die Größe der verfügbaren Pressen und noch mehr durch die Unhandlichkeit und Kostspieligkeit der erforderlichen geschlossenen Stahlformen sehr beschränkt. Auch für das an sich denkbare Gießverfahren hätte es genau gearbeiteter, dichtschließender Formen bedurft; selbst dann aber käme das Verfahren wegen des hohen Preises der an Kunstharz besonders reichen gießfähigen Kompositionen und infolge vieler anderer technischer Schwierigkeiten nicht in Frage. Man hat sich nun so geholfen, daß Gemische von Kunstharz und Füllstoffen verwendet wurden, welche weder so schwer formbar waren, daß sie hohen Preßdrücken bedurften, noch so leichtflüssig, daß gut schließende Gießformen erforderlich wären. Diese besonders zusammengesetzten Gemische nehmen mit Leichtigkeit jede gewünschte Form an, schmiegen sich an jede beliebige Unterlage und behalten, was von größter Be-

deutung ist, auch bei der zur Überführung in den Resit-Zustand erforderlichen Erhitzung die ihnen gegebene Form bis auf eine selbstverständliche Kontraktion genau bei. In den gehärteten Endprodukten findet man alle anfangs geschilderten guten Eigenschaften der Resite — chemische und thermische Unempfindlichkeit und hohe mechanische Festigkeit wieder, und so war mit der neuen Arbeitsweise, über die W i r t h vor wenigen Wochen in der Chemikerzeitung berichtet hat²⁾, die Grundlage zur konstruktiven Verwertung der Kunstharze gefunden. Natürlich war auch hier, wie in allen solchen Fällen, noch ein langer, mit technischen Dornen reich gespickter Weg zurückzulegen. Der erste, nur 100 Liter fassende Bottich aus dem als „HAVEG“³⁾ bereits bekannt gewordenen neuen Bakelite-Produkt war noch aus fünf Teilen mühselig zusammengekittet, während heute bereits Bottiche von 3 cbm und mehr Inhalt herstellbar sind, deren vollkommen nahtlose Zarge ebenfalls fugenlos mit dem Boden verbunden ist, die also vollständig aus einem Stück bestehen.

Ich habe zu Beginn bereits angedeutet, worin die besonderen Vorteile von Bakelite-Apparaturen bestehen. In allererster Linie ist hier die Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure und salzaure Lösungen zu nennen, die zwar auch Apparaturen aus Steinzeug besitzen; vor diesen haben die Bakelite-Apparate die Unempfindlichkeit selbst gegen schroffen Temperaturwechsel und die hohe mechanische Festigkeit voraus. Ganz einzigartig sind auch die aus Bakelite-Kompositionen in beliebiger Größe herstellbaren Gefäße und Apparate für Flußsäure. Hier haben sich bereits Bottiche, Eindampfschalen, Transportflaschen und Trichter aus „HAVEG“ im Betriebe überraschend gut bewährt. Wirtschaftliche Vorteile bietet die Verwendung von „HAVEG“ auch bei vielen anderen Reaktionen und Chemikalien, ganz besonders in solchen Fällen, wo plötzliche Temperaturänderungen, sei es infolge chemischer Reaktionen, sei es aus anderen Gründen, z. B. beim Einfüllen heißer Lösungen in Kristallisierungsgefäß — unvermeidlich sind.

Ich darf vielleicht an dieser Stelle noch etwas näher auf die wirtschaftlichen Gesichtspunkte eingehen, welche für die Verwendung von Bakeliteapparaturen trotz ihres, wie nicht zu bestreiten ist, verhältnismäßig hohen Preises sprechen. Daß viele Reaktionen, welche mit anderen Säuren nur umständlich durchzuführen sind oder unbefriedigende Ausbeuten ergeben, während sie mit Salzsäure viel glatter verlaufen, wegen Mangels einer genügend widerstandsfähigen Apparatur bisher trotzdem unter Ausschluß von Salzsäure durchgeführt wurden, hat W i r t h bereits in seinem vorhin erwähnten Aufsatze ausgeführt: Auf den gleichen Punkt wurde kürzlich in einem Festartikel der Chemisch-technischen Rundschau zum sechzigjährigen Bestehen der B a d i s c h e n A n i l i n u n d S o d a - F a b r i k hingewiesen⁴⁾. W i r t h hat auch die Vorteile der Verwendung einer „HAVEG“-Apparatur im Falle der Herstellung von Anilinsalz geschildert, bei welcher bisher große Unannehmlichkeiten durch das Springen der verwendeten Steinzeuggefäß auftraten. Ich möchte noch hinzufügen, daß hier als weiterer Vorteil der „HAVEG“-Gefäße ihr großer Fassungsraum zu betrachten ist, denn es ist selbstverständlich rationeller, ein bestimmtes Quantum in einem einzigen Gefäß auf einmal herzustellen als in Portionen in einer Anzahl kleinerer Töpfe, wie dies bisher teils aus Sicherheitsgründen, teils

²⁾ Ch.-Ztg. 49, 653 [1925].

³⁾ Säureschutz G. m. b. H., Berlin W 35.

⁴⁾ Ch. Techn. Rundschau 15, 282 [1925].

wegen der Schwierigkeit, entsprechend große Gefäße aus anderen geeigneten Materialien zu erhalten, erforderlich war.

Was hier über Gefäße gesagt wurde, gilt natürlich auch für viele andere Hilfsgeräte der chemischen Industrie. So sind Filterplatten aus „HAVEG“-Bakelite-Material zwar etwa dreimal so teuer als die bisher zum Filtrieren saurer Lösungen in erster Linie verwendeten Holzplatten, aber ihre Lebensdauer, und zwar besonders wieder bei Verarbeitung salzsaurer Filtriergutes, ist so gut wie unbegrenzt. Dadurch stellen sie sich also im Gebrauch um das Vielfache billiger, als die auch sonst wohl in keinem Betriebe sehr beliebten Holzplatten.

Ein weiterer Vorteil der Bakelite-Apparatur, und zwar sowohl der massiven, als auch der ausgekleideten, ist ihre Reparaturfähigkeit. Eine Beschädigung in der Bottichwand, eine abgesprungene Stelle in der Auskleidung lassen sich fast immer durch Auftragen einer Bakelite-Schicht und Einbrennen wieder ausbessern. Auch dies ist ein Vorzug, der den höheren Anschaffungspreis mehr als ausgleicht.

Es hat, wie ich bereits bemerkte, langer Zeit bedürft, ehe die Nutzarmachung der vorzüglichen Eigenschaften der Resite für die Zwecke der chemischen Industrie systematisch in Angriff genommen wurde. Trotzdem hat sich in der kurzen Zeit seit Bekanntwerden der neuen Auskleidungs- und Konstruktionsverfahren ein Interesse fast aller Einzelzweige unserer Industrie gezeigt, welches beweist, daß Bakelite als Auskleidungs- und Konstruktionsmaterial eine in der chemischen Technik längst gefühlte Lücke ausfüllt.

[A. 158.]

Eine einfache Mikromethode zur Zucker-, im besonderen Blutzuckerbestimmung.

Mitteilung aus dem Laboratorium für physiologische Chemie und Ernährungsforschung an Dr. Lahmanns Sanatorium, Dresden-Weißer Hirsch.

von ERNST KOMM.

(Eingeg. 4. 9. 1925.)

In den letzten Jahren haben die Mikromethoden in der quantitativen Analyse an Bedeutung viel gewonnen. Besonders bei klinischen Zwecken und in der biologischen Forschung zum Tierexperiment sind sie heute unentbehrlich. Neben anderen sind Mikromethoden zur Bestimmung des Blutzuckers von größter Bedeutung. Ist es doch bei Diabetikern und in anderen Fällen oft notwendig, nicht nur eine Bestimmung des Blutzuckers, sondern in kurzen Zeitabständen ganze Reihen von Bestimmungen durchzuführen, um z. B. den Einfluß der Therapie zu kontrollieren. Wenn man zu diesen Untersuchungen nun nur Makromethoden zur Verfügung hätte, die jedesmal mehrere Kubikzentimeter Blut zur Durchführung beanspruchen, so würde der Blutverlust für die Patienten ein sehr großer — wenn nicht gar unerträglicher werden, ganz abgesehen von Versuchen an kleinen Tieren, die dann nicht durchführbar sind. Keinen Schaden in dieser Richtung dagegen verursachen Mikromethoden, da sie nur Bruchteile eines Kubikzentimeters oder Tropfen Blutes zur Durchführung benötigen. Auch die Entnahme des Blutes gestaltet sich einfacher und für den Patienten angenehmer. Man braucht nicht das Blut z. B. beim Menschen aus der Armvene zu entnehmen, sondern es genügt ein kleiner Einstich, am besten in die Fingerkuppe.

Zur Mikroblutzuckerbestimmung sind in den letzten Jahren einige Methoden ausgearbeitet worden. Im besonderen ist die von J. Bang¹⁾ zu nennen. In der aller-

letzten Zeit erfreut sich die Methode von Hagedorn und Jensen²⁾ häufiger Anwendung, zum Teil in ihrer Modifikation nach Dresel und Rothmann³⁾. Jedoch erfordert die Durchführung dieser Methoden — abgesehen von ihrer beschwerlichen Technik — verhältnismäßig viel Zeit. So war es geboten, eine einfache, leichter übersichtliche Methode zur Blutzuckerbestimmung auszuarbeiten, die kürzere Zeit zur Ausführung beansprucht. Ich glaube nun, daß dieser Forderung ein wenig mehr die nachfolgende Methode gerecht wird, die ich vor einigen Monaten ausarbeitete.

Das Prinzip dieser Mikromethode besteht in Anlehnung an die gebräuchlichsten Reduktionsmethoden zur Zuckerbestimmung in der Reduktion des Kupferoxyds durch den Zucker zu Kupferoxydul. Durch Zentrifugieren wird das bei der Reduktion abgeschiedene Kupferoxydul gesammelt, in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak in die Kupferoxydammoniaksalzverbindung übergeführt. In Form dieser bekanntlich intensiv blau gefärbten Verbindung wird die Menge des Kupfers durch Vergleiche im Colorimeter bestimmt.

Das Hauptanwendungsgebiet der Methode wird wohl stets die Mikrobestimmung des Blutzuckers sein, und ich will daher in Kürze eine Beschreibung des Herganges für diesen Fall nachfolgend geben.

Beschreibung der Methode.

1. Vorbereitung zur Colorimetrie.

Mit einer kleinen genau graduierten Pipette werden 0,4 ccm Blut der Anstichwunde entnommen. Zur Entnahme des Blutes eignet sich am besten die Fingerkuppe. In die Spitze der Pipette legte ich stets ein Kristallchen Natriumoxalat, um ein unerwünscht-schnelles Gerinnen des Blutes zu verhindern. Das Blut ließ ich dann in ein bereitgestelltes Zentrifugengläschen einfließen und füllte mit der gleichen Pipette soviel destilliertes Wasser hinzu, daß das Gesamtflüssigkeitsvolumen 2 ccm betrug. Die Enteiweißung geschieht am besten nach der Methode von Folin mit Natriumwolframat-Schweifelsäure. Zu dem verdünnten Blut werden zunächst 1 ccm 10 %iger Natriumwolframatlösung, dann 1 ccm $\frac{2}{3}$ n-Schweifelsäure hinzugesetzt und zur guten, vollständigen Ausflockung des Eiweißes ein wenig Luft mittels der Pipette durchgeblasen. Das Gemisch wird nun scharf zentrifugiert. Von der klaren Flüssigkeit über dem Eiweißbodensatz pipettierte ich dann 2 ccm in ein weiteres sauberes Zentrifugengläschen und setzte je $\frac{1}{2}$ ccm Fehlingscher Lösung I und Fehlingscher Lösung II hinzu. Zur Reduktion wird nun $\frac{1}{2}$ Minute lang die Mischung über einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Erkalten wird das Gemisch scharf zentrifugiert. Das abgeschiedene Kupferoxydul sitzt als kompakter Niederschlag am Boden des Gefäßes und die überstehende blaue Lösung kann bequem abgegossen werden. Zur Entfernung der Reste löslicher Kupferverbindungen nimmt man am besten ein bis zweimal den Kupferoxydulbodensatz mit etwa 5 ccm destilliertem Wassers auf und zentrifugiert. Das rückständige reine Kupferoxydul wird nun in 0,3 ccm 0,5 %iger Salpetersäure durch Schütteln gelöst. Zu der Lösung werden 0,6 ccm konzentrierter wässriger Ammoniaklösung (25 %ig) und soviel destilliertes Wasser hinzugefügt, daß das Gesamtvolume der Flüssigkeit 2 ccm beträgt. Diese so bereitete Lösung benutzte ich zur colorimetrischen Bestimmung der Menge des Kupfers und berechnete daraus den Zuckergehalt.

2. Die colorimetrische Bestimmung und Berechnung.

Die colorimetrische Messung geschieht am vorteilhaftesten in dem von Autenrieth und Königsberger konstruierten kleinen Colorimeter. Als Vergleichsstandard bereitete ich eine Kupferlösung derart, daß ich 195 mg reinstes Kupfersulfat (+ 5 aq) in einem 100 ccm Maßkolben in 70 ccm destilliertem Wasser auflöste und dann mit konzentrierter, wässriger

¹⁾ J. Bang, Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. Wiesbaden 1916.

²⁾ Biochem. Ztschr. 135, 46 [1923]; 137, 92 [1923].

³⁾ Biochem. Ztschr. 146, 538 [1924]; 157, 172 [1925].