

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].

Ammoniaklösung (25 %ig) bis zur Marke auffüllte. Diese Lösung wird dann in den Keil des Autenrieth'schen Colorimeters gefüllt. Bei luftdichtem Abschluß des Keils hält sich die Standardlösung sehr gut und lange Zeit.

In 2 ccm dieser Standardlösung sind 1,0 mg Kupfer enthalten und dieses entspricht nach meinen Ermittlungen 0,69 mg Traubenzucker. Der Nullstand des Colorimeterkeils entspricht mithin einer Zuckerkonzentration von 0,69 mg. Die Colorimeterskala ist in 100 Teile eingeteilt; es entspricht also jeder Skalenteilstrich des Colorimeters ein Hundertstel der genannten Zuckerkonzentration (0,0069 mg Zucker) weniger. Die Konzentration der Keilflüssigkeit als Standard ist so gewählt, daß unter den beschriebenen Bedingungen die Bestimmung des Zuckers über einen Bereich von etwa 20—345 mg % möglich ist. Diese Grenzen entsprechen dem Zuckergehalt des menschlichen Blutes, welcher normal bekanntlich zwischen 60 bis 110 mg % und anormal zwischen 120—300 mg % schwankt. Für andere Zuckerbestimmungen kann man sich natürlich durch Änderung der Kupferkonzentration der Standardlösung die jeweils nötige Bereichsweite schaffen.

Von dem Umweg über die Berechnung der Kupfermenge und aus dieser — mit Hilfe einer Korrektionstabelle — der Zuckermenge sah ich ab, da die sich aus der direkten Berechnung des Zuckers ergebenden Fehler bei den vorliegenden Versuchen sehr gering sind. Bei der Berechnung selber nun hat man also nur die abgelesenen Colorimeterskalenteilstriche mit 0,0069 zu multiplizieren und die erhaltene Summe von 0,69 mg — der dem Nullpunkt des Standardkeils entsprechenden Zuckerkonzentration — abzuziehen. Der Rest gibt die Menge des gefundenen Blutzuckers in mg an. Die Ermittlung des Prozentgehaltes geschieht dann weiter in der üblichen Weise.

Prüfung der Methode.

Es sind von vielen Seiten Einwände — im besonderen von Pflüger⁴⁾ — gegen das Arbeiten mit Reduktionsmethoden bei geringen Zuckermengen erhoben worden. Ich habe mir daher die Prüfung der Methode auf Genauigkeit der Werte besonders angelegen sein lassen. Durch Bestimmungen des Zuckers in Traubenzuckerlösungen bekannten Gehaltes erhielt ich die nachfolgenden Werte. Die Bestimmung erfolgte in allen Versuchen mit 0,2 ccm oder 0,4 ccm der Lösung in der beschriebenen Weise — nur fiel natürlich die Enteiweißung fort.

1. Traubenzuckerlösung von 25 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,4 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteile	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	86	0,10	25
b	85	0,10	25

2. Traubenzuckerlösung von 45 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,4 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	74	0,18	45
b	74	0,18	45
c	75	0,17	42,5

3. Traubenzuckerlösung von 80,4 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,4 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteile	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	52	0,331	82,8
b	53	0,324	81,0
c	53	0,324	81,0

4. Traubenzuckerlösung von 90 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	74	0,510	90
b	73	0,504	93
c	74	0,510	90

5. Traubenzuckerlösung von 100 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm der Lösung.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	71	0,49	100
b	71	0,49	100
c	71	0,49	100
d	70,5	0,49	100

6. Traubenzuckerlösung von 100,2 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,4 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	41	0,407	101
b	41	0,407	101
c	40	0,414	103

7. Traubenzuckerlösung von 130 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteile	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	63	0,43	130
b	64	0,439	128

8. Traubenzuckerlösung von 160 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	54	0,37	160
b	54	0,37	160
c	54	0,37	160
d	55	0,379	158

9. Traubenzuckerlösung von 210 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm.

Versuch	abgelesene Skalenteile	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	41	0,28	205
b	40	0,276	202

10. Traubenzuckerlösung von 310 mg %. Angewandt zur Bestimmung je 0,2 ccm der Lösung.

Versuch	abgelesene Skalenteilstriche	mg Zucker	Zuckergehalt mg %
a	7	0,64	320
b	6	0,63	315
c	7	0,64	320

Es ist aus den angeführten Bestimmungen zu entnehmen, daß die Fehlermöglichkeiten sehr gering sind. Die Fehlergrenze überschreitet bei diesen Versuchen im allgemeinen nicht 3—4 %.

Zur weiteren Prüfung wurden Vergleichsbestimmungen mit anderen Methoden durchgeführt. Ich bestimmte gleichzeitig den Blutzucker mit der beschriebenen Methode

⁴⁾ E. Pflüger, Pflügers Archiv 69, 399 [1888].

und der Makromethode J. Bangs⁵⁾ und erhielt die folgenden Werte:

Makromethode nach Bang mg %	Mikromethode (colorimetris.) mg %
140	142
115	108
130	125
150	148
75	73

Aus diesen Werten ist eine gute Übereinstimmung zu ersehen. Die vorhin erwähnten Einwände scheinen also für diesen Fall nicht zu Recht zu bestehen. Nach Abschluß meiner methodischen Untersuchungen wurde mir eine vor kurzem erschienene Arbeit L. Lorber⁶⁾ bekannt, die sich mit einer Zuckerbestimmungsmethode befaßt, welche auf dem gleichen Prinzip wie die von mir beschriebene aufgebaut ist. Der Autor erhält bei richtiger⁷⁾ Berechnung ebenfalls gute Resultate bei Vergleichen mit der Methode von Bang.

Es sind ferner viele Einwände gegen die Colorimetrie als Bestimmungsmethode erhoben worden. Ohne die tatsächlich vorhandenen — zu Fehlern möglicherweise führenden — Schwierigkeiten (z. B. beim Einstellen und Ablesen des Colorimeters) zu übersehen, möchte ich doch demgegenüber feststellen, daß man bei genauestem Arbeiten weitgehend fehlerfreie Bestimmungen mit der vorliegenden Methode durchführen kann. Bei jedem Vergleich im Colorimeter mache ich mindestens fünf Ablesungen und lege erst dann das Mittel aus diesen Werten den Berechnungen zugrunde.

Die Methode verwenden wir seit einigen Monaten zur Blutzuckerbestimmung in Lalimanns Sanatorium Weißer Hirsch unter häufiger Kontrolle mit anderen Bestimmungsmethoden (Bang). Die Resultate waren durchaus brauchbare — ein weiteres Zeichen dafür, daß die beschriebene Methodik den Anforderungen an eine Blutzuckerbestimmungsmethode im bezug auf Genauigkeit der Werte vollkommen gerecht wird.

Auch an dieser Stelle spreche ich Fräulein H. Wolff für die Mitarbeit an den vorliegenden Versuchen meine besten Dank aus.

[A. 151.]

Ein merkwürdiges Auftreten von Phosphorwasserstoff.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungslaboratorium
Prof. Dr. Haupt, Bautzen.

von Dr. W. STEFFENS.
(Eingeg. 26.8. 1925.)

In einem alten Hause am „Fleischmarkt“ in Bautzen wurde bei Renovierungsarbeiten eine Mauerstelle entdeckt, deren Verputz sich gelockert hatte und die sich beim Befühlen als merklich wärmer erwies als die übrigen Stellen der Wand. Nach Abschlagen des gelockerten Verputzes wurde das zeitweilige Entstehen kleiner Flämmchen auf dem Mörtel beobachtet und deshalb eine Probe desselben sofort in der hiesigen chemischen Untersuchungsanstalt zur Untersuchung eingeliefert.

5) a. a. O.

6) L. Lorber, Biochem. Ztschr. 158, 205 [1925].

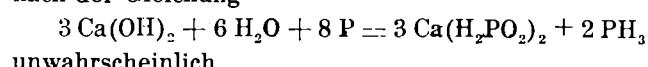
7) Lorber gibt als 0,5 mg Kupfer entsprechend 0,25 mg Dextrose an. Nach meinen Ermittlungen entsprechen jedoch etwa 0,35 mg Traubenzucker jener Menge Kupfer. Es erklären sich vielleicht die zum Teil erheblich niedrigeren Werte, die Lorber bei seinen Bestimmungen im Vergleich zu der Bangschen Methode erhält, durch den Aufbau seiner Bemerkungen auf der irriegen Zahl.

Die Untersuchung ergab, daß an einigen Stellen des Mörtels beim Betupfen mit Wasser Phosphorwasserstoff entstand, auf dessen Bildung das Entstehen der winzigen Feuererscheinung zurückzuführen war. Schon sehr bald hörte allerdings die Entstehung von Phosphorwasserstoff auf, auch waren es nur wenige kleine Stellen, an denen eine Entwicklung stattfand, so daß es sich um die Bildung nur sehr geringer Mengen Phosphorwasserstoff handelte.

War auch die Tatsache des Auftretens von Phosphorwasserstoff erwiesen, so schien uns weiter ein Nachforschen nach der Entstehungsursache dieser Verbindung von Bedeutung, und zwar schon aus dem Grunde, um Anhaltspunkte zu gewinnen, ob mit der Bildung größerer Mengen Phosphorwasserstoff zu rechnen war. Da es nicht ohne weiteres klar war, wie diese Verbindung aus dem Mauerwerk entstanden sein konnte, wurde die betreffende Stelle besichtigt.

Es handelte sich um eine Innenwand eines alten Hauses; Ausbesserungsarbeiten jüngeren Datums waren an der Wand nicht vorgenommen. An der fraglichen Stelle, die etwa 20 cm im Durchmesser groß war, war der Verputz abgeschlagen. Gerade dort hatte sich der Steckkontakt einer elektrischen Lichtleitung befunden, die erst einige Monate vorher gelegt war. Auffällig war die sehr feuchte Luft in dem Raum. Die Rohrleitung, in welcher der Leitungsdraht gelegen hatte, war stellenweise durchgerostet, so auch der Teil des Rohres, welcher an der schadhaften Stelle der Wand gelegen hatte.

Da mit der Anwesenheit von molekularem Phosphor sowie auch mit der Entstehung desselben in der Wand wohl nicht gerechnet werden kann, so kann die Bildung von Phosphorwasserstoff wohl nicht auf die Einwirkung von Phosphor auf Calciumhydroxyd zurückgeführt werden. Das Vorhandensein von Calciumhydroxyd ließe sich ja erklären durch die Annahme, daß die äußeren Schichten des Mörtels so schnell verhärtet sind, daß eine Einwirkung von Kohlensäure auf die inneren Teile des Mörtels nicht mehr vor sich ging, wie dies auch wohl bisweilen beobachtet wurde. Es könnte auch in dem eingelieferten Material Calciumhydroxyd nachgewiesen werden, aber doch ist uns die Entstehung von Phosphorwasserstoff etwa nach der Gleichung



Auf Grund der Tatsache, daß in dem Mörtel gerade an den Stellen, wo Selbstentzündung auf Zugabe eines Tropfen Wassers eintrat, mit der Lupe kleine, zum Teil verkohlte Holzteilchen wahrnehmbar waren, glauben wir folgenden Entstehungsvorgang annehmen zu dürfen. Unter Einwirkung des elektrischen Stromes, vielleicht durch Entstehung von Kurzschluß, hat sich aus vorhandenem Calciumphosphat und Kohle Phosphorcalcium gebildet, so daß es nur noch der Feuchtigkeit bedurfte, um daran den selbstentzündlichen flüssigen Phosphorwasserstoff entstehen zu lassen.

[A. 156.]

Wie benutzt man Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie?

Von FRIEDRICH RICHTER.
Redakteur des Beilstein-Ergänzungswerkes.
(Eingeg. 10/10. 1925.)

Vor kurzem ist von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie der achte Band erschienen, der die Oxy-oxo-Verbindungen der isocyclischen Reihe enthält. Da das ganze Werk voraussichtlich etwa 18 Bände umfassen wird, liegt nun bald die Hälfte des gesamten bis