

22209.

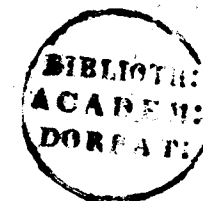
**Beiträge zu der Frage**

über die Glycosurie

der

**Schwangeren, Wöchnerinnen und Säugenden**

von



***Nicolai Ivanoff.***

**Beiträge zu der Frage**  
über die Glycosurie  
der  
**Schwangeren, Wöchnerinnen und Säugenden.**

---

**Inaugural - Dissertation,**  
welche  
mit Bewilligung der Hochverordneten Medicinischen Facultät  
der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur Erlangung

des

**Doctorgrades**

öffentlich vertheidigen wird

***Nicolai Iwanoff.***

„Tam facile aliorum subvertere opiniones — ac tam  
difficile est, his ipsis meliorem substituere!“

**Dorpat 1861.**

Gedruckt bei Heinrich Laakmann.

Seinem hochverehrten Lehrer

*D. med. J. von Holst,*

ö. o. Professor d. Geburtshülfe, Frauen- und Kinderkrankheiten,

Imprimatur

haec dissertatio ea lege, ut simul ac typis fuerit excusa, numerus exemplorum praescriptus tradatur collegio ad libros explorandos constituto.

Dorpati Livon., d. 1. m. Febr. a. MDCCCLXI.

(L. S.)

*Dr. R. Buchheim,*  
med. ord. h. t. Decanus.

(Nr. 27.)

widmet diese Schrift

*als ein geringes Zeichen seiner Hochachtung und Dankbarkeit*

023730

der Verfasser.

## Vorwort.

**A**uf Anrathen meines hochverehrten Lehrers, Professor Dr. v. Holst, unternahm ich es, die bis jetzt noch nicht entschiedene Controverse über die Glycosurie der Schwangeren, Gebärenden und Säugenden einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen, und den Gegenstand selbst durch möglichst zahlreiche eigene Untersuchungen zu erforschen.

Obgleich ein Neuling in der chemischen Analyse, unternahm ich gleichwohl die Untersuchung über diesen, an sich schon für die Wissenschaft interessanten Gegenstand um so lieber, als mein hochverehrter Lehrer, Prof. Dr. Schmidt, mit der ihm gewohnten Freundlichkeit, mir seinen Beistand im Voraus zugesichert hatte.

Der besseren Einsicht wegen, sei es mir gestattet, hier eine kurze Uebersicht der vorliegenden Arbeit zu geben. Ich habe in dem ersten Abschnitt das Historische, die Untersuchungen und Meinungen der Autoren, ohne alle Kritik, wo nöthig, selbst mit eigenen Worten des Autors angeführt. In einem zweiten Abschnitt habe ich die eigenen Untersuchungen und Methoden, nach denen sie angestellt wurden, detaillirt gegeben. In dem dritten Abschnitt endlich folgen die Schlüsse, die ich aus meinen Untersuchungen ziehen zu dürfen glaubte, der Vergleich derselben mit den von den Autoren gewonnenen Resultaten und kritische Beleuchtung der Letzteren.

In wie weit ich mein Ziel erreicht, möge der Leser selbst beurtheilen, den ich Nachsicht mit dieser Erstlingsarbeit zu haben bitte.

Mit Freuden ergreife ich hierbei zugleich die Gelegenheit, den HH. Professoren, meinen hochverehrten Lehrern, unter deren Aufsicht es mir vergönnt war, auf dieser Universität den medicinischen Studien obzuliegen, hiemit meinen innigsten Dank auszusprechen. Vor Allen bin ich den HHrn. Professoren DDr. v. Holst und Schmidt für das literärische Material und für den Beistand, den sie mir bei meiner Arbeit mit der grössten Bereitwilligkeit durch Rath und That geleistet, zum grössten Dank verpflichtet.

Desgleichen danke ich für das literärische Material Ihren Excc. den Herren Professoren DDr. Walter und Adelman, dem Herrn Prof. Dr. v. Oettingen und den HHrn. DDr. Ammon, Bröcker und Beeck.

## Erster Abschnitt.

### Historisches, Untersuchungen und Meinungen, Resultate der Autoren.

Am 13. October 1856 hielt H. Blot<sup>1)</sup> in der *Académie des sciences* einen Vortrag über eine Reihe von ihm gemachter Untersuchungen, deren Resultate die bisherige Meinung, dass die Zuckerausscheidung durch die Nieren Etwas Krankhaftes sei, widerlegen sollten. Sein Verfahren bei den Versuchen, die er in Verbindung mit Réveil und theilweise auch mit Berthelot\*) anstellte, schildert Blot folgendermaassen:

Einmal wurde der Urin mit titrirter Kupferkalilösung von Fehling (liqueur cupro-potassique) behandelt. Vorher hatte aber Blot sich den Urin durch essigsaures Bleioxyd (neutrales?) und SH-Säure zur Untersuchung vorbereitet, um alle anderen reducirenden Stoffe aus dem Harn zu entfernen. Bei der letzten Hälfte seiner Untersuchungen bediente er sich zu einer derartigen „Reinigung“ der von Bernard so häufig benutzten Thierkohle.

Als zweites Reagens wurden die kaustischen Alkalien [KO, HO; CaO] angewandt, die mit dem durch Kohle filtrirten und entfärbten Harn, eine schöne mehr weniger dunkle Bräunung ergaben.

1) *Gazette des hôpitaux civils et militaires*, 1856, Nr. 121, p. 481, 483.

\*) Die Betheiligung Berthelot's scheint übrigens nach diesem Bericht und dem Leconte's nur darin bestanden zu haben, dass derselbe die polarimetrischen Proben machte, und dabei nach Leconte einmal eine Ablenkung des Lichtstrahls nach rechts beobachtet hatte.

Als drittes und hauptsächlichstes Mittel benutzte aber Blot die Gährung mit Bierhefe, mit welcher stets auch ein vergleichender Versuch angestellt wurde, indem Blot Bierhefe bald zu einem zuckerlosen Harn, bald zum destillirten Wasser von gleicher Menge und unter denselben Verhältnissen zusetzte. Stets erhielt er einerseits Alkohol, kenntlich durch seine Eigenschaften, und  $\text{CO}_2$  andererseits, welche von KO leicht absorbiert wurde. Der nach der Gährung zurückgebliebene Rest reducirte nicht mehr die blaue Probeflüssigkeit. Im Allgemeinen erforderte die Gährung zu ihrer Vollendung 12—24 St. \*)

Endlich hat Blot den leicht concentrirten Harn in den Polarisationsapparat gebracht und bemerkte daselbst eine Ablenkung der Ebene nach rechts.

Blot zieht also den Schluss: dass das normale oder physiologische Vorkommen von Zucker im Harn aller Gebärenden und Sugenden und einiger Schwangeren nicht mehr in Zweifel gezogen werden dürfe, weil die genannten vier Reactionen, welche positive Resultate ergaben, zusammen nur dem Zucker angehören.

Mit dem Beginne der Milchsekretion, berichtet Blot weiter, beginnt bei der Hälfte der Graviden, Zucker im Harn in wägbarer Menge aufzutreten; bei vielen Frauen erscheint er erst zu dieser Zeit, bei einigen auch früher, aber in einer viel geringeren Menge. So lange die Milchsekretion fort dauert, geht auch der Zucker mit den Tag über stattfindenden Schwankungen in den Urin über, und zwar steht dieser Uebertritt in genauer Verbindung und direktem Verhältniss mit der Milchsekretion, d. h. je stärker und energischer diese ist, desto stärker ist auch die Zuckerausscheidung. Bei Verminderung der Milch, besonders durch Krankheiten, mindert sich auch der Zuckergehalt des Urins und kann selbst schwinden, er tritt aber sogleich wieder ein bei rückkehrender Gesundheit. (Auf diese Weise gäbe der Zuckergehalt des Urins,

\*) Blot legte in der Sitzung vom 13. December auch eine Probe eines so erhaltenen Alkohols vor.

für die Güte einer Amme, eine sehr gute Probe ab.) Die Zuckerausscheidung hält während der ganzen Milchsekretion an. Bei einer Amme, die 22 Monate bereits gesugt hatte, fand Blot noch 2 gramm. pr. m. Zucker, während der Gehalt im Allgemeinen von 1 bis 12 gramm. pr. m. schwankte, also immer in gringerer Menge, als bei *Diabetes mellitus*, vorkam. Die Frauen, sagt er, zeigten keine Diabetessymptome, im Gegentheil, je gesunder und wohler sie sich fuhnten, desto mehr Zucker schieden sie aus. — Beim Aufhören der Lactation schwindet auch der Zucker aus dem Harn, aber nicht bei allen Frauen gleich schnell; schneller bei Frauen, die nicht genährt, langsamer bei denen, welche nach dem Nahren entwöhnten. Namentlich bei den Letzteren zeigte das Verschwinden des Zuckers einige Schwankungen: an dem einen Tage zeigte sich Zucker und am anderen Tage nicht mehr, um am dritten wiederzukehren. Aber die Reduktion des Kupfers erfolgt, wenn auch sehr schwach, so lange, bis das auf das Entwöhnen folgende Anschwellen der Brüste wieder abgefallen ist.

Blot giebt noch in Bezug auf die Schwangeren den Umstand an, dass der Zucker nur bei solchen gefunden wurde, wo die Brüste gut entwickelt waren, wogegen er bei solchen, wo die Brüste noch keine Thätigkeit zeigten, „ou les mammelles restent, pour ainsi dire, indifferentes  ce, qui se passe dans l'uterus“, nicht aufgefunden werden konnte.

Gleiche Phänomene zeigten sich nach dem Berichte Blot's auch bei den Kühen, bei denen er in jedem Falle (9) Zucker nachzuweisen vermochte.

Blot schliesst seinen Bericht mit folgenden Schlüssen:

1. Es existirt eine physiologische Glycosurie bei allen Gebärenden, Sugenden, und fast bei der Hälfte der Schwangeren.
2. Dieses interessante Factum wird bewiesen durch:
  - a) die Reduktion des *liqueur cupro-potassique*,
  - b) die Braunfärbung der kaustisch-alkalischen Lösungen von KO und CaO,
  - c) die Gährung, welche Alkohol und  $\text{CO}_2$  giebt, und endlich durch
  - d) die Rechtsdrehung der Polarisationsebene.

3. Diese neue Funktion steht in offenbarem Zusammenhange mit der Milchsekretion; sie wird geringer und schwindet selbst beim Eintreten eines krankhaften Zustandes; sie erscheint wieder mit der Rückkehr der Gesundheit und der Wiederherstellung der Milchsekretion.
4. Die physiologische Glycosurie existirt nicht nur bei der Frau, sondern auch bei der Kuh. —

Diese Angaben waren so neu und Interesse erregend, dass man sich nicht wundern darf, wenn bald Männer von Fach, Aerzte und Chemiker, sich daran machten, diese That-sachen selbst zu prüfen, um das Gefundene ihren speciellen Interessen gemäss später zu verwenden. Die Resultate aber, die bei diesen Untersuchungen erlangt wurden, stimmten durchaus nicht mit einander überein. Während die Einen die Existenz des Zuckers im Harne der Schwangeren und Wöchnerinnen nachgewiesen haben wollten, widersprachen ihnen Andere auf's Entschiedenste, indem sie ihren Gegnern Fehler in den Untersuchungsmethoden vorwarfen. Während die Einen auf einzelne Harnbestandtheile, als auf die bei den Proben täuschenden Momente hinwiesen, wurde in der neuesten Zeit von einer anderen Seite her die Existenz des Harnzuckers in jedem menschlichen Harn, ohne Ausnahme, als eine normale Erscheinung behauptet.

Es dürfte daher wohl der Mühe werth sein, im Folgenden die Untersuchungsweisen und die gewonnenen Resultate der Autoren specieller mitzutheilen, um später meine eigenen Untersuchungen genauer mit den angeführten vergleichen zu können.

Zunächst war es Leconte<sup>2)</sup>, der gegen Blot auftrat, und aus seinen zahlreichen Experimenten den Schluss ziehen zu dürfen glaubte, es existire im Harne der Wöchnerinnen und Schwangeren durchaus kein Zucker, vielmehr hätten hier, durch andere Harnbestandtheile, besonders die Harnsäure, hervorgerufen, Irrthümer stattgefunden.

Leconte fällt Anfangs den Urin einer säugenden Frau, welcher vollständig „die blaue Probeflüssigkeit“ (*le liquide bleu*,

*liqueur cupro-potassique*) reducirte, mit einem Ueberschuss von neutralem essigsäurem Bleioxyd aus, und versuchte einen Theil des hellen Filtrats (nachdem es vom überschüssigen Blei durch Glaubersalz befreit worden war) wiederum mit der Probeflüssigkeit: es erfolgte eine energische Reduktion, — folglich war das Reduktionsmittel in Lösung verblieben. Das ganze Filtrat wurde nun mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und filtrirt; die neuerhaltene Flüssigkeit reducirte nicht mehr. Die reducirende Substanz musste somit im zweiten Bleipräcipitat enthalten sein. Nach Auswaschen desselben mit ammoniakhaltigem Wasser, und auch mit destillirtem und Durchleiten eines SH-Stromes, wurde die Flüssigkeit, in der doch die reducirende Substanz, durch SH vom Blei befreit, enthalten sein musste, versucht, und mit Erstaunen bemerkte Leconte „*l'absence du sucre, dans le liquide, dont le plomb avait été séparé par l'hydrogène sulfuré*“.

Da aber der Ammoniak den Zucker möglicherweise hatte verändern können, so gab Leconte dieses Verfahren auf und wählte Folgendes: Der saure Harn einer Wöchnerin, der sehr energisch die blaue Probeflüssigkeit reducirte, wurde mit Essigsäure angesäuert und vorsichtig auf dem Wasserbade auf  $\frac{1}{6}$  seines Volums abgedampft. Zu der concentrirten Flüssigkeit wurde allmählig Alkohol von 38° (88%) hinzugefügt, um auf diese Art den grösseren Theil der mineralischen Salze niederzuschlagen, und eine alkoholische Flüssigkeit zu erhalten, „*assez faible pour retenir le sucre en solution*“. Die mineralischen Substanzen, die auf dem Filter zurückgeblieben waren, wurden aufbewahrt, das Filtrat aber wurde zur Trockene eingedampft und Behufs Entfernung des Harnstoffs mit Alkohol von 40° (91,5%) erschöpft, wobei der Zucker und die noch übrigen in schwachem Alkohol löslichen mineralischen Salze zurückbleiben mussten. Diese abfiltrirten Reste und das Filtrat (mit Alkohol von 40° ausgezogen) ergaben „*une reduction insignifiante et beaucoup plus faible, que celle, fournie par l'urine employée*“. Die reducirende Substanz musste sich also verändert, oder verflüchtigt haben, oder sich unter den durch den schwächeren

2) *Archives générales d. Méd.* Août. 1857, pag. 159. ff.

Alkohol gleich zu Anfang präcipitirten mineralischen Salzen befinden. Diese letzteren wurden daher mit destillirtem Wasser gewaschen, und die abfließende Flüssigkeit mit dem liquide bleu versucht — die Reduction war gleichfalls sehr schwach. Endlich wurde der vom destillirten Wasser unangegriffene Rückstand in der Wärme mit einer schwachen Kalilösung behandelt, die Lösung filtrirt und mit der Probeflüssigkeit versucht — es erfolgte eine sehr deutliche Reduction in's Rothe.

Leconte sprach sich, wie gesagt, nach zahlreichen derartigen Versuchen, durchaus gegen die Meinung Blot's aus, es existire Zucker im Harn der Säugenden, denn die Frauen, deren Harn er (Leconte) untersuchte, ergaben keinen Zuckergehalt in ihrem Urin.

Um nun noch die reducirende Substanz im Harn zu finden, insolirte Leconte die Hauptbestandtheile des Harns der Säugenden, und durch Versuche gelangte er zur Ueberzeugung, dass nur die Harnsäure die Fähigkeit zu reduciren besäße. Von diesen Resultaten geleitet, schloss Leconte, dass ein jeder Harn die blaue Flüssigkeit reduciren müsse, was sich auch aus zahlreichen Experimenten an Menschen und Thieren von verschiedenem Geschlecht und Alter als richtig erwies, nur dass die Reduction durch den Harn der Säugenden zuweilen, durchaus aber nicht immer schneller eintrat, als durch einen gewöhnlichen. — Leconte wies bei diesen Untersuchungen noch auf den vermehrten Gehalt des Urins säugender Frauen an Harnsäure, dagegen auf Verminderung des Harnstoffs.

„Die polarimetrische Methode habe nur einmal Zucker, sonst nicht, nachgewiesen“, wird daher von Leconte verworfen. Die alkoholische Gährung könne leicht zu Irrthümern Veranlassung geben, und zwar einmal durch freiwillige Gährung der Bierhefe, (namentlich von einer schlechten Sorte); ferner durch die zu lange Berührung der Letzteren mit den organischen Substanzen, die in der zu fermentirenden Flüssigkeit enthalten sind; und endlich durch eine zu hohe und zu lange unterhaltene Temperatur. Seine Versuche zeigten die Möglichkeit dieser Irrthümer und gaben mit dem Urin säugen-

der Frauen keine Resultate. Er zeigte aber auch, dass ausser der Harnsäure auch noch viele andere Substanzen die Reduction der blauen Probeflüssigkeit bewirken können, so: die  $SO_2$ , Aldehyd, Schwefelmetalle, Chloroform, Gerbsäure, Salicin etc., ja er zeigte, dass selbst die Probeflüssigkeit für sich genommen, wenn sie nur einige Zeit gestanden hatte, beim Erwärmen  $Cu_2O$  ausschied.

Leconte zieht endlich aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

- 1) Es existirt im Urine säugender Frauen, die er untersuchte, nach seinen zahlreichen Untersuchungen, kein Zucker.
- 2) Selbst bei Anwendung guter Hefe, konnte keine alkoholische Gährung im untersuchten Urin hervorgebracht werden.
- 3) Jeder Urin vermag die blaue Flüssigkeit, besonders wenn sie alt ist, zu reduciren.
- 4) Der Urin säugender Frauen enthält weniger Harnstoff und mehr Harnsäure, als der normale, was die Reduction der blauen Flüssigkeit erleichtert.
- 5) Die Menge Wassers und der festen Bestandtheile im Urine säugender Frauen ist fast dieselbe, wie im normalen.

Als zweiter Gegner Blot's ist Riedel<sup>3)</sup> anzuführen. Schon *a priori* müsse Blot's Glycosurie, der Graviden, Wöchnerinnen und Säugenden Bedenken erregen. „Denn wenn auch die Annahme einer unter den eigenthümlich modificirten Lebensvorgängen der Schwangerschaft, des Wochenbetts und der Lactation gesteigerten Zuckererzeugung im weiblichen Körper nicht nur nicht unwahrscheinlich ist, sondern auch, wegen der verhältnissmässig grossen Zuckerquantität, welche die Milchsekretion mit sich führt, keinem Zweifel unterliegt, so war doch im Voraus nicht abzusehen, wie eine solche zeitweise gesteigerte Zuckerproduktion, mochte sie nun in der Leber allein vor sich gehen, und die Brüste nur einen besonderen physiologischen Anziehungspunkt für den von der Leber her in den

3) Sitzungsbericht d. Gesellsch. für Geburtsh., Berlin, v. 14. Juli 1857, in der Monatsschrift für Geburtskunde. 1858, 11. p. 13 ff.

Kreislauf übergeführten Zucker bilden, oder, — was wohl wahrscheinlicher, — die Brustdrüsen selbst mit eintretender Lactation die Fähigkeit erhalten, aus den Elementarbestandtheilen Zucker zu erzeugen, — es war nicht abzusehen, sage ich, wie diese gesteigerte Zuckererzeugung, welche einem physiologischen Zwecke dient, eine Zuckerausscheidung durch die Nieren zur Folge haben sollte, während und so lange gerade die Milchsekretion den Zucker so reichlich in Anspruch nimmt. Mehr aprioristische Wahrscheinlichkeit hätte jedenfalls die Annahme, dass bei einer plötzlichen Hemmung der normalen Lactation die Nieren ein zuckerhaltiges Sekret lieferten, als Blot's gerade entgegengesetzte Beobachtung . . . .“

Die 11 Wöchnerinnen und 3 Schwangeren, die Riedel untersucht hatte, zeigten folgendes Verhalten :

Wöchnerinnen.			Gravide.	
Zahl	Wie lange n. d. Geburt?	Bemerkungen.	Zahl	Welcher Monat?
1	c. 12 Stund.	mehr weniger starke Milchsekretion	1	VI.
2	3 Tage	die Eine darunter stillte nicht; da sie ein todttes Kind geboren — Milchsekretion stark	2	wahr-scheinl. im letzten
2	5 "	} mehr weniger starke Milchsekretion.		
1	6 "			
1	7 "			
1	9 "			
1	12 "	stillte das Kind nicht; starke, aber stagnirende Milchsekretion		
2	c. 8 Tage	mehr weniger starke Milchsekretion.		
11			3	

Meist wurde der frische Harn, theils mit, theils ohne Catheter aufgefangen, untersucht, (oft sogleich mit Alkohol vermischt „um der Zersetzung des Zuckers vorzubeugen“), und zwar nur nach zwei Methoden, nach der Heller'schen und der Trommer'schen\*). Namentlich durch die Letztere wollte Riedel selbst  $\frac{1}{1000}$  des Milchzuckergehalts einer Lösung nachgewiesen haben (so viel beträgt aber nach Blot mindestens der Zuckergehalt Urins des der Wöchnerinnen). Dagegen lieferte

\*) Das Nähere über die Methode im 2. Abschnitt.

die Heller'sche Probe schon bei  $\frac{1}{1000}$  Zuckergehalt keine sicheren Resultate mehr. Der Polarisationsapparat ergab kein Resultat (einmal angewandt).

Die Untersuchungen ergaben, „kurz gefasst, in allen Fällen“ negative Resultate. Auch die KO-Saccharat-Methode\*) ergab kein Resultat. „Die *Glycosurie* der Wöchnerinnen und Stillenden, (schliesst Riedel) ist bestimmt kein physiologisches Vorkommniss, und wird namentlich nicht von einer reichlicheren oder spärlicheren Milchsekretion bedingt. Dass unter gewissen Umständen der Urin von Wöchnerinnen, Stillenden und Schwangeren zuckerhaltig sein könne, wird hiermit selbstverständlich nicht in Abrede gestellt.“

So wenig die beiden genannten Forscher durch die Resultate ihrer Untersuchungen die Blot'sche Behauptung bestätigten, ebensowenig geschah es auch durch die Resultate, welche Wiederhold<sup>4)</sup> bei seinen Untersuchungen erhielt. Nachdem nämlich Zwenger durch Verdampfen eines Urins, (welcher, direct mit der Kupferlösung behandelt, dieselbe reducirt), Extraction mit starkem Alcohol und sowohl durch directen Versuch des alcohol. Extracts, als auch bei dem Versuch das KO-Saccharat darzustellen, keine auf die Anwesenheit des Harnzuckers deutenden Resultate erhalten hatte, übernahm Wiederhold, diesen Gegenstand näher zu prüfen. Er ging von der Voraussetzung aus, dass, da der Urin ohne weitere Behandlung eine Reduktion bewirkte, der Zucker im Urin in der Form des Milchzuckers vorhanden sei, der im Alcohol so gut wie unlöslich ist, und die physiologische *Glycosurie* in einem eigenthümlichen Zusammenhang mit der Milchabsonderung stehe.

Es wurde daher eine Quantität Urin (2000 CC.) eingedampft, mit Alcohol extrahirt, der gebliebene Rückstand mit destillirtem Wasser ausgekocht und filtrirt. „Die alkoholische Lösung musste Zucker, wenn er als Traubenzucker vorhanden

\*) Das Nähere über die Methoden im 2. Abschnitt.

4) Deutsche Klinik, 1857 Nr. 41 pag. 398 ff.

war, die wässrige den Milchzucker enthalten“. Keine von den Flüssigkeiten zeigte aber eine Reduktion der Fehling'schen Kupferlösung. „Wohl aber zeigte es sich, dass der aus der wässrigen Lösung auf dem Filter gebliebene Rückstand eine Reduktion bewirkte, und zwar in so ausgezeichnetem Grade, wie es nur Zucker in reiner Substanz zu thun vermag“. Der Rückstand erwies sich nach Behandlung mit  $\text{ClH}_3$  und  $\text{KO}$ ,  $\text{HO}$  als Schleim (mikroskopisch und chemisch als solcher erkannt).

Weitere Versuche ergaben, dass auch der Nasenschleim, unter gewissen Verhältnissen, eine starke Reduktion bewirkte, ebenso der Mundschleim, und der Vaginalschleim. Auch der Schleim des normalen Urins reducirte. Alle die Untersuchungen mit dem Urine der Wöchnerinnen, so wie auch einer Säugenden, und einer Schwangeren im 5. Monat, ergaben negative Resultate. Wiederhold folgert also aus seinen Untersuchungen:

- 1) Dass es ihm mit den bekannten Mitteln nicht gelingen wollte in dem untersuchten Harn Zucker zu finden.
- 2) Dass die Reduktion im Urine der Wöchnerinnen und Schwangeren durch Schleim hervorgebracht werde.
- 3) Dass jeder auf Zucker zu untersuchende Urin, erst vom Schleim befreit werden müsse.

Wenn nun von der einen Seite die Blot'sche Ansicht so hart angegriffen und verworfen wurde, so fehlte es doch andererseits nicht an Forschern, welche sich zu Gunsten der Frage aussprachen und ihr eine würdige Stelle in der Wissenschaft zu sichern strebten.

Kirsten<sup>5)</sup> untersuchte über 100 Frauen und bediente sich Anfangs zur Erkennung des Zuckers nur der Kupferlösung und der Heller'schen Methode, später aber auch noch der Methode mit dem *Kali bichromicum*, wonach in einem zuckerhaltigen eingedickten Urin eine grüne Färbung eintreten, in einem zuckerfreien dagegen die braune Färbung fast unverändert bleiben sollte. (Doch nennt er selbst diese Methode „unsicher“).

5) Monatsschrift für Geburtsk., 1857, 9. pag. 437 ff.

Auch dickte er eine Quantität Harn durch Abdampfen ein, extrahirte sie eine Zeit lang (c. 12 St.) mit starkem Alkohol filtrirte und verjagte den Alkohol wiederum auf dem Dampfbade. Setzte er nun zu dem in Wasser gelösten Rückstande einige Tropfen Kupferlösung hinzu, so wollte er bei Schwangeren und Gebärenden mitunter, bei Wöchnerinnen dagegen stets den Zucker nachgewiesen — resp. eine Reduktion des  $\text{CuO}$  bemerkt haben. Er sagt: „Jedoch haben mich meine Versuche nicht auf den von Blot aufgestellten Satz zurückgeführt, es schien mir vielmehr das umgekehrte Verhältniss daraus hervorzugehen: dass nämlich bei Wöchnerinnen im Urin vorzüglich dann reichliche Mengen von Zucker auftraten, wenn die Milchsekretion, sei es durch einen pathologischen Process, sei es durch Absetzen des Kindes gehemmt wurde.“

Wöchnerinnen lieferten 2, 3 und 4 Tage nach dem Tode ihrer Kinder die grösste Menge Harnzucker, welcher mit der Abnahme der Milchsekretion auch allmählig schwand. Gerade bei drei puerpuralkranken Individuen, wo die Milchsekretion fast Null war, fand er den Zuckergehalt des Urins am stärksten, während doch hier gerade, nach Blot, kein Zucker aufgefunden werden dürfte.

Kirsten folgert nun hieraus, dass die *Glycosurie* auch hier mehr ins Gebiet des Pathologischen gehöre, und erklärt ihr Auftreten aus der in den berührten Zuständen des Weibes vermehrten Abdominalcirculation und der Steigerung der Temperatur — Factoren, welche auf den eigenthümlichen von Bernard in der Leber entdeckten Zucker bildenden Stoff (*Glycogene*) derartig einwirken, dass eine stärkere Zuckerproduktion stattfindet. Der Zucker aber werde unter normalen Verhältnissen der Schwangerschaft zur Ernährung des Kindes verbraucht und zeige sich auch deshalb nur verhältnissmässig selten im Harne Gravidar. Auch der normale Wochenzustand sei der *Glycosurie* nicht günstig, da die Abdominalcirculation und Temperatur vermindert wird; treten aber puerperale Störungen, Unterdrückung der Milchsekretion ein, so seien die Bedingungen für das Auftreten des Zuckers im Harn gegeben.

In der neuesten Zeit endlich trat Brücke für die *Glycosurie* in Schranken. In den Sitzungen der K. Acad. d. W. hielt derselbe im Februar 1858 einen Vortrag: „über die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen“<sup>6)</sup>, im März desselben Jahres einen zweiten: „über das Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen“<sup>7)</sup> und endlich lieferte er einen Aufsatz für die Wiener Med. Wochenschrift „über die *Glycosurie* der Wöchnerinnen“<sup>8)</sup>. Es sei mir gestattet diese Beobachtungen etwas genauer zu betrachten, da dieselben, wie aus ihnen hervorgeht, den physiologischen Zuckergehalt des Urins nicht nur bei den Wöchnerinnen und Graviden, sondern auch bei allen Menschen nachzuweisen suchen, und ich deshalb die von mir gewonnenen Resultate hauptsächlich mit denen Brücke's vergleichen will. —

Zunächst spricht also Brücke, „über die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen“, und giebt die Gründe an, warum man bis jetzt an einem Zuckergehalt des Urins gesunder Menschen gezweifelt. Der Polarisationsapparat und die Gährung seien nur bei einer grösseren Menge von Zucker anwendbar, und nur die Trommer'sche Probe höchstens gebe hier ein Resultat. „Der Schluss also, dass im Harn gesunder Menschen gar kein Zucker sei, stützte sich wesentlich auf das negative Resultat der Letzteren (Tr. Pr.).“

Dagegen seien die Proben mit Aetzkali (Heller) und die Probe mit basischem salpetersauren Wismuthoxyd (Boettger)\*) derartig, dass man sie zu feinen qualitativen Bestimmungen sehr gut benutzen könne. Wenn man nun diese beiden Methoden in Anwendung ziehe, so werde man selten einen Harn finden, der nicht die entsprechenden Zuckerreaktionen giebt. Damit man aber nicht meinen sollte, dass die Reduktion des „weissen Wismuthsalzes zu schwarzem Wismuthpulver“ nur scheinbar sei, und die schwarze Färbung vom freien Schwefel-

6) Sitzungsberichte d. K. Acad. d. W. Wien 1858, XXVIII. p. 568 ff.

7) Ebendasselbst XXIX. pag. 346 ff.

8) Wiener Med. Wochenschrift 1858. Nr. 19 und 20.

\*) Das Nähere über die Methoden im 2. Abschnitt.

gehalt des Urins herrühre, so brauche man nur den Urin mit Mennige oder feingepulverter Bleiglätte zu versetzen und man werde keine schwarzen Flocken von Schwefelblei entdecken.

Weiter setzt Brücke die Ursachen auseinander, warum ein gesunder Urin bei der bekannten Trommer'schen Probe nicht auch  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reducire. Es finde in der That eine Reduktion Statt, nur werde die Fällung des Oxyduls durch das sich beim Erwärmen des Gemisches bildende Ammoniak gebindert, welches das Oxydul in Lösung erhält. Dieses zeige uns nun, dass aus dem negativen Resultat der Trommer'schen Probe wir noch nicht berechtigt sind, auf das Nichtvorhandensein des Zuckers im Urin zu schliessen.

Eine weitere Frage sei, ob die reducirende Substanz des normalen Harnes Zucker sei? Die tiefere Färbung des Urins beim Kochen mit Kali, sei für sich noch kein sicherer Beweis, ebensowenig der sich dabei entwickelnde Geruch. Andererseits sei das Vorkommen kleiner Mengen von Zucker im Urin keineswegs unwahrscheinlich, da derselbe sowohl aus dem Blute fertig gebildet in den Harn übergehen, als auch durch langsame Zersetzung aus Edward Schunk's indigobildender Substanz entstehen könne\*).

Brücke schliesst hieran die Relation des Streites zwischen Blot und Leconte, und führt auch die Erfahrung J. Berlin's<sup>9)</sup> an, dass die Harnsäure die Fehling'sche Flüssigkeit reducire. Er wundert sich, dass Leconte bei den Gährungs-

\*) Man erhält dieselbe an Bleioxyd gebunden, wenn man den mit basisch essigsaurem Bleioxyd rein ausgefallenen Harn, mit Ammoniak versetzt und den entstandenen (2.) Niederschlag sammelt. Zersetzte Brücke Letzteren mit  $\text{ClH}$  (220 grm. im Litre Wasser), so setzte sich auf der von  $\text{ClPb}$  abfiltrirten dunkeln Flüssigkeit ein Indigohäutchen ab. Zersetzte er den Niederschlag mit Oxalsäure, so war das Filtrat gelblich, das frisch untersucht Zuckerreaktionen gab. Wurde der Niederschlag in Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so war das Filtrat farblos, farbte sich beim Concentriren auf dem Wasserbade grau-röthlich, fast violett, und reducirte in diesem Zustande reichliche Mengen von  $\text{CuO}$ .

Auf die betreffende Arbeit von Schunk werde ich am Ende dieses Abschnittes zurückkommen.

9) Chem. Centrbl. 7. Oct. 1857 aus dem Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 17, pag. 184 — vergl. S.B. d. K. Acad. XXVIII. 1. c.

versuchen kein Resultat erhalten habe, hierdurch würde aber nur, selbst wenn die Einleitung einer Alkoholgährung unmöglich wäre, nur die Abwesenheit verhältnissmässig grosser Zuckermengen bewiesen. Die übrigen Versuche Leconte's scheinen ihm ihrer Natur nach nicht beweisend zu sein. Die Harnsäure wirke weder auf  $\text{BiO}_3$ , noch bräune sie sich durch Kali (welche letzte Reaktion Blot gerade gefunden haben wollte).

Brücke prüfte nun nach der zweiten Methode Leconte's, indem er zu dem Harn eines gesunden Mannes, so viel Harn eines Diabetiker's hinzusetzte, dass bei der Trommer'schen Probe eine ziemliche Ausscheidung von Oxydul erfolgte. Der Rückstand der alkoholischen Lösung gab beim Erwärmen keinen und erst am zweiten Tage einen Niederschlag von Oxydul; dennoch schwärzte er sich sehr stark  $\text{BiO}_3$  und entfärbte eine Lösung von  $\text{CuO}$  (das Herausfallen des Oxyduls wurde durch das sich entwickelnde Ammoniak verhindert; das Vorhandensein des Oxyduls wurde durch die Reoxydation desselben an der Luft erwiesen). Hierauf wurde der reine Harn eines Erwachsenen und zweier Knaben von 8 und 4 Jahren auf dieselbe Weise untersucht und der erwähnte Rückstand reducirte in allen Fällen basisch salpetersaures Wismuthoxyd und entfärbte kleine Mengen von Kupferlösung, ohne Ausscheidung des  $\text{CuO}_2$ .

In seinem zweiten Vortrage, „über das Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen“<sup>10)</sup> sagt Brücke, dass ihn die ebenerwähnten Methoden (Trommer, Boettger, Heller) noch zweifelhaft liessen, ob die dabei hervorgerufenen Reaktionen auch wirklich von Zucker herrührten, da er aus dem Urin gesunder Menschen keinen Zucker habe abscheiden können, und er habe endlich jetzt ein Mittel gefunden auch auf diesem Wege Zucker nachzuweisen, — es ist die Darstellung des Zuckerkali's. Er erhielt es Anfangs aus normalem Harn, den er in der Zugluft eingedunstet hatte, prüfte das Kalisacharat durch die mehrerwähnten drei Methoden, und fand untrügliche Zei-

10) l. c.

chen von Zucker. Da aber nach den Versuchen Schunk's<sup>11)</sup> im Urin der obenerwähnte indigobildender Körper in wechselnder Menge vorkommt, der unter Einwirkung selbst schwacher Säuern in Zucker und Indigblau zerfällt, so war bei dem erwähnten Versuche ein Irrthum wohl möglich. Daher suchte Brücke direkt aus frischem Urin gesunder Leute das Kalisacharat darzustellen.

Brücke giebt nun umständlich sein Verfahren an, welches im Wesentlichen in Folgendem besteht: Der Urin wird mit dem vierfachen Volum starken Alkohols versetzt (auf je 10 CC Harn kommen 54 CC Alkohol v. 94 %), die Flüssigkeit wird in ein Becherglas filtrirt, bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit einer alkoholischen Kalilösung vermischt, und auf 24 St. abgesetzt. Hiernach wird die Flüssigkeit abgossen und das Becherglas auf Filtrirpapier umgestürzt bis alle Flüssigkeit vom Letzteren aufgesogen ist; dann aber wird es umgekehrt und stehen gelassen, bis kein Alkoholgeruch mehr vorhanden ist. Auf dem Boden und den Wänden des Gefässes setzt sich krystallinisch das Kalisacharat ab. Durch die Murexidprobe war darin keine Harnsäure nachzuweisen. Da jedoch Spuren von Ammoniak doch darin enthalten sind, so darf man sich nicht mit der Trommer'schen Probe allein begnügen. Bei der Wismuthprobe sei das lange Kochen zu empfehlen. Die Kaliprobe sei hier immer sehr empfindlich, (der Geruch dabei jedoch werde durch Nebengerüche verdeckt, und sei hier der von Heller empfohlene Zusatz von  $\text{NO}_2$  rathsam).

Der dritte Aufsatz Brücke's trägt die Aufschrift: „Ueber die Glycosurie der Wöchnerinnen“<sup>12)</sup>. Derselbe ist kritisch gehalten. Brücke referirt zunächst über den Zustand der Frage über die Glycosurie seit Blot und spricht von den Untersuchun-

11) On the occurrence of indigo-blue in urine. *Mem. of the literary and philosophical Society of Manchester*. 7. April 1857 in: *The London, Edinburgh etc. philosoph. Magazin*. Vol. XIV, fourth series 1857 pag. 288 ff.

12) l. c.

gen Kirsten's, Leconte's und Heynsius<sup>13)</sup>, der seinen Widerspruch gegenüber Biot dadurch rechtfertigt, dass er keine Drehung der Polarisationssebene fand, und dass die Reduktion des CuO erst bei 100° erfolgte. Dagegen führt Brücke an, der Saccharimeter könne sich durchaus nicht in der Feinheit mit den chemischen Reagentien messen, und sei rechts- und linksdrehender Zucker zu gleicher Zeit im Harn vorhanden, so könne der Saccharimeter oft selbst grosse Mengen von Zucker nicht verrathen (Compensation). Ventzke fand schon einen linksdrehenden Urin, welcher auf Zusatz von Hefe lebhaft gährte, Biot dagegen untersuchte den Urin eines Diabetikers, der keine Drehung der Polarisationssebene zeigte. Auch die Erscheinungen bei der Reduktion erlauben noch nicht auf den Mangel eines Zuckergehalts zu schliessen, da sie sich sämmtlich durch einen grösseren oder geringeren Zusatz von diabetischem Harn zu einem gesunden hervorrufen lassen. Auch hier seien gewisse Harnbestandtheile einer Fällung des Oxyduls hinderlich.

Ein weiteres Verfahren von Heynsius, wonach die reducirende Substanz in absolutem Alkohol löslich sein sollte, während „Traubenzucker“, wie er sagt, „in absolutem Alkohol beinahe nicht auflösbar ist“, widerlegt Brücke durch den Einwand, dass Heynsius nicht aus einer wasserfreien Substanz, sondern aus einer eingedampften Flüssigkeit extrahirte, und dass die Löslichkeitsverhältnisse eines zu lösenden Körpers durch die gleichzeitige Gegenwart eines anderen wesentlich modificirt werden können.

Ferner referirt Brücke über die Untersuchungen Zweniger's und Wiederhold's; auch über die von v. Babo und Meissner\*), welche im gewöhnlichen Harn keinen Zucker gefunden hätten, und mit Leconte darin übereinstimmen, dass die Harnsäure in dem Urin säugender Frauen vermehrt sei.

13) Archiv für holl. Beiträge von Donders und Berlin. Bd. 1. pag. 243. Auszug aus der *Tijdschrift voor Geneeskunde*. Vgl. 12.

\*) Wir werden eine kurze Notiz über die Untersuchungen dieser beiden Forscher zu Ende dieses Abschnitts folgen lassen.

Aus dem Urin der Wöchnerinnen erhielt nun Brücke theils wenig Zuckerkali, theils keins, obgleich er sonst stark reducirte, so dass man hätte glauben können, es sei eine andere Substanz als Zucker die Ursache der Reduktion. Der Schleim (Wiederhold) musste durch den starken Alkohol niedergeschlagen worden sein und auf dem Filter zurückbleiben. Der Filterrückstand reducirte jedoch nicht. Gegen Leconte führt Brücke das bereits Erwähnte an.

Der Umstand nun, dass kein Zuckerkali dargestellt werden konnte und sich doch Zuckerreaktionen einstellten, rief in Brücke den Verdacht rege, ob nicht der Zucker vielleicht doch in grösserer Menge in einem solchen Urin enthalten sei, aber in einer Modifikation, in der er nicht fähig ist, in Weingeist schwerlösliches Zuckerkali zu bilden, oder ob nicht seine Ausscheidung als Zuckerkali durch irgend eine andere Substanz behindert sei.

Brücke hatte aus normalem mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd ausgefallten Urin, durch Ammoniak einen Niederschlag erhalten, aus dem durch Oxalsäure eine Flüssigkeit abgeschieden wurde, welche deutliche Zuckerreaktionen darbot<sup>14)</sup>. Da aber dieser Niederschlag auch Schunk's Indigo bildende Substanz enthält (vgl. p. 13 dieser Abhandl.), so konnte man leicht den Verdacht schöpfen, der Zucker sei daraus durch Einwirkung der Oxalsäure entstanden. Später fand Brücke, dass die Zuckerreaktionen nicht erst durch Oxalsäure, sondern auch vom Niederschlage allein hervorgebracht werden. Auch der durch Fällen mit basischem essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag zeigte sich bisweilen zuckerhaltig, und diente Brücke zur Darstellung des Harnzucker-Chlornatrium.

Auf dem angegebenen Wege nun (3malige Fällung) erhielt Brücke, indem er theils den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag für sich in Kali gelöst, theils das durch Zersetzen desselben mittelst Oxalsäure erhaltene Filtrat den Zuckerproben

14) Sitzungsbericht B. XXVIII. p. 571.

unterwarf, grössere Mengen Zucker als im normalen Harn, sogar aus einem Harne, der kein Zuckerkali geliefert hatte.

Von den drei Bleiniederschlägen enthielt der erste (durch n.  $\overline{APb}$ ) nie Zucker, der zweite (durch b.  $\overline{APb}$ ) meist Spuren, der dritte ( $NH_4O$ ), in der Regel die Hauptmasse des Zuckers. Aus Schunk's Substanz konnte der Zucker nicht entstanden sein, da Schunk ausdrücklich angiebt, dass Urin, welcher ursprünglich bei der Trommer'schen Probe kein Oxydul ausschied, dies that, wenn Säure hinzugefügt wurde.

Würde sich auch durch Einwirkung der Alkalien aus dem Indican Zucker bilden, so müssten jene Urine, vor wie nach der Behandlung mit Säuren reducirt haben. Brücke schliesst hieraus, dass der von ihm gefundene Zucker fertig gebildet vorhanden war.

Gegen Leconte, v. Babo und Meissner<sup>15)</sup> spricht sich Brücke dahin aus, dass die Harnsäure durchaus nicht constant bei den Wöchnerinnen vermehrt sei. Ebenso behauptet er, dass die Vermehrung des Zuckergehalts im Harne gesunder Wöchnerinnen keineswegs beständig und allgemein ist. Zwei Wöchnerinnen, welche keinen Zucker im Harne enthielten, befanden sich vollkommen wohl, ebenso auch, die viel Zucker im Urin enthielten, und darum stimmt Brücke auch nicht mit Kirsten überein, dass eine Vermehrung der Zuckerausscheidung, gegenüber dem normalen Maass des nichtschwangeren Zustandes, an und für sich eine pathologische Erscheinung sei, wenn sie auch durch Galactostasen immerhin gesteigert werden möge. In Rücksicht auf diesen Punkt sagt schon das Protokoll der Sitzung der Gesellschaft der Aerzte vom 26. Oct. 1849: „Zuckergehalt im Urin allein ist kein diagnostisches Moment der Krankheit (*Diabetes*), denn Zucker findet sich im Urin auch bei Galactostasen mit und ohne *Mastitis*, und im Harne von Säuglingen.“

[Vergl. auch: Fränkel u. Ravoth, *Uroscopie*, Berlin 1850, p. 41.

Wiener Krankenhausberichte 1851 p. 63, u. 1852 p. 103.

Heller's Archiv f. phys. u. path. Chemie VI. 454. Auch

15) Vgl. p. 21 dieser Abhandlung.

Dahl: Heller's *pathological chemistry of the urine* von Moore. Dublin 1855, p. 67.

N. du Moulin: *Mémoire sur l'application de la chimie au diagnostic médical*. Bruxelles 1856, p. 46: „On le (sucre) rencontre encore dans les urines des nourrices; dans ces cas il paraît provenir du lait, qui, sécrété en plus grand abondance, que ne le comportent les besoins de l'enfant, est en partie resorbé. Pour le même motif il y existe dans l'état puerperal, pendant la galactostase, les absces et tumeurs du sein, et la mastitis survenue pendant le lactation“<sup>16)</sup>.

Einen Anhang und gleichsam den Schluss dieser Abhandlungen bilden die Untersuchungen Brücke's über die Frage: „ob man den Urin, in welchem der Zucker quantitativ bestimmt werden soll, vorher mit Bleiessig ausfällen dürfe?“<sup>16)</sup>.

Nach Angabe seines Vorbereitungsverfahrens zur Untersuchung auf Zucker (vgl. p. 17 dieser Abhandl.) sagt Brücke weiter, dass er in der Zeitschrift der Gesellschaft der Aerzte zu Wien unter dem 20. Sept. 1858, einen Aufsatz über Harnzuckerproben und auch eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers angegeben, zugleich aber auch angeführt habe, dass das Verfahren Fehling's, den Harn, vor Behandlung mit der Kupferlösung, mit Bleiessig auszufällen, unbrauchbar sei, da ein geringer Bruchtheil des Harnzuckers mit dem Bleiprecipitat niedergeschlagen werde. Dafür, dass die aus diesem Niederschlage erhaltene Lösung nicht etwa durch die Anwesenheit irgend einer anderen Substanz als Zucker die Reduction bewirke, führt Brücke folgende Belege an:

„Der Harn eines Diabetikers wurde mit neutralem und basisch-essigsäurem Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Oxalsäurelösung zersetzt und das Ganze filtrirt. Das Filtrat ergab auffallend deutliche Z-Reactionen. „Schon hieraus musste man schliessen, dass der Niederschlag Zucker

\*) Aus d. W. M. W. Nr. 20.

16) Untersuchungen z. Naturlehre d. Menschen und d. Thiere von Moleschott. 1860. VII. 70.

enthalten habe, wenn man nicht annehmen wollte, dass im angewandten Urin noch eine zweite Substanz, die alle jene Reaktionen mit dem Zucker theilte, in ungewöhnlicher Menge angehäuft sei, — eine Annahme, die sicher keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatte.“

Eine zweite Portion desselben Urins wurde ebenso behandelt. Das Präcipitat nach dem zweiten Fällen (Bleiessig) wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen und in Fliesspapier trocken abgepresst. Von diesem so behandelten Niederschlage wurde eine Probe mit destillirtem Wasser, eine andere mit einem gleichen Volum verdünnter Oxalsäure angerührt. Die Flüssigkeit der ersten, mit Wasser, angesetzten Probe zeigte nur schwache, die der zweiten, mit Oxalsäure behandelten, dagegen sehr deutliche Zuckerreaktionen, sowohl mit Kali als auch mit  $\text{CuO}$  u.  $\text{BiO}_3$ . Der ganze Rest wurde nun mit Oxalsäurelösung zerlegt, filtrirt, mit  $\text{CO}_2$   $\text{CaO}$  gesättigt, von Neuem filtrirt und, mit Hefe vermischt, in eine Schrötter'sche Gaseprouvette gethan. Es zeigte sich lebhafte Gährung, während in einer Probe von Hefe mit destillirtem Wasser keine Gährung stattfand.

Der Bleiessig brachte in einer Lösung von reinem, aus Stärke bereitetem Traubenzucker keine Fällung hervor, und ebensowenig in der Lösung von Zucker, den Brücke früher aus dem Urin eines Diabetikers dargestellt hatte. Brücke schloss also daraus, dass entweder im Harn irgend eine Substanz existire, durch welche die Fällung des Zuckers vermittelt werde, oder dass neben dem gewöhnlichen Zucker in dem untersuchten Urin noch ein anderer Zucker vorhanden sei, der durch Bleiessig, auch ohne Zusatz von Ammoniak, gefällt wurde.

Brücke behandelte den Harn eines gesunden Mannes, der keine ungewöhnlichen reducirenden Eigenschaften zeigte, mit Traubenzucker und darauf ganz in der angegebenen Weise mit Blei, — das Resultat war wie beim Diabeticus. Auch hier zeigten sich deutliche Zuckerreaktionen und eine lebhafte Gährung. Brücke meint also hieraus schliessen zu dürfen, dass im Harne eine Substanz existire, welche die Fällung des Zuckers vermittele. Welche Substanz es sei, hat er nicht untersucht.

Brücke giebt noch weitere Versuche an. Der Harn eines gesunden Mannes wurde täglich in der angegebenen Weise mit neutr. und basisch-essigsäurem Bleioxyd behandelt, der Rückstand von der letzten Fällung gesammelt, abgepresst, mit concentrirter Oxalsäure behandelt, filtrirt, das Filtrat mit  $\text{CO}_2$   $\text{NaO}$  gesättigt und rasch von 1000 auf 200 CC. eingekocht. Die Flüssigkeit wurde mit Alkohol von 94% vermischt (5,4 A: 1 Fl.), filtrirt, und aus dem Filtrat durch weingeistige Kalilösung das Kalisaccharat dargestellt. Durch weitere Behandlung dieses Letzteren mit Oxalsäure,  $\text{CO}_2$   $\text{CaO}$  und Weingeist und  $\bar{A}$ , Verdampfen zur Trockne und Lösen in Wasser, erhielt Brücke eine stark reducirende Flüssigkeit, welche mit Hefe zusammengebracht in Gährung überging, während eine Probe derselben Hefe mit destillirtem Wasser keine Gährung zeigte.

Somit will Brücke auch durch die Alkoholgährung den Zucker im Harn gesunder Menschen nachgewiesen haben. Zum blossen Nachweiss von Zucker empfiehlt er übrigens den durch das dreifache Ausfällen des Urins erhaltenen Niederschlag.

Einen solchen Niederschlag trocknete Brücke zwischen Fliesspapier, zersetzte ihn durch Oxalsäure, sättigte mit  $\text{CO}_2$   $\text{CaO}$ , filtrirte, säuerte einen Theil des Filtrats mit  $\bar{A}$  an, dampfte zur Trockne ab, und löste den Rückstand mit wenig Wasser auf. Ein Theil der so erhaltenen Flüssigkeit wurde unmittelbar mit Kali, Kupfer und Wismuth probirt, ein anderer Theil wurde zur Gährung verwandt. Letzere fand auch unzweifelhaft statt, während ein Parallelversuch mit Wasser und Hefe keine Resultate ergab. Auf diese Weise war ohne vorherige Darstellung von Zuckerkali ein Gährung eingeleitet, wodurch an Zeit und Material gespart wird. Beim Arbeiten mit dem Niederschlage, der sofort auf Hinzufügung des Bleiessigs zu dem mit Bleizucker ausgefüllten Harn entsteht, ist Brücke dies mit dem Urin desselben gesunden Mannes nicht gelungen.

In diesen Abschnitt gehört noch die Arbeit von Meissner und von Babo<sup>17)</sup>, in so fern als Ersterer weder im Urin von

17) Henle u. Pfeuffer's Zeitschrift f. rat. Med. 1858. 3. R. II. p. 321.

Ammen noch in dem säugender Thiere Zucker nachzuweisen vermochte, vielmehr die Harnsäure als die das CuO reducirende Substanz bezeichnete.

Meissner und v. Babo verfolgten weiter diesen Gegenstand. Sie fanden, dass eine concentrirte Lösung von harnsaurem Kali (von wenigstens 1 %) mit der Fehling'schen Lösung oft schon in der Kälte, immer aber beim Erwärmen, einen weissen feinpulverigen Niederschlag (von harnsaurem Cu<sub>2</sub>O) giebt, der sich bei einem Ueberschuss von CuO beim Erhitzen, unter Ausscheidung von rothem Cu<sub>2</sub>O zum Theil wieder löst. Tröpfelt man die Lösung eines harnsauren Alkalis in kochende Fehling'sche Lösung, so fällt nur Cu<sub>2</sub>O (indem die ganze Harnsäure zersetzt wird) und nicht dessen Verbindung mit Harnsäure heraus. Die Bildung von Cu<sub>2</sub>O geschieht auch schon in der Kälte, (Ferridcyankalium in angesäuerter Lösung). Auf ein Aequivalent  $\bar{U}$ r wurde ein Aeq. Cu<sub>2</sub>O gebildet. Die Produkte dieser Oxydation waren Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, und vielleicht auch ein in feinen kurzen Nadeln krystallisirender Körper.

In der alkalischen  $\bar{U}$ r-Lösung nimmt die Säure wahrscheinlich durch Oxydation ab, je älter sie wird.

Entsteht bei dem angegebenen Verfahren kein Niederschlag von Cu<sub>2</sub>O, so darf man nicht glauben, es habe keine Reduktion stattgefunden, denn durch Kaliumeisencyanid lässt sich das Oxydul immer nachweisen. Dieser Umstand, der auch für den Nachweis von Zucker wichtig ist, findet in dem eigenthümlichen Verhalten des Kreatin und Kreatinin, in geringerem Grade auch des Harnstoffes, welche das Oxydul in Lösung zu erhalten vermögen, seine Erklärung. Es scheidet sich gar kein Oxydul ab, wenn ebenso viel Kreatin in Lösung war, als  $\bar{U}$ r reducirt wurde. Die Verfasser fanden endlich, übereinstimmend mit Leconte, im Harne säugender Frauen eine Vermehrung der Harnsäure, gegenüber dem gewöhnlichen menschlichen Harn.

Endlich ist hier noch die interessante Arbeit des Engländers Schunk<sup>18)</sup> anzuführen. Dieselbe ist, obgleich sie nicht

direkt in meine Untersuchung einschlagende Beobachtungen enthält, für uns in so fern von Bedeutung, als darin eine Quelle für den Zuckergehalt des Urins angegeben wird, — eine Thatsache, die bei diesen Untersuchungen nicht übersehen werden durfte.

Zu diesen Untersuchungen wurde der Verfasser bewogen, durch die vielfachen Forschungen anderer Autoren, über die im Harn auftretenden verschiedenen Pigmente. Obgleich schon Janus Plancus, Prout, Simon, Braconnot, Fontenelle, Cantu und Neubauer, diese Farbstoffe und vorzüglich den blauen häufig beobachtet und untersucht hatten, so war doch Hassal der Erste, der auf das Vorkommen von Indigblau im Urin, als eine gar nicht so seltene Erscheinung hinwies, zugleich aber auch meinte, dass es nur bei pathologischen Processen des Organismus im Urin aufträte. Dieses bestreitet nun Schunk, und untersuchte selbst näher diesen Gegenstand.

Er hatte schon früher gezeigt, dass das Indigblau in der *Isatis tinctoria* nicht präexistire, sondern aus einem von ihm Indican genannten Stoff, durch Einwirkung von Säuren, entstehe. Dieser Körper — Indican — ist im Wasser, Alkohol, Aether löslich, und zerfällt bei Behandlung mit Säuren einerseits in Indigblau, andererseits aber in eine eigenthümliche Art von Zucker. Es lag nun nahe zu untersuchen, in welchem Zustande das Indigblau in solchem Urine vorkomme, in dem seine Gegenwart erst durch Einwirkung von Säuren offenbar würde. Dass im Urin ein dem Indican analoger oder gleicher Körper vorkomme, schien wahrscheinlich, da dieselben Reagentien, welche Indigblau aus dem Indican bildeten, auch das Indigblau aus dem Urin entwickelten. Bei der Behandlung des Urins mit ClH oder SO<sub>2</sub> wird das Gemisch beim Erwärmen braun, und setzt copiose Flocken ab, welche eine auffallende Aehnlichkeit mit einem der Zersetzungsprodukte des Indican — Indigfuscin — besitzen, und weil sie die Formel C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> haben, der Anthranilsäure, einem Zersetzungsprodukte des Indigblaus, gleichen. Die von den Flocken abfiltrirte, alkalisch gemachte Flüssigkeit, giebt eine sehr starke

18) l. c. pag. 15 dieser Abhandlung.

Reduktion des  $\text{CuO}$ , während der Harn vorher bei gleicher Behandlung Nichts dergleichen oder nur sehr schwache Anzeichen von Zuckergehalt bemerken liess, — ein Beweis, dass der Zucker während des Processes gebildet worden war, und nicht prä-existirte. Schunk zieht nun den Schluss, dass im Urin ein Körper existire, welcher durch Säuren in Zucker und die oben-erwähnten braunen Flocken zersetzt werde. Aus Gründen, die der Verfasser nicht detaillirt aufführt, wurde er darauf geführt, dass dieser Stoff Nichts Anderes, als der „wenig bekannte Extraktivstoff“ des Harns sein könne. Wenn Schunk einen Urin nach einander mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak behandelte\*), so erhielt er zuletzt (durch  $\text{NH}_4\text{O}$ ) einen Niederschlag, welcher in den meisten Fällen an Blei gebunden eine kleine Quantität einer Substanz enthielt, welche bei Zersetzung mit Säuren Indigblau lieferte. Aus dergleichen häufigen Beobachtungen schloss Schunk, dass im Urin ein dem Indican ähnlicher Körper vorkomme,

Bezüglich der Methode, nach welcher Schunk das Indigblau darstellte, muss ich auf die citirte Arbeit selbst verweisen, bemerken will ich nur schliesslich, dass dergleichen Untersuchungen in einer so grossen Anzahl von Fällen ein positives Resultat geliefert haben, dass Schunk sich zu der Behauptung berechtigt glaubt: Die indigobildende Substanz sei, wenn auch nicht eine von den normalen Bestandtheilen des Harns, doch viel häufiger, als irgend ein anderer von den abnormen. Nach Schunk's Erfahrungen ist das Auftreten dieses Stoffes, namentlich in sehr geringen Quantitäten durchaus nicht pathologisch, wird von keinerlei Symptomen von Unwohlsein oder Unbehaglichkeit begleitet, und seine Gegenwart oder Abwesenheit kann, weder aus den Gesundheitszuständen des Menschen, noch aus dem Aussehen des Urins selbst, erschlossen werden. Aber auch in pathologischen Fällen lieferte der Harn nicht mehr Indigblau als die Mehrzahl der Gesunden. — Jedenfalls ist die Menge des ausgeschiedenen Indigblaus sehr gering

\*) Vgl. d. Einzelheiten des Processes im 2. Abschnitt.

(nach mehrwöchentlicher Verarbeitung des Urins zweier Individuen erhielt Schunk nur ein Gran Indigo). Die 40 untersuchten Individuen lieferten alle mehr weniger Indigblau, gehörten verschiedenen Geschlechtern, Ständen und Berufen, und einem Alter von 7—55 Jahren an.

[Aus diesen Beobachtungen geht auch hervor, dass durch eine gewisse Nahrung (*Arrowroot*) der Gehalt an indigbildender Substanz beliebig vermehrt werden könne.] Von Kranken wurden untersucht: zwei Patienten mit *Albuminurie*, von denen der Eine kein Indigo zeigte, ferner ein Diabeticus, welcher eine viel grössere Quantität Indigblau lieferte, als Schunk je von irgend einer anderen Probe des menschlichen Harns erhalten hatte.

Der Harn von Pferden und Kühen lieferte verhältnissmässig sehr grosse Quantitäten Indigblau, besonders gilt das vom Pferde.

Ich bin bei der Darstellung der Versuche und Arbeiten der Autoren etwas detaillirt zu Werke gegangen, aber ich konnte die einander widersprechenden Ansichten, um ihnen bei der spätern Vergleichung mit den Resultaten eigener Untersuchungen gehörig Rechnung zu tragen, nicht nur kurz angeben, sondern musste sie den Hauptpunkten nach speciell auführen, um so mehr, als dadurch zum Theil auch Wiederholungen in den folgenden Abschnitten vermieden werden, da viele Versuche genau nach den Angaben der einzelnen Forscher angestellt wurden. Zugleich findet der Leser auch eine vollständige detaillirte Uebersicht des ganzen hierher einschlägigen Materials, und wird dadurch des Nachschlagens in den verschiedenen Werken der Autoren über diesen Gegenstand gänzlich überhoben.

## Zweiter Abschnitt.

### Eigene Untersuchungen und Methoden, nach denen sie angestellt wurden.

Ich gehe jetzt zu den eigenen Untersuchungen über und will hier dieselben chronologisch aufführen, und zugleich darstellen, wie sich nach und nach im Verlaufe der Untersuchungen aus den verschiedenen von den Autoren angegebenen Methoden, wenn man sich so ausdrücken darf, ein Normalverfahren herausstellte, nach dessen Resultaten ich die Gegenwart oder die Abwesenheit des Zuckers annehmen zu müssen glaubte.

Den Harn lieferten theils Schwangere in den zwei letzten Monaten der Gravidität, theils Wöchnerinnen, und zwar wurde derselbe, ausser in zwei Fällen \*) stets mit dem Catheter entnommen und frisch, oft noch warm, der Untersuchung unterworfen. Zugleich stellte ich noch eine Reihe von Parallelversuchen an mit dem Harn von gesunden meist kräftigen Männern, um hierdurch entweder die physiologische *Glycosurie* als nur den Graviden, Wöchnerinnen und Säugenden (Blot) oder dieselbe auch als überhaupt dem normalen menschlichen Harn zukommend (Brücke) festzustellen.

Es wurde im Ganzen der Harn von 30 Personen untersucht: von 7 Schwangeren, 16 Wöchnerinnen und 7 Männern; die Untersuchungen geschahen oft wiederholt, um die Resultate zu controlliren. Daneben wurden, gleichfalls zur

\*) Die beiden Urinproben waren von Frauen aus der Stadt. Das meiste Material verdanke ich der hiesigen geburtshilflichen Klinik; nur in zwei Fällen (d. ebengenannten) konnte ich Urin mit grosser Mühe und nach langem Zureden, durch einige Stadthebammen erhalten, die sich mit dem Gedanken, dass der Harn ihrer „höheren Praxis“ (wörtlicher Ausdruck der Hebammen) chemisch untersucht werden sollte, durchaus nicht vertraut machen wollten; die „gemeine Praxis“ dagegen, bot wegen des Misstrauens der Frauen, ebenso wenig Material.

Controlle, mit einzelnen, dem Harn unmittelbar zukommenden, oder beim Experimentiren erst auftretenden Stoffen, Versuche angestellt. Es sei mir jetzt gestattet, bevor ich auf das Detail der Untersuchungen selbst eingehe, anzugeben, von welchen Gesichtspunkten ich hierbei auszugehen für richtig hielt.

Der sicherste Beweis für den Zuckergehalt eines Harns ist die Darstellung des reinen Zuckers selbst, indem man denselben aus dem zur Syrupconsistenz concentrirten Harn unmittelbar krystallisiren lässt, von Harnstoff und den extractiven Materien durch absoluten Alkohol befreit, aus dem Rückstande mit kochendem Weingeist auszieht und die Lösung verdunstet. Oder man stellt sich durch das Eindampfen des Harns und Extraktion mit Alkohol, Verdunsten und Sättigen mit  $\text{ClNa}$  (Wöhler), die krystallinische Verbindung des Letzteren mit Zucker dar, aus der man durch Lösen der Krystalle und Fällen mit  $\text{SO}_3\text{AgO}$  ein zuckerhaltiges Filtrat bereitet. Der Zucker ist auf diese Weise rein darstellbar (Lehmann)<sup>19)</sup>.

Doch diese beiden Darstellungsweisen erfordern stets einigermaßen erhebliche Zuckermengen, und dazu kommen bisweilen Fälle vor, wo der Zucker nicht krystallisirbar ist, und sich durch das Linksdrehen der Polarisationssebene vom Krümelzucker unterscheidet (Ventzke). Den Angaben Blot's gegenüber, durch eigene Versuche und deren negative Resultate überzeugt, dass wir es hier gewiss mit kleinen Zuckermengen, wenn überhaupt ein solcher vorhanden war, zu thun hätten, wie es auch das niedrige specifische Gewicht sämtlicher Urine bestätigte, gab ich diese Methoden von Hause aus auf, und schlug andere Wege ein, die Gegenwart des Zuckers in den untersuchten Urinen nachzuweisen.

Zunächst war es die allgemein als sicher anerkannte Extraktionsmethode. Man bereitet sich dabei durch Abdampfen des Harns und Extraktion desselben mit Alkohol ein weingeistiges Extrakt, löst dieses im Wasser und macht die später zu beschreibenden Reaktionen. Fällt hierbei die Reaktion,

19) Lehmann, Lehrbuch d. physiol. Chemie 1850. Bd. I. 291.

(namentlich die mit Cu) noch nicht entscheidend aus, so erhält man durch Fällen der alkoholischen Lösung, mit einer gleichfalls alkoholischen Aetzkalklösung, das im Alkohol unlösliche Kalisaccharat, welches jetzt im Wasser gelöst, namentlich mit Cu die schönste Reaktion giebt. Die geringsten Spuren Zucker (0,0001) lassen sich auf diesem Wege entdecken. Dieses Verfahren ist um so mehr beweiskräftig, als hierdurch jeder Körper, der, einerseits ohne der Zuckergruppe zuzugehören, die Zuckerreaktionen nachahmen, andererseits wirkliche Zuckerreaktionen verdecken könnte (siehe den dritten Abschnitt) aus dem untersuchten Urin entfernt wird<sup>20</sup>). Hierbei muss ich noch hinzufügen, dass mir die dunkle Färbung des Urins, die beim Abdampfen desselben stetig an Intensität zunimmt, sehr hinderlich bei der Beurtheilung der Reaktionen auftrat, und dieselben oft gänzlich verdeckte. Ich wandte daher bei einer Anzahl von Experimenten, bevor ich den eingedampften Urin mit Alkohol auszog, die Thierkohle zum Entfärben an, so dass sich der alkoholische Auszug stets wasserklar, oder höchstens sehr schwach gelblich tingirt darbot, wobei ich noch den Vortheil erzielte, dass die Harnsäure mit entfernt wurde, — wovon weiter unten.

Ein zweiter Weg, den ich bei meinen Untersuchungen einschlug, war folgender: Um den Zucker so rein als möglich zu erhalten, oder mit andern Worten, um aus dem Harn, so viel es anging, die neben dem etwaigen Zucker enthaltenen aufgelösten und suspendirten Bestandtheile zu entfernen, wurde der Urin mit neutralem und basisch essigsurem Bleioxyd, oft auch das so erhaltene Filtrat noch mit Ammoniak ausgefällt, wobei ich von der Ansicht ausging, dass auf diese Weise nur noch der Harnstoff und der Zucker zurückbleiben müssten, wenigstens in dem zweiten Filtrat, welches später mit Ammoniak ausgefällt wurde. Denn bei dieser letzten Behandlung lag es nahe anzunehmen, dass das gefällte Bleioxyd den Zucker

21) Neubauer und Vogel, Anleitung zur qual. u. quant. Analyse d. Harns. 3. Aufl. 1858, pag. 66 ff. — v. Gorup-Besanez, Anleitung zur qual. u. quant. zoochem. Analyse 1850, pag. 87 ff.

mechanisch, oder mit ihm zum Bleioxydsaccharat verbunden, mit niederreißen müsste.

Der Vorgang und die Specialitäten beim Behandeln des Urins mit essigsurem Bleioxyd und Ammoniak lässt sich am besten mit den Worten Schunk's<sup>21</sup>) wiedergeben: „When acetate of lead is added to urine, it produces a creamcoloured precipitate, which consists of chloride, sulfate, phosphate, and urate of lead, and contains also a little of the extractive matter of urine, which is, as it were, merely attached to some of these lead compounds, since it is not precipitated from its watery solution by acetate of lead, when in a state of purity. The filtered liquid, which is much paler in colour, than it was before the addition of acetate of lead, gives with basic acetate of lead a second precipitate of a pale cream colour, which consists of the lead compound of the extractive matter mixed with some basic chloride of lead . . . . The liquid filtered from the precipitate with basic acetate of lead is almost colourless. It gives however on the addition of ammonia, an almost white precipitate, the quantity of which is much less, than that of either of the two other precipitates.“

Ergänzend zu dieser genauen Darstellung, die mit meinen Erfahrungen vollkommen übereinstimmt, glaube ich noch Folgendes hinzufügen zu müssen; Beim ersten Fällen, mit Bleizucker, fallen also zum Theil das Chlor und die genannten Säuren an Bleioxyd gebunden heraus, es wird aber daneben auch der Schleim und ein Theil des im Urin etwa enthaltenen Eiweisses mitgefällt. In der Lösung ist also freie Essigsäure enthalten und das Filtrat reagirt demgemäss sauer. In der Flüssigkeit ist aber noch Chlorblei gelöst enthalten und dieses fällt beim Zusatz von bas. essigsaur. Bleioxyd theils als neutrales, theils als basisches Chlorblei fast vollständig heraus, wobei das Letztere eine bernsteingelbe, sich vom übrigen hellen Niederschlage scharf unterscheidende, die tiefste Stelle desselben

21) l. c. Eine Uebersetzung des Originals verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Schmidt.

einnehmende Portion darstellt. Der Rest des Eiweisses und die extractiven Materien fallen ebenfalls heraus. Das Filtrat reagirt alkalisch oder neutral. Es bleibt in demselben nur Chlorblei, soviel es löslich ist, der Ueberschuss des Bleiessigs, der Harnstoff und der etwaige Zucker zurück. Auf Zusatz von Ammoniak wird nun das Blei als Oxyd vollständig abgetrennt und die Flüssigkeit muss also nur Harnstoff und Zucker enthalten, neben dem Ammoniak.

Ich habe aber schon oben erwähnt, dass bei diesem dritten Bleiniederschlage auch der Zucker leicht mit niedergedrungen werden kann, und habe mich von der Wahrheit dieser Vermuthung im Verlaufe der Untersuchung zu überzeugen Gelegenheit gehabt.

Die einzelnen auf diese Weise von den drei Bleiniederschlägen erhaltenen Filtrate wurden nun den Zuckerproben unterworfen. Als ich auf den genannten Wegen (alkoholischer Auszug, Ausfällen des Harnes mit Blei) den Harn bereits bei mehreren Frauen und Männern untersucht hatte, kam mir der oben erwähnte Aufsatz von Brücke: „Darf man Urin, in welchem der Zucker quantitativ bestimmt werden soll, vorher mit Bleiessig ausfällen?“ zu Gesichte. Den in diesem Aufsätze enthaltenen Ansichten und Erfahrungen Rechnung tragend, wurden nun die Bleiniederschläge, den ersten durch Bleizucker erhaltenen ausgenommen, auf Zucker untersucht. Dieselben wurden entweder in Kali gelöst, den Zuckerproben unmittelbar unterworfen, oder wir suchten aus ihnen den ihnen etwa anhaftenden Zucker durch Säuren, Durchleiten von SH-Gas, oder durch SK abzuscheiden, worauf die abfiltrirten Flüssigkeiten auf Zucker untersucht wurden.

Was nun die Zuckerproben selbst anlangt, die zur Erkennung des Zuckers angewandt werden, so sind folgende die hauptsächlichsten <sup>23)</sup>:

23) Vgl. Neubauer und Vogel, v. Gorup-Besanez II. cc., auch Урокониѣ Др. Смирнова, Москва 1852, p. 111 ff.

Im dritten Abschnitt werde ich auf die Proben noch einmal zurückzukommen Gelegenheit haben.

1. Die Tommer'sche Probe mit Kupfervitriol + KO, oder Kupfervitriol + KO + Weinsäure (Fehling'sche, Barreswill'sche Probestlüssigkeit, *liquide bleu*, *liqueur cupro-potassique*). Dieselbe gründet sich darauf, dass der Zucker bei Gegenwart von Kali und Kupferoxyd sich auf Kosten des Letzteren oxydirt, und sich dabei das  $\text{Cu}_2\text{O}$  entweder als gelbes (Oxydulhydrat) oder als schönrothes Pulver, langsamer in der Kälte, rascher aber beim gelinden Erwärmen absetzt. Diese Reaktion ist die empfindlichste, und nächst der reinen Darstellung des Zuckers die sicherste; sie zeigt, wie Lehmann angiebt, noch 0,0001 Zucker in der untersuchten Flüssigkeit an. Nur ist aus der beim Experimentiren auftretenden Reduktion des  $\text{CuO}$  zu Oxydul, der Schluss auf die Gegenwart von Zucker nicht voreilig zu ziehen. Ein Hauptbestandtheil des Harns, die Harnsäure, hat gleichfalls die Eigenschaft das  $\text{CuO}$  zu Oxydul zu reduciren, wie es die Untersuchungen Berlin's, Leconte's, v. Babo's und Meissner's übereinstimmend gezeigt haben. (Einen Unterschied gäbe allerdings die Temperatur, bei welcher die Reduktion durch Zucker und Harnsäure bewirkt wird.) Beim langen Kochen kann auch durch andere, namentlich eiweissartige Stoffe etwas Oxydul neben  $\text{SCu}$  ausgeschieden werden. Endlich kommt bei längerem Stehen der Probestlüssigkeit eine Zersetzung derselben zu Stande, wodurch oft spontan, stets aber beim gelindesten Erwärmen der Flüssigkeit für sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausgeschieden wird. Bei gehöriger Beachtung dieser Cautelen ist, wie gesagt, die Trommer'sche Probe die beste. — Zu erwähnen ist hier noch die häufige Erscheinung, auf welche auch Brücke, v. Babo und Meissner aufmerksam machen, dass nämlich, obwohl eine Reduktion des  $\text{CuO}$  stattgefunden, doch keine Ausscheidung von Oxydul sichtbar wird. (Vgl. pag. 14 und 22 dieser Abhandl.)

Bei meinen Versuchen wandte ich eine weinsaure Kalikupferlösung an, die c. alle zwei Tage frisch bereitet wurde. Die Lösung war zugleich titirt und zwar folgendermassen: die saccharimetrische Kupferlösung enthielt auf:

1 Litre Wasser = 34,639 grm  $\text{CuOSO}_3$  + 5 aq.,

die saccharimetrische Weinsäurelösung enthielt auf:

1 Litre Wasser = 375 grm.  $\bar{T}$ HO und

die saccharimetrische Kalilösung enthielt auf:

1 Litre Wasser = 150 grm. KOHO.

Von diesen Lösungen wurden von der Cu- u. KO-Lösung zu 10 Theilen, von der  $\bar{T}$ -Lösung 2 Theile jedesmal gemischt und zu den Proben verwandt. Die Mischung hätte also zur quantitativen Analyse verwandt werden können, es lag aber eine derartige Untersuchung nicht im Plane dieser Arbeit, und ich wandte die Probeflüssigkeit nur zur qualitativen Bestimmung unter Berücksichtigung jener obenerwähnten Cautelen an.

2. Die Boettger'sche Probe. Der Zucker oxydirt sich bei Gegenwart von Alkalien und entzieht, wenn man einem solchen Gemisch *Magisterium Bismuthi* zusetzt und kocht, einen Theil des Sauerstoffs und verwandelt das weisse Wismuthoxyd zu schwarzem Wismuthsuboxyd. Die Harnsäure, welche eine Reduktion des CuO bewirkt, übt keinen Einfluss auf das Wismuthoxyd aus, und diese Reaktion verbunden mit der Reduktion des CuO schliesst die Gegenwart der Harnsäure aus, und sprechen für die des Zuckers. Aber auch hierbei sind Vorsichtsmassregeln nöthig. Ein SH-Gehalt des Harns, bei den Operationen frei werdender Schwefel, können leicht Täuschungen veranlassen. Auch ist die Probe lange nicht so scharf, wie die Trommersche; gleichwohl ist sie immer noch sehr deutlich, und sicherer als viele andere Proben (0,001—0,002 Zucker-gehalt geben noch eine deutliche Reaktion).

3. Eine weniger sichere Probe, jedoch als eine ergänzende ganz brauchbare Methode ist die von Heller (auch Moore, Malaguti). Wird eine zuckerhaltige Flüssigkeit mit ätzenden Alkalien versetzt und erwärmt, so wird sie Anfangs gelb, dann aber immer dunkler, bis sie eine braunrothe Farbe angenommen hat. Diese Erscheinung beruht gleichfalls auf einer Oxydation des Zuckers zu Humus- und Ameisensäure. Setzt man zu einer solchen braunen Flüssigkeit concentrirte Salpetersäure hinzu, so soll sich ein eigenthümlicher süsslich stechender Geruch nach

Caramel- und Ameisensäure entwickeln\*). (Auch diese Probe ist von mir als bestätigender Versuch neben den ersten beiden angewandt worden).

4. Eine nicht zu übersehende Probe ist die Gährungsprobe, indem man eine Portion zuckerhaltigen Harns in einem alkalimetrischen Apparat von Fresenius bei angemessener Temperatur (v. 12—25°) mit Bierhefe gähren lässt. Der Zucker zerfällt nach der Formel:



Die Probe, welche leicht zu Irrthümern führen kann (vgl. Leconte pag. 7 dieser Abhandlung) erfordert ausserdem noch grössere Zuckermengen um irgend welche deutliche Resultate, geschweige denn solche Mengen von Zersetzungsprodukten zu liefern, dass man, wie Herr Blot, sogar Proben von so bereitetem Alkohol Anderen zu zeigen in den Stand gesetzt wird. Ich unterliess daher diese Methode ganz, um so mehr, als die drei vorhergehenden Proben zusammen kein zweifelhaftes Resultat ergeben.

5. Die Polarimetrie von Biot leidet gleichfalls an manchen Unsicherheiten, insofern, als die Ablenkung nach rechts uns durchaus noch nicht Zucker, sondern überhaupt nur einen Körper anzeigt, welcher die Polarisationssebene nach rechts zu drehen vermag. Enthält zum Beispiel der Harn Terpentin, so wird die Polarisationssebene gleichfalls stark nach rechts gedreht werden. Im Harn kommt aber auch linksdrehender Zucker vor (Ventzke), und trifft derselbe zufällig mit rechtsdrehendem zusammen, so kann die Drehung leicht, selbst bei grösseren Mengen von Zucker, gleich 0 werden.

Meiner Meinung nach kann der polarimetrischen Methode nur ein sehr untergeordneter Werth beigelegt werden, und wurde aus diesem Grunde einerseits, andererseits aber, weil

\*) Wiederholte Versuche an Zuckerlösungen haben mir diesen Geruch nicht dargeboten; im Gegentheil, es fand stets ein exquisiter Geruch nach NO<sub>2</sub> statt, wie sich die Commilitonen und der Herr Prof. Schmidt häufig zu überzeugen Gelegenheit hatten.

auch die Beschaffung und Handhabung des erforderlichen Apparats bei sehr kleinen Quantitäten von Zucker schwierig und zeitraubend, mithin nicht praktisch ist, diese Methode von mir nicht angewandt.

Die übrigen Methoden sind: 6. Die von W. Krause, mit dem sauren chromsauren Kali<sup>23</sup>). Dieselbe ist aber unbrauchbar, weil sie nur grössere Mengen Zucker nachweist, und weil fast alle organischen Stoffe die Chromsäure bei geeigneter Temperatur zu Chromoxyd reduciren (W. Kühne)<sup>24</sup>).

7. Die Methode von Pettenkofer. Man mischt die Zuckerlösung mit gereinigter Ochsgalle und setzt so lange concentrirte SO<sub>3</sub> zu, bis sich die gefällte Choleinsäure wieder löst. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei Anfangs blass kirschroth, dann purpurfarben und endlich tief dunkelviolet. Die Probe könnte allenfalls zur Bestätigung angewandt werden.

8. Maumené's Methode. Man tränkt wollenes Gewebe mit einer Auflösung von Zinnchlorid und bringt auf das getrocknete Zeug einen Tropfen Zuckerlösung. Die Stelle schwärzt sich beim Erwärmen auf 100° intensiv schwarz. Doch auch andere Kohlenhydrate können diese Verwandlung bei gleicher Behandlung erleiden. Daher ist diese Probe unzuverlässig, wie auch:

9. u. 10. Die Proben von Runge und Reich. Wird Zuckerlösung mit verdünnter SO<sub>3</sub> im Wasserbade abgedampft, so entsteht ein schwarzer glänzender Fleck (Runge). Salzsäure wirkt ähnlich (Reich).

Von den genannten 10 Proben habe ich nur die ersten 3 angewandt, aus den bereits näher auseinandergesetzten Gründen.

Der kürzeren Bezeichnung wegen, will ich im Folgenden den durch Bleizucker erhaltenen Niederschlag mit **a**-Niederschlag, den durch Bleiessig erhaltenen mit **b**-Niederschlag, und den durch Ammoniak erzeugten mit **c**-Niederschlag bezeichnen. Die resp. Filtrate würden demgemäss

23) Henle und Pfeuffer, Z. f. r. M. Neue Folge, Bd. VII. pag. 342.

24) Ebendasselbst Bd. VIII. pag. 139.

mit **a**-, **b**-, **c**-Filtrat zu bezeichnen sein. Die Trommer'sche Probe soll mit **Tr. Pr.**, die Boettger'sche mit **B. Pr.**, die Heller'sche mit **H. Pr.** bezeichnet sein.

Ebenso soll die Reaktion der Flüssigkeiten mit **s** (sauer), **a** (alkalisch), **n** (neutral), das spezifische Gewicht mit **sp. G.** bezeichnet werden.

Die Färbung der Flüssigkeiten wurde nach der im Neubauer angegebenen Scala<sup>25</sup>) bestimmt, und folgende Abkürzungen zur Bezeichnung gewählt:

- |                           |                                 |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1) Blassgelb — <b>bg.</b> | 5) Gelbroth — <b>gr.</b>        |
| 2) Hellgelb — <b>hg.</b>  | 6) Roth — <b>r.</b>             |
| 3) Gelb — <b>g.</b>       | 7) Braunroth — <b>brr.</b>      |
| 4) Rothgelb <b>rg.</b>    | 8) Rothbraun — <b>rbr.</b>      |
|                           | 9) Braunschwarz — <b>brsch.</b> |

Die letzten 4 Farben kamen nie zur Beobachtung.

Ich gebe jetzt chronologisch die Reihe der von mir angestellten Versuche:

### Controllversuche.

a) Durch Behandlung einer Lösung von Rohrzucker mit einigen Tropfen Schwefelsäure und gelindes Aufkochen, wurde eine Lösung Krümelzucker dargestellt. Dieselbe ergab geprüft mit **Tr. Pr.** — schon beim gelinden Erwärmen starke Reduktion des CuO zu schön rothem Oxydul; mit **B. Pr.** = starke Schwärzung, durch Bildung des Suboxyds und mit **H. Pr.** = starke Bräunung, (auf Zusatz von NO<sub>2</sub> ein Geruch nach Caramel und Ameisensäure nicht deutlich wahrnehmbar).

b) Eine alkoholische Zuckerlösung mit alkoholischer Kalilösung ergab einen Niederschlag von Zuckerkali, welches in Wasser gelöst und den genannten drei Proben unterworfen deutliche Zuckerreaktionen gab.

c) Harnsäure in Kali gelöst ergab:

mit **Tr. Pr.** = beim Kochen starke Reduktion des CuO zu Oxydul;

mit **B. und H. Pr.** = O.

25) l. c.

d) Harnstoff ergab weder mit Cu, noch mit Bi, noch mit Kali eine Reaktion.

#### Versuch I.

K. T. Wöchnerin, vor 7 Tagen entbunden; Milchsekretion reichlich, Wochenfluss normal, Allgemeinbefinden gut. Urin g., s., sp. G. = 1014, wird mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällt. Die Bleiniederschläge wurden nicht untersucht.

Das a-Filtrat bg., s., ergibt: mit Tr. Pr. = beim Kochen eine Grünfärbung und nach längerem Stehen eine höchst schwache Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; mit B. Pr. = O; mit Kali = leichte Gelbfärbung.

Das b-Filtrat n. ergibt dieselben Resultate wie d. a-Filtrat. Reiner Harn reducirte die blaue Probestlüssigkeit erst beim längeren Kochen; mit B. Pr. = leichtes Grauwurden des  $\text{BiO}_3$ , mit H. Pr. = dunkler Gelbwerden.

#### Versuch II.

A. M. Gravide im 9. Monate, Vorfall der Vagina und des Rectum, Bronchialkatarrh, Emphysem. Urin g., s., sp. G. = 1021.

350 CC auf  $\frac{1}{3}$  des Volums eingedampft, und mit Alkohol ausgezogen. Nach 24 St. filtrirt, der Alkohol abgedampft, und der Rückstand geprüft ergibt:

mit Tr. Pr. beim Kochen Farbenwechsel von grün, hellgrün, olivengrün, braun, rothbraun. Eine Ausscheidung von Oxydul erfolgte aber nicht (starker Ammoniakgeruch); mit B. Pr. = das  $\text{BiO}_3$  wird braun, nicht grau.

#### Versuch III.

K. O. Gravide im 10. Monat, gesund. Urin g., schwach s., sp. G. = 1014.

Eine Portion auf  $\frac{1}{3}$  verdampft und mit starkem Alkohol (92%) ausgezogen, das Filtrat mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Es entsteht ein wolkiger Niederschlag, von dem nach 24 St. die drüberstehende Flüssigkeit abfiltrirt wird.

Der Niederschlag löslich in Wasser, giebt mit den drei Proben keine Reaktion, mit  $\text{NO}_3\text{AgO}$  einen weissen Niederschlag, der sich in  $\text{NO}_3$  löst.

Die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft giebt: mit Tr. Pr. = grüne Färbung, mit Uebergang in's Braun, keine Ausscheidung von Oxydul; mit B. Pr. = braungelbe Färbung.

#### Versuch IV.

K. T. (V. I.) Urin g., s., sp. G. = 1010. Der alkoholische Auszug sowohl für sich, als auch mit alkoholischer Kalilösung behandelt, ergab dieselben Resultate wie bei V. II und III. Der nach dem Ausziehen mit Alkohol auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand in Kali gelöst reducirt Cu, giebt aber mit Bi = 0.

#### Versuch V.

A. M. (V. II) ergab bei gleicher Behandlung, wie in II, III, IV, dieselben Resultate.

#### Versuch VI.

A. J. Gravide im 9. Monat, gesund, Milch vorhanden, Urin g., s., sp. G. = 1021.

1) reiner Harn: mit Tr. Pr. = gelbgrüne Entfärbung, mit B. Pr. = leichte Bräunung, mit H. Pr. = leichtes Tieferwerden des Gelb.

2) Der Urin mit neutralem und bas. essigsauerm Bleioxyd gefällt und filtrirt:

d. a-Filtrat bg., s., giebt mit Tr. und B. Pr. = keine Reduktion, mit H. Pr. = g.

d. b-Filtrat, grünlich-weiss, alkalisch, giebt mit Tr. und B. Pr. = 0, mit H. Pr. = bg.

Der a und b Niederschlag wurden nicht untersucht.

3) Der alkoholische Auszug ergab die Resultate von II.

4) Die Kalisacharatprobe giebt mit Tr. Pr. beim längeren Kochen eine höchst schwache Reduction, mit B. Pr. = schwach Grau; H. Pr. = g.

#### Versuch VII.

N. N. Wöchnerin, vor 5 Tagen entbunden, gesund, starke Milchsekretion, Urin trübe g., s., sp. G. = 1021, giebt mit Tr. Pr. = Entfärbung, keinen Niederschlag, mit H. Pr. = Vertiefung des Gelb mit B. Pr. = Bi + KO = leichte Bräunung, Bi +  $\text{CO}_2\text{NaO}$  = sehr schwache Bräunung, fast 0.

Der Urin mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd gefällt und filtrirt:

d. a-Filtrat, weiss, s., mit Tr. Pr. = leichte Grünfärbung aber auch beim Stehen keine Ausscheidung von Oxydul, mit B. Pr. = Verfärbung (?), mit H. Pr. = leicht g.

d. b-Filtrat, grünlich-weiss, a., giebt mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = keine deutl. Reaktion, mit H. Pr. = sehr schwaches G.

Der a- und b-Niederschlag wurden nicht untersucht.

#### Versuch VIII.

M. S. Wöchnerin, vor 6 Tagen entbunden, Milchsekretion mehr als normal, das Allgemeinbefinden gut, Lochien normal. Urin hg., s., sp. G. = 1021: ,

reiner Harn giebt mit Tr. Pr. = Entfärbung, kein Niederschlag, mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g.

der Urin mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd gefällt u. filtrirt:

d. a-Filtrat, weiss, s., giebt mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g.

d. b-Filtrat, weiss, a., giebt mit Tr. und B. Pr. = 0, mit H. Pr. = schwach gelb.

Der a- und b-Niederschlag wurden nicht untersucht.

Der alkoholische Auszug ergab die Resultate wie in V. II.

Die Kalisaccharatprobe gab mit Tr. Pr. = Spuren von Reduction, mit B. Pr. = 0 (?), mit H. Pr. = gelb.

#### Versuch IX.

E. L., Gravid im 8. Monat, gesund, Spuren von Milch, Allgemeinbefinden gut. Urin g., s., sp. G. = 1021, giebt mit Tr. Pr. = Entfärbung, keine Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , grauer Niederschlag, mit B. Pr. = leichte Bräunung, mit H. Pr. = vertieftes Gelb.

Die Behandlung mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd ergab keine Resultate.

Der alkoholische Auszug ergab mit Tr. Pr. = Grünfärbung, und einen grünen Niederschlag, mit B. Pr. = Bräunung d.  $\text{BiO}_3$ . Die Kalisaccharatprobe ergab keine Resultate.

#### Versuche X, XI, XII.

K. T. (V. I, IV), Urin g., s., sp. G. = 1014.

K. O. (V. III), Urin rg., s., sp. G. = 1014.

M. S. (V. VIII), Urin g., s., sp. G. = 1021.

Die alkoholischen Auszüge und die Kalisaccharatproben ergaben für X und XII, wie bei II. Bei XI nur die Kalisaccharatprobe angewandt, die Resultate wie bei IX.

#### Controllversuch.

e) Bleiessig mit Kalilösung gemischt, bildet eine wasserklare Flüssigkeit, die zu mehreren Proben frischen Harns gesetzt, eine bedeutende Bräunung desselben beim Kochen bewirkt und beim Stehen sieht man einen dunklen Bodensatz sich absetzen.

#### Versuch XIII.

N. N. Gravid im 10. Monat, gesund, Milch vorhanden, Urin (ohne Catheder erhalten) g., s., sp. G. = 1014, ergiebt mit Tr. Pr. = grüne Verfärbung, mit B. Pr. = leichte Bräunung, mit H. Pr. = stärkeres Gelb.

Der Urin wurde mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd gefällt und filtrirt:

Das a- und b-Filtrat ergaben die Resultate wie bei VIII; die Niederschläge nicht untersucht.

Das alkoholische Extract ergab die Resultate von II, die Kalisaccharat Probe die von XI.

#### Versuch XIV.

M. S., Wöchnerin, am 2. Tage nach der Geburt, Milchsekretion gut, das Allgemeinbefinden desgleichen. Urin hg., s., sp. G. = 1014. Sowohl reiner Harn, als auch der nach Behandlung mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd erhaltene, ergaben die Resultate von Versuch VIII. Es wurden daher nach der Angabe Kirsten's:

75 CC Urin auf 15 CC eingedampft, in einer verschliessbaren Flasche mit starkem Alkohol (92 %) übergossen und auf 15 St. abgesetzt. Der alkoholische Auszug wurde abfiltrirt, und auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, (der Alkohol war

vollständig verjagt), in destillirtem Wasser gelöst und mit der Kupferlösung versucht\*). Erst nach längerem Erwärmen zu Anfange des Kochens ging die grünliche Färbung allmählig in's Olivengrüne und endlich in's Weingelbe über. Eine Trübung aber, oder eine Ausscheidung von Oxydul erfolgte auch jetzt nicht. Als das Reagensgläschen aber eine Zeit gestanden hatte, trübte sich die Flüssigkeit plötzlich und wurde graugrün bei auffallendem Lichte (broncefarbig bei durchfallendem). Der Versuch mit der B. Pr. ergab nur eine leichte Bräunung der  $\text{BiO}_3$ .

### Controllversuche.

- f) Galle mit Tr. und B. Pr. geprüft, giebt keine Resultate.  
 g) Eine Lösung von phosphorsaurem NaO wurde mit Wasser verdünnt, und so lange Ur dazugesetzt, als sich noch davon löste [Bildung des sauren phosphorsaurem NaO]. In der Flüssigkeit wurde noch Harnstoff gelöst. Das Gemisch wurde nun mit überschüssigem Wasser versetzt und auf das Dampfbad gesetzt. Nach langsamem Verdampfen, wurde der Rest mit starkem Alkohol vermischt und auf c. 12 St. in der gewöhnlichen Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche bei Seite gestellt. Nach dem Verdunsten des Alkohols (auf dem Dampfbade) ergab die Prüfung mit den drei Proben kein Resultat.

### Versuche XV, XVI

K. T. (V. I, IV, X) u. M. S. (V. VIII, XII.) Der Urin wurde genau nach der Kirsten'schen Methode geprüft, ergab aber mit Tr. Pr. den obengeschilderten Farbenwechsel, und keine Trübung, keine Ausscheidung von Oxydul; mit B. Pr. = 0. Auch kein Kalisaccharat. Ebensowenig Erfolg hatte diese Untersuchungsmethode in

### Versuch XVII.

Mein Harn wurde genau nach der Angabe Kirsten's geprüft, und ergab dieselben Resultate wie in Versuch XIV.

\*) Ein Unterschied zwischen dem von Kirsten angegebenen Verfahren und dem von mir angewandten ist also nicht vorhanden.

### Versuch XVIII.

A. T. Wöchnerin, vor 3 Tagen entbunden, gesund, Milchsekretion gut. Urin g., s., sp. G. = 1021; reiner Urin giebt mit Tr. Pr. = Entfärbung und Trübung, mit B. Pr. = Bräunung, mit H. Pr. = stark g.

Der Urin nach Kirsten's Methode untersucht ergab mit Tr. Pr. = eine sehr starke Bräunung der Flüssigkeit und einen grauen Niederschlag, selbst am anderen Tage jedoch keine Ausscheidung von Oxydul, mit B. Pr. = 0.

Der Urin wurde mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd ausgefällt und filtrirt:

d. a-Filtrat hg., s., giebt mit Tr. Pr. = wie früher Grünfärbung, keine Ausscheidung von Oxydul; mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g.

d. b-Filtrat weiss, n. giebt mit Tr. und B. Pr. = 0.

Der a- und b-Niederschlag wurden nicht untersucht.

### Versuch XIX\*).

M. M. Wöchnerin seit 5 Tagen, gesund, Milch- und Lochiensekretion gut. Urin hg., s., sp. G. = 1014, reducirt für sich Cu, aber nicht Bi.

Der Urin wurde mit neutr. u. bas. essigs. Bleioxyd, und Ammoniak nach der Reihe ausgefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (bg., s.,) mit Tr. Pr. nach längerem Kochen und Stehen eine höchst schwache Reduktion. Mit B. Pr. = keine deutliche Reaktion.

d. b-Filtrat (grünlich - weiss, a.) mit Tr. und B. Pr. = 0. (Mit Tr. Pr. nach langem Kochen und Stehen eine sehr schwache Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .)

d. c-Filtrat weiss, a., vom Ammoniak durch Verdunsten befreit und geprüft ergab keine Zuckerreaktionen.

d. a-Niederschlag nicht untersucht; d. b-Niederschlag, mit Wasser gewaschen, giebt in KO gelöst mit Tr. und B. Pr. = 0. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt, filtrirt, das Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$

\*) Um diese Zeit erhielt ich die Arbeit Brücke's in Mole'schott's: Untersuchungen etc., zugleich durch die Güte des Herrn Prof. Schmidt die Uebersetzung der Arbeit Schunk's.

neutralisirt giebt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr.\*) = leichtes Grau, mit H. Pr. = g.

d. c-Niederschlag mit ClH behandelt, filtrirt, das Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt ergab: mit Tr. Pr. starke Reduktion,

$\text{BiO}_3$	
<p>mit B. Pr.:  <math>\text{BiO} + \text{KO} = \text{Schwärzung}</math>  <math>\text{Bi} + \text{CO}_2\text{NaO} = \text{Grau}</math></p>	<p>käuflicher:  wie beim eigenen,</p>
<p>mit H. Pr. = rg.</p>	

Das von Schunk beschriebene Indigblau nicht gefunden.

Ein alkoholischer Auszug einer zweiten Portion Urin, nach Kirstens Methode geprüft, ergab beim Kochen mit Tr. Pr. die olivengrüne Verfärbung und einen spät sich einstellenden grauen Niederschlag; mit B. Pr. = Bräunung.

Beim Versuch Zuckerkali darzustellen, ergab sich mit der Tr. Pr. = sehr schwache Reduktion, mit B. Pr. = fast 0, mit H. Pr. = Gelbfärbung.

### Versuch XX.

A. T. (V. XVIII.) Urin hg., s., sp. G. = 1021, reducirt für sich der  $\text{CuO}$ , nicht aber  $\text{BiO}_3$ .

Eine Portion Urin wurde nach der Reihe mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (hg., s.) mit Tr. Pr. = Grünfärbung der blauen Flüssigkeit, mit B. Pr. = 0.

d. b-Filtrat (weiss, n.) mit Tr. und B. Pr. = 0. Desgleichen das c-Filtrat.

d. a-Niederschlag nicht untersucht, d. b-Niederschlag giebt, mit destillirtem Wasser gewaschen, in KO gelöst: mit Tr. und B. Pr. = 0; mit  $\bar{O}$  zerlegt, filtrirt, das Filtrat ergiebt mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. = schwach Grau, mit H. Pr. = g.

d. c-Niederschlag mit Wasser gewaschen, und in KO gelöst, giebt mit Tr. und B. Pr. keine deutliche Reaktion,

\* Ich wandte hier sowohl käufliches als auch selbstbereitetes  $\text{BiO}_3$  an. Mit Aetzkali war die Probe selbst bei reiner Zuckerlösung stets prägnanter als mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$ .

mit ClH zerlegt, filtrirt; das Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt mit Tr. Pr. = Reduktion, mit B. Pr.

$\text{BiO}_3$	
<p>eigenes:  <math>\text{Bi} + \text{KO} = \text{Grau}</math>  <math>\text{Bi} + \text{CO}_2\text{NaO} = \text{schwach Grau}</math>  mit H. Pr. = rg.</p>	<p>käufliches:  Grau  Grau, (stärker als bei selbstbereitetem),  mit H. Pr. = rg.</p>

Indigblau nicht gefunden.

Ein alkoholischer Auszug einer zweiten Portion desselben Urins nach Kirsten's Methode geprüft zeigte die Resultate von V. XIX. Die Kalisaccharat-Methode ergab keine Resultate.

### Controllversuche.

h) Oxalsäure mit KOHO oder  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt beim Prüfen mit Tr. Pr., wiederholt eine schwache Reduktion. Bei der B. und H. Pr. dagegen waren keine Resultate.

i) Kartoffel- und Traubenzucker in Wasser gelöst, wurden mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd behandelt; es erfolgte jedoch keine Fällung. Erst auf Zusatz von Ammoniak entstand ein dicker käsiger Niederschlag, welcher in KO gelöst mit Tr., B. u. H. Pr. starke Zuckerreaktionen gab. Das Filtrat reagirte durchaus nicht.

### Versuch XXI.

A. P., junger Mann von 25 Jahren, gesund. Urin hg., s., sp. G. = 1014.

Eine Portion Urin mit Alkohol extrahirt (nach Kirsten's Methode) ergab die Resultate von XIV. Die Kalisaccharatprobe ergab keine Resultate.

200 CC desselben Urins wurden mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (weiss, s.), mit Tr. und B. Pr. = 0. Das b- und c-Filtrat desgleichen.

d. a-Niederschlag nicht untersucht; der b-Niederschlag giebt:

in KO gelöst: mit Tr. und B. Pr. = 0; mit  $\bar{O}$  zerlegt: das Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, giebt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. = schwach grau, mit H. Pr. = g.

mit  $\text{SO}_3$  zerlegt; das röthliche Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt mit Tr. Pr. = stärkere Reduktion, mit B. Pr. = Grau, mit H. Pr. = rg.

mit SH zerlegt: das Filtrat sauer, giebt neutralisirt mit Tr. Pr. = höchst schwache Reduktion, mit B. Pr. 0 (?).

d. c-Niederschlag: in KO gelöst, giebt mit Tr. u. B. Pr. = 0. mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt, das gelbliche Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion mit H. Pr. = gelb.

mit  $\text{SO}_3$  zerlegt, das röthliche Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, giebt mit Tr. u. B. Pr. = schwache Reduktion (jedoch stärker als durch  $\bar{\text{O}}$ ), mit H. Pr. = gelb.

mit SH zerlegt, Filtrat sauer, weiss, giebt mit Tr. Pr. sehr schwache Reduktion, mit B. Pr. = Verfärbung (?) mit H. Pr. = gelb.

#### Versuch XXII.

M. T. Wüchnerin, vor 10 Tagen entbunden, gesund, starke Lochien, Milchsekretion normal. Urin hg., s., sp. G. = 1014, reducirt Cu, nicht aber Bi (nach längerem Kochen leichte Bräunung).

Der alkoholische Auszug und die Kalisaccharatprobe ergaben die Resultate von XXI.

Der Urin wurde nach der Reihe mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (blg., s.) der b- und c-Filtrat = 0. Der a-Niederschlag wurde nicht untersucht.

d. b-Niederschlag gewaschen und in KO gelöst, mit Tr. und B. Pr. fast 0, mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt; das gelbliche Filtrat neutralisirt giebt mit Tr. und B. Pr. = Reduktion, mit H. Pr. = g.

mit  $\text{SO}_3$  zerlegt; das bräunlich-gelbe Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt mit Tr., B. und H. Pr. = stärkere Reaktion als beim Zerlegen mit  $\bar{\text{O}}$ .

d. c-Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit verdünnter  $\text{SO}_3$  zerlegt ergab eine blaue Färbung, filtrirt. d. Niederschlag: blau, in KO gelöst, mit Tr. und B. Pr. = 0.

d. Filtrat: röthlich-braun, giebt neutralisirt, mit Tr. und B. Pr. starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung.

#### Versuch XXIII.

N. J. junger Mann von 25 Jahren, gesund. Urin s., gr. sp. G. = 1021. [Der Harn ist des Morgens gelassen, nachdem am Abend vorher eine grosse Quantität Kartoffelstärkemehl genossen worden war.]

1) Eine Portion Urin wurde mit neutral. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergab:

d. a-Filtrat (bg., s.), mit Tr. Pr. längere Zeit gekocht eine Trübung, mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g.

d. zweite Filtrat (Ak) giebt mit Tr. und B. Pr. = 0. Der a-Niederschlag wurde nicht untersucht. Der zweite, durch Ammoniak bewirkte Niederschlag ergab: in KO gelöst mit Tr. u. B. Pr. = 0.

mit  $\text{SO}_3$  zerlegt und das Filtrat neutralisirt; — dasselbe giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion.

2) Der Harn wurde mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (s., hg.) mit Tr. Pr. = Entfärbung, nach einigen Stunden schwache Ausscheidung von Oxydul; mit käuflichem  $\text{BiO}_3$  Bräunung\*) mit dem eigenen nicht.

d. b-Filtrat (a., w.) giebt mit Tr. Pr. erst nach langer Zeit eine sehr schwache Reduktion, mit B. Pr. = 0, d. c-Filtrat mit Tr. und B. Pr. = 0.

d. a-Niederschlag wurde nicht untersucht; d. b-Niederschlag, in KO gelöst giebt: mit Tr. Pr. = 0, mit B. Pr., mit käuflichen  $\text{BiO}_3$  = Grau, mit dem eigenen = 0.

mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt: das weisse Filtrat, mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt: mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion, mit H. Pr. = gelb.

mit  $\text{SO}_3$  zerlegt; d. röthliche Filtrat neutralisirt giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = gr.

d. c-Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit verdünnter  $\text{SO}_3$  zerlegt, filtrirt; das violett-rothe Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, giebt mit Tr. und B. Pr. = Reduktion. Kein Indigblau.

\*) Vgl. Controllversuche I und m.

### Controllversuch.

k) Salicin und Phloridzin geben mit alkalischer Kupferlösung auch eine, wenngleich sehr schwache Reduktion, Letzteres stärker als das Erstere.

#### Versuch XXIV.

P. S. gesunder Mann; Nachmittagsharn s., gr., sp.G. = 1021. Der alkoholische Auszug zeigte mit Tr. Pr. = Grünfärbung und graugrünen Niederschlag, mit B. Pr. = Bräunung; die Kalisaccharatprobe ergab keine Resultate.

### Controllversuche.

l) bas. salpetersaures Wismuthoxyd aus der Officin mit Kalilauge erhitzt, zeigt ein Grauwerden, dasselbe geschieht auch beim Kochen mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$ . Eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd wurde mit Kali gefällt, und der Niederschlag mit Kalihydrat und  $\text{CO}_2\text{NaO}$  gekocht, — derselbe ergab aber nur eine hellgelbe Verfärbung, durchaus aber nicht graubraun. Das käufliche Präparat ist also dubiös\*).

m) Dasselbe Präparat mit Wasser gekocht giebt eine saure Flüssigkeit; diese mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt mit Tr. Pr. = Reduktion, mit B. Pr. = schwaches aber deutliches Grau.

Das nach Abgiessen der Flüssigkeit bleibende  $\text{BiO}_3$ , giebt jetzt mit  $\text{CuO}$  gekocht keine Reduktion mehr. (Zuckerhaltiges Präparat.)

#### Versuch XXV.

N. N. *Diabetes insipidus*, (über Nacht c. 10—12  $\mathcal{Q}$  Harn entleert.) Urin hg., s., sp. G. = 1010, giebt für sich mit Tr. Pr. eine leichte Entfärbung der blauen Flüssigkeit, mit B. Pr. = 0.

Eine Portion wurde mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (bg., s.) mit Tr. leichte Grünfärbung, mit B. Pr. = 0.

d. b- und c-Filtrat ergaben mit Tr. und B. Pr. = 0. Der a-Niederschlag wurde nicht untersucht.

\*) Von jetzt an wandte ich nur das eigene, in Wasser suspendirte  $\text{BiO}_3$  an.

d. b-Niederschlag, in  $\text{KO}$  gelöst: mit Tr. und B. Pr. = 0. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt, filtrirt, und mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. leicht grau, mit H. Pr. = rg.

Dieselben Erscheinungen boten sich auch beim Zerlegen dieses Niederschlages mit  $\text{SO}_3$  dar.

d. c-Niederschlag mit verdünnter  $\text{SO}_3$  zerlegt, filtrirt, das röthliche Filtrat mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt, giebt mit Tr. und B. Pr. starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung. In  $\text{KO}$  gelöst: mit Tr. Pr. eine höchst schwache Reduktion nach längerem Kochen, mit B. Pr. = fast 0.

Eine zweite Portion mit Alkohol wie früher angegeben ausgezogen und den Zuckerproben unterworfen ergab: mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = Braun. Auch die Kalisaccharatprobe lieferte keine Resultate.

#### Versuch XXVI.

P. S. (V. XXIV.) Nachmittagsharn, s., sp. G. = 1021.

Eine Portion nach Brücke's Angaben mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (bg., s.) mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = Graufärbung, mit H. Pr. = g.

d. b- und c-Filtrat ergaben mit Tr. und B. Pr. = 0. Der a-Niederschlag nicht untersucht.

d. b-Niederschlag in  $\text{KO}$  gelöst giebt: mit Tr. u. B. Pr. = nach langem Kochen sehr schwache Reduktion; mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt: mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. = leicht Grau; mit  $\text{SO}_3$  zerlegt: mit Tr. und B. Pr. = Reduktion, mit H. Pr. = rg.

d. c-Niederschlag mit verdünnter  $\text{SO}_3$  behandelt; das braune Filtrat, giebt neutralisirt, mit Tr. Pr. = starke Reduktion, mit B. Pr. = grauschwarz, mit H. Pr. = braun; in  $\text{KO}$  gelöst: mit Tr. und B. Pr. = Spuren einer Reduktion; mit  $\bar{\text{O}}$  behandelt; das weisse Filtrat, nach Neutralisation mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  giebt mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion, mit H. Pr. = gelb.

Eine zweite Portion desselben Urins mit Alkohol extrahirt, gab mit Tr. Pr. = olivengrüne Verfärbung, später einen grauen Niederschlag, mit B. Pr. = Bräunung. Die Zuckerkaliprobe ergab mit Tr. Pr. = eine schwache Verfärbung (Reduktion?), mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = gelb.

## Versuch XXVII.

M. F., Wöchnerin, vor 6 Tagen entbunden, gesund, Milchsekretion und Lochien, so wie auch das Allgemeinbefinden gut. Urin hg., s., sp. G. = 1014.

Eine Portion Urin mit Alkohol extrahirt und den Zuckerproben unterworfen giebt: mit Tr. Pr. = Grünfärbung und einen graugrünen Niederschlag, mit B. Pr. = Bräunung. Die Kalisaccharatprobe giebt mit Tr. Pr. = eine sehr schwache Reduktion, mit B. Pr. = sehr schwach grau, mit H. Pr. = g.

Eine zweite Portion nach Brücke mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (bg., s.) mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = kaum merkliches Grau, mit H. Pr. = g.

d. b-Filtrat (weiss) ohne Reduktion mit Tr. und B. Pr. (wohl aber erst bei starkem Kochen wird etwas  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausgeschieden). Das c-Filtrat mit Tr. und B. Pr. = 0.

d. a-Niederschlag nicht untersucht.

d. b-Niederschlag in KO gelöst: mit Tr. u. B. Pr. = 0; mit  $\bar{\text{O}}$  u.  $\text{SO}_3$  zerlegt, mit B. u. Tr. Pr. = schwache Reduktion.

d. c-Niederschlag in KO gelöst: mit Tr. Pr. = nach langem Kochen schwache Reduktion, mit B. Pr. = kaum Grau, mit H. Pr. = g. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt; Filtrat gelblich, giebt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. = Grau, mit H. Pr. = g. Mit  $\text{SO}_3$  zerlegt; Filtrat röthlich; mit Tr. Pr. = stärkere Reduktion, mit B. Pr. = Grau. Mit SH zerlegt; Filtrat, weiss, s.; giebt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. Verfärbung.

## Versuch XXVIII.

K. O. (V. III., XI.) Wöchnerin, vor 7 Tagen entbunden, hat vor der Geburt die Masern bekommen, befindet sich in der Besserung. Urin g., s., sp. G. = 1010.

Eine Portion Urin mit Alkohol ausgezogen und geprüft, ergiebt mit Tr. Pr. = Grüne Verfärbung, und nach längerem Kochen eine graue Trübung; mit B. Pr. = Bräunung. Die Kalisaccharatprobe giebt mit Tr. Pr. = Verfärbung, mit B. Pr. = Grau, mit H. Pr. = g.

Eine zweite Portion desselben Urins mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt, ergab:

d. a-Filtrat (bg., s.) mit Tr. Pr. = Grünfärbung, mit B. Pr. = leichtes Dunklerwerden des  $\text{BiO}_2$ , mit H. Pr. = g.

d. b- und c-Filtrat mit Tr. und B. Pr. = 0.

d. a-Niederschlag wurde nicht untersucht.

d. b-Niederschlag in KO gelöst: mit Tr., B. und H. Pr. = fast 0. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt; filtrirt weiss, sauer, neutralisirt ergiebt mit Tr. Pr. = schwache Reduktion, mit B. Pr. = schwach Grau, mit H. Pr. = Gelb. Mit  $\text{SO}_3$  zerlegt; Filtrat röthlich, mit Tr. Pr. = Reduktion, mit B. Pr. schwach Grau.

d. c-Niederschlag in KO gelöst mit Tr., B. und H. Pr. = sehr schwache Reduktion nach langem Kochen. Mit  $\bar{\text{O}}$  und  $\text{SO}_3$  zerlegt; mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = Gelb mit SH zerlegt: mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion.

## Versuche XXIX, XXX, XXXI.

D. P. junger Mann von 22 Jahren, scrophulös, übrigens gesund. Urin s., g., sp. G. 1014.

J. N. junger Mann von 24 Jahren, gesund, Urin s., g., sp. G. = 1010.

N. T. junger Mann von 22 Jahren, mit den beiden Ebenen genannten zusammenlebend, gesund. Urin s., g., sp. G. 1014.

Die alkoholischen Auszüge ergaben geprüft, mit Tr. Pr. = Grünfärbung und einen grauen Niederschlag, mit B. Pr. = Bräunung. Die Kalisaccharatprobe keine entscheidenden Resultate, vielleicht noch bei D. P. [mit Tr. Pr. = sehr schwache Reduktion bei längerem Kochen, mit B. Pr. = 0.] Die Filtrate von den Bleiniederschlägen gaben mit Ausnahme des a-Filtrats, mit Tr. und B. Pr. = 0.

d. a-Filtrat wie früher mit Tr. Pr. Grünfärbung, mit B. Pr. = leicht Graubraun, mit H. Pr. Gelb.

d. b- und c-Niederschläge in KO gelöst gaben zwar sehr schwache Reduktion, sowohl des  $\text{CuO}$ , als auch des  $\text{BiO}_3$ , durch Säuren jedoch ( $\text{SO}_3$  und  $\bar{\text{O}}$ ) u. SH zerlegt waren diese Erscheinungen viel deutlicher.

## Versuch XXXII.

P. S. (V. XXIV., XXVI.) Urin gr., s., sp. G. = 1021. 200 CC. abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und durch gereinigte Thierkohle filtrirt. Die Flüssigkeit bot sich als

nur sehr schwach gelb dar. Auf Zusatz von starkem Alkohol entstand ein Niederschlag, der aber nicht wie bei den Früheren von brauner Farbe, sondern weiss war. Nach 24 Stunden wurde der Alkohol abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und das Filtrat auf dem Dampfbade wie früher abgedunstet, und den Proben unterworfen. Das Filtrat war auch nach dem Abdampfen schwach gelb, säuerlich riechend (nach A) sauer reagirend und ergab mit Tr. Pr., dieselbe olivengrüne Verfärbung und einen starken graugrünen Niederschlag; mit B. Pr. = sehr schwach Grau, mit H. Pr. = rg.

Eine zweite Portion desselben Urins wurde nach einander mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (bg., s.), mit Tr. Pr. = Grünfärbung der anfangs blauen Flüssigkeit, mit B. Pr. = sehr schwach Grau, mit H. Pr. = gelb. d. b- u. c-Filtrat mit Tr. u. B. Pr. = 0,

d. a-Niederschlag nicht untersucht.

d. b-Niederschlag in Kali gelöst giebt: mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion. Mit  $\text{SO}_3$  zerlegt, filtrirt; das Filtrat bräunlich, mit  $\text{CO}_2\text{NaO}$  neutralisirt giebt mit Tr. u. B. Pr. = deutliche Reduktion. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt sind die Reaktionen des weissen Filtrats stärker, als bei der kalischen Lösung und schwächer als bei der durch  $\text{SO}_3$  erlangten Flüssigkeit.

d. c-Niederschlag: dieselben Erscheinungen wie beim b-Niederschlage, nur etwas stärker.

#### Versuch XXXIII.

K. O. (V. III, XI, XXVIII). Der auf  $\frac{1}{2}$  seines Volums eingedampfte Urin durch Thierkohle filtrirt, und mit starkem Alkohol, wie früher ausgezogen. Die mit einem Theil des alkoholischen Auszugs angestellten Proben ergaben: mit Tr. Pr. = graugrüner Niederschlag mit B. Pr. = leichtes Grau, mit H. Pr. = rg.

Eine zweite Portion des alkoholischen Auszugs mit alkoholischer Kalilösung versetzt, zeigt nach 24 St. einen geringen weissen krystallinischen Bodensatz, der in Wasser löslich ist, mit  $\text{AgONO}_2$  einen in  $\text{NO}_2$  löslichen Niederschlag giebt und mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion, mit H. Pr. = dunkel-gelbe Färbung zeigt.

#### Versuch XXXIV.

L. T. junge Frau mit Blutungen in Folge eines vor 14 Tagen stattgefundenen Aborts im 4. Monat. Urin (ohne Catheter erhalten) s., etwas trübe, sp. G. = 1021, reducirt für sich  $\text{CuO}$ , aber nicht  $\text{BiO}_3$  (Bräunung).

Eine Portion Urin wurde nach dem Abdampfen durch Thierkohle filtrirt und mit Alkohol ausgezogen. Die Proben ergaben: mit Tr. Pr. = olivengrüne Verfärbung, keine Trübung, mit B. Pr. = sehr schwache braun-graue Färbung, mit H. Tr. = rg. Die Kalisaccharatprobe zeigte mit der Tr. Pr. = grüne Trübung (Reduktion?), mit H. Pr. = leichte Verfärbung des  $\text{BiO}_3$  (Reduktion?) mit H. Pr. = g.

Eine zweite Portion Urin nach einander mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergaben:

d. a-Filtrat (s., bg.), mit Tr. Pr. = Verfärbung in's Grüne, mit B. Pr. = keine deutliche Reaktion, mit H. Pr. = gelb.

d. b- u. c-Filtrat mit Tr. u. B. Pr. = 0. d. a-Niederschlag nicht untersucht.

d. b-Niederschlag in KO gelöst: mit Tr. u. B. Pr. = 0. Mit  $\text{SO}_3$  zerlegt: Filtrat röthlich, mit Tr. u. B. Pr. = sehr schwache Reduktion, mit H. Pr. = gelb. Mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt, Filtrat weiss, Tr. u. B. Pr. = sehr schwache Reduktion (schwächer als bei der  $\text{SO}_3$ ). Mit SH zerlegt, Filtrat weiss, s., giebt mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion (schwächer als durch  $\text{SO}_3$  u.  $\bar{\text{O}}$ ).

Der c-Niederschlag auf dieselbe Weise untersucht, ergab keine stärkere Reaktionen.

#### Controllversuch.

n) Eine Lösung von Traubenzucker [aus Rohrzucker durch  $\text{SO}_3$  und Aufkochen dargestellt] wurde genau mit einer concentrirten Lösung  $\text{NO}_2\text{BaO}$  gefällt und filtrirt.

Das Filtrat giebt mit Tr. u. B. Pr. = sehr starke Reduktion, mit H. Pr. = starke Bräunung.

Der Niederschlag mit Wasser gekocht, löst sich nicht, das Wasser erzeugt keine Reduktion bei der Tr. Pr. Das Filtrat wurde hierauf mit neutr. essigs. Bleioxyd versetzt, blieb jedoch vollkommen klar, ebenso auch nach Zusatz von bas. essigs. Bleioxyd\*). Nach Filtration der übrigens klaren Flüssigkeit, wurde

\*) Es zeigten sich kleine Flocken, die aber aus dem Bleiesig herrührten.

Ammoniak in Ueberschuss zugesetzt, worauf ein starker weisser Niederschlag entstand. Die vom Letzteren abfiltrirte Flüssigkeit ergab mit den Proben keine von den Zuckerreaktionen; desto auffallender waren dieselben beim Versuche mit dem Niederschlage, der sowohl in KO gelöst, als auch durch verdünnte Säuren zersetzt schöne Zuckerreaktionen lieferte.

#### Versuch XXXV.

D. H. Wöchnerin, vor 3 Tagen entbunden, gesund, Milchsekretion und Lochien normal. Urin hg., s., sp. G. = 1010. Eine Portion desselben wurde auf  $\frac{1}{3}$  abgedampft, durch Thierkohle filtrirt und mit Alkohol ausgezogen. Der Auszug nach Verjagung des Alkohols hat einen Strohgeruch, ist gelb, und giebt mit Tr., B. u. H. Pr. dieselben Resultate wie bei dem vorhergehenden Versuch. Die Kalisaccharatprobe ohne Resultate. Eine andere Portion mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergaben: d. a-Filtrat (bg., s.), mit Tr. Pr. = keine Reduktion (erst nach längerem Stehen 6 St.) mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g. Das b- u. c-Filtrat mit Tr. und B. Pr. = 0. Der a-Niederschlag nicht untersucht. Der b-Niederschlag, in KO gelöst = mit Tr. und B. Pr. = Spuren von Reduktion. Mit  $\bar{O}$  zerlegt: mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = g. Mit  $SO_3$  zerlegt: mit Tr. und B. Pr. = stärkere Reduktion als durch  $\bar{O}$ ; mit H. Pr. = rg. Der c-Niederschlag, in KO gelöst: mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion. Mit  $SO_3$  zerlegt, Filtrat braunroth: mit Tr. u. B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = leichte Bräunung. Mit  $\bar{O}$  zerlegt, Filtrat weiss: mit Tr. und B. Pr. = schwächere Reduktion, mit H. Pr. = rg. Mit SH zerlegt: die von SPb abfiltrirte Flüssigkeit weiss, sauer, (ClH), wird beim Eindampfen röthlich-grau. Mit Kali neutralisirt giebt sie sehr starke Reduktion, mit Tr. und B. Pr., auch Bräunung mit KO HO.

#### Versuch XXXVI.

M. S. Wöchnerin, vor 2 Tagen entbunden, gesund, Milchsekretion und Lochien normal. Urin rg., sauer, sp. G. = 1021. Der Urin wurde fast zu derselben Zeit und genau auf dieselbe

Weise, wie der in XXXV untersucht, und lieferte ganz dieselben, nur weniger deutlich ausgesprochenen Resultate.

#### Versuch XXXVII.

A. J. Wöchnerin, vor 4 Tagen entbunden, gesund, Lochien und Milchsekretion normal. Urin g., s., sp. G. = 1028. Eine Portion wurde nach Abdampfen und Filtration durch Thierkohle mit Alkohol, wie früher, ausgezogen, und der Auszug nach dem Verjagen des Alkohols den Proben unterworfen. Mit Tr. Pr. ergab sich nur eine schwache olivengrüne Verfärbung und mit B. Pr. = schwache Bräunung; mit H. Pr. = g. Die Kalisaccharatprobe blieb ohne Resultate.

Eine zweite Portion desselben Urins wurde nach einander mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Bei den Proben ergaben: das a-, b- u. c-Filtrat weder mit Tr. noch mit B. Pr. eine Reaktion, mit H. Pr. = gelb. —

Der a-Niederschlag wurde nicht untersucht. — Der b-Niederschlag in KO gelöst: mit Tr. und B. Pr. = 0. Mit  $\bar{O}$  zerlegt und filtrirt. Das Filtrat s., weiss-gelb, neutralisirt, giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache aber deutliche Reduktion, mit H. Pr. = rg. Der Rest des Filtrats wurde zum Abdampfen gesetzt (reducirt stark Cu und Bi), hierauf mit Alkohol ausgezogen und nach Verdunsten des Alkohols den Proben unterworfen — giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion; mit H. Pr. = rg. Mit verdünnter  $SO_3$  behandelt und durch Asbest filtrirt: Filtrat braun-roth, neutralisirt, giebt mit Tr. u. B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = bg. Das Filtrat, wie bei der  $\bar{O}$ , mit Alkohol ausgezogen\*) und den Proben unterworfen, giebt mit Tr. und B. Pr. = starke Reduktion mit H. Pr. = Bräunung.

Der c-Niederschlag wurde durch SH zerlegt. Das Filtrat wasserklar, s., auf dem Wasserbade verdunstet wird es schwach röthlich. Mit Kali neutralisirt und den Proben unterworfen ergiebt es mit Tr. u. B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = intensiv g.

#### Versuch XXXVIII.

M. S. (V. XXXVI), Urin g., s., sp. G. = 1021, wurde zunächst mit überschüssigem neutr. essigs. Bleioxyd und darauf mit

\*) Beim Behandeln der Filtrate mit Alkohol entstanden Niederschläge von oxalsäurem und schwefelsäurem Natron.

Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergaben: d. a-Filtrat, mit Tr.Pr. = nach längerem Kochen eine schwache Reduktion, mit B. Pr. = keine deutliche Reaktion (?). Das zweite Filtrat, nach Austreibung des Ammoniaks weiss, a., mit Tr. u. B. Pr. = 0. Der a-Niederschlag wurde nicht untersucht. Der durch Ammoniak gebildete Niederschlag ist voluminös, bg., wird mit Wasser gewaschen und mit SH zerlegt. Die von SPb abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb, nach SH riechend, stark a., giebt mit Tr. und B. Pr. = starke Reduktion. Eingedampft auf  $\frac{1}{5}$ , mit starkem Alkohol ausgezogen u. filtrirt, wieder eingedampft, erscheint die Flüssigkeit jetzt sauer (durch den Verlust eines Theils des an eine organische Säure gebundenen Ammoniaks) und reducirt, mit Kali neutralisirt, stark, das CuO und BiO<sub>3</sub> und bräunt sich mit Aetzkali gekocht.

#### Versuch XXXIX.

N. J. (V. XXIII), Morgenharn, g., s., sp. G. = 1021. Eine Portion wurde nach der Reihe mit neutr. u. bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Es ergab: das a-Filtrat: verfärbt sich nach längerem Kochen mit der Probeflüssigkeit grünlich und nach einigen Stunden fällt auch einiges Oxydul heraus, giebt aber mit B. Pr. = 0, oder kaum bemerkliche Reduktion. Das b-Filtrat a., weiss-grünlich, giebt mit Tr. Pr. bei längerem Kochen eine sehr schwache Reduktion, mit B. Pr. = 0 (?). Das c-Filtrat und der a-Niederschlag nicht untersucht.

Der b-Niederschlag mit SH zerlegt. Die abgegossene Flüssigkeit, weiss, s., wird beim Erwärmen röthlich, giebt neutralisirt und abgedampft mit Tr. u. B. Pr. = eine höchst schwache Reduktion, die eigentlich ganz unberücksichtigt gelassen werden kann.

Der c-Niederschlag wird mit SH zerlegt. Die abgegossene Flüssigkeit weiss, s., giebt neutralisirt mit Tr. Pr. nach längerem Kochen nur eine schwache Reduktion, mit B. Pr. zeigt sich eine schwache Verfärbung (Braun?, Grau?). Abgedampft zeigt die Flüssigkeit mit Tr. u. B. Pr. schwache Reduktion, mit H. Pr. = g.

Eine zweite Portion desselben Urins wurde nach dem Abdampfen und Filtriren durch Thierkohle mit Alkohol ausgezogen und den Proben unterworfen. Mit Tr. Pr. = schwach oliven-grüne Verfärbung [keine Trübung, keine Ausscheidung von Oxydul]; mit B. Pr. = 0, mit H. Pr. = g. Die Flüssigkeit über SO<sub>3</sub> verdunstet, zeigt octaëdrische Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit und zwischen Fliesspapier getrocknet, in Wasser gelöst, weder mit Tr. noch mit B. Pr., eine Reaktion ergaben. [Mit NO<sub>3</sub>AgO weisser Niederschlag, der in NO<sub>3</sub> unlöslich ist]. Die Mutterlauge

farbt die Probekupferlösung grün und bräunt schwach das BiO<sub>3</sub>. Es wurde NO<sub>3</sub>HgO zugesetzt, bis der Harnstoff ausgefällt war. Das saure, neutralisirte Filtrat giebt mit Tr. und B. Pr. = 0. In den Niederschlägen ist auch kein Zucker nachweisbar.

#### Versuch XL.

E. O. Wöchnerin vor 4 Tagen entbunden. Milchsekretion und Lochien normal, Allgemeinbefinden gut. Urin bg., n., sp. G. = 1,003. 1) Eine Portion wurde wie oben mit neutral. und bas. essigs. Bleioxyd u. Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergaben: Das a-Filtrat (bg., s.), giebt mit Tr. und B. Pr. nach längerem Kochen eine schwache Reduktion, mit H. Pr. = g. Ebenso das b-Filtrat. Das c-Filtrat und der a-Niederschlag wurden nicht untersucht. Der b-Niederschlag in KO gelöst und geprüft giebt mit Tr. u. B. Pr. nach längerem Kochen schwache Reduktion. Mit verdünnter O zerlegt u. filtrirt; das Filtrat gelblich, s., giebt neutralisirt mit Tr. und B. Pr. starke Reduktion mit H. Pr. = rg. Färbung.

Mit dreifach Schwefelkalium (frischbereitet) zerlegt u. filtrirt. Auf Zusatz der Probekupferlösung und BiO<sub>3</sub> entstehen entsprechende Schwefelverbindungen. Die abfiltrirten Flüssigkeiten geben mit Tr. u. B. Pr. sehr schwache Reduktion. Die von SPb abgegossene Flüssigkeit wurde mit verdünnter SO<sub>3</sub> versetzt. Es entwickelt sich SH, S fällt heraus und die Flüssigkeit giebt mit Tr. Pr. = eine sehr schwache Trübung, mit B. Pr. = g. Das SPb wurde hierauf mit verdünnter SO<sub>3</sub> behandelt, erwärmt, filtrirt; das Filtrat neutralisirt, ergiebt mit Tr. und B. Pr. sehr schwache Reduktion (stärker als die von SPb abgegossene Flüssigkeit).

Der c-Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen mit dreifach Schwefelkalium zerlegt und filtrirt. Der überschüssige S. durch Cu und Bi, wie beim b-Niederschlage entfernt und die abfiltrirten Flüssigkeiten den Proben unterworfen, ergaben mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion. Die von SPb abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter SO<sub>3</sub> zerlegt und erwärmt, bietet dieselben Erscheinungen wie beim b-Niederschlage und giebt mit Tr. und B. Pr. nur schwache Reduktion. Das SPb mit verdünnter SO<sub>3</sub> zerlegt, erwärmt und filtrirt, das Filtrat neutralisirt giebt mit Tr. u. B. Pr. stärkere Reduktion als die vom SPb abgegossene Flüssigkeit. 2) Eine zweite Portion nach dem Abdampfen und Filtration durch Thierkohle wurde mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und nach dem Verdunsten des Alkohols (die Flüssigkeit riecht nach  $\bar{A}$ , ist s.), neutralisirt, ergiebt mit Tr. Pr. =

olivengrüne Verfärbung und grau-grünen Niederschlag, mit B. Pr. — grau, mit KO = Bräunung. — Die Kalisaccharatprobe giebt mit Tr. und B. Pr. sehr schwache Reduktion, mit H. Pr. = rg.

### Controllversuche.

o) 0,5 gramm Ur wurden in Kali fast vollständig gelöst. Die ungelöst gebliebene Ur wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Filter + Rückstand = 0,070 gramm

Filter = 0,058 „

Rückstand = 0,012 „

Die Lösung wurde mit destillirtem Wasser auf 500 CC. verdünnt, und durch gereinigte Thierkohle filtrirt, noch mit 1,5 Litre destill. Wasser gewaschen und endlich zur Trockne verdampft. Auf dem Boden der Schale zeigen sich weisse und leicht bräunliche Krystalle. Sie lösen sich im Wasser. Die Lösung mit ClH versetzt und abgesetzt. Es zeigen sich in der Flüssigkeit grosse grauliche Flocken. Abgedampft wird die Flüssigkeit gelb, filtrirt. Das Filtrat klar gelb, nach ClH riechend. Abgedampft zeigen sich Krystalle, die im Wasser löslich sind. Harnsäure nicht nachweisbar. Der auf dem Filter befindliche krystallinische grauliche Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop keine Harnsäure, ist im Wasser und KO unlöslich, giebt auch kein Murexid.

Es sind demnach 0,488 gr. Ur durch die Thierkohle vollständig zurückgehalten worden.

p) 0,5 gramm Harnsäure eben vollständig in Kali gelöst und mit destillirtem Wasser auf 500 CC verdünnt, mit Holzkohle vermischt, filtrirt, und mit 1,5 Litre destil. Wassers gewaschen. Die ganze Flüssigkeitsmenge wurde auf das Dampfbad gesetzt. Beim Abdampfen zeigen sich grosse braune Flocken, die immer mehr und mehr zunehmen. Nach dem Verdampfen bleibt ein brauner krystallinischer Bodensatz zurück, derselbe ist zum Theil in Wasser löslich. Filtrirt zeigt die Flüssigkeit einen geringen weissen Bodensatz. Nach Zusatz von ClH entsteht Brausen, der Bodensatz löst, Ur fällt aber nicht heraus.

Der auf dem Filter zurückgebliebene, im Wasser unlösliche Theil löst sich auch in Kali nicht, wohl aber und vollständig in ClH. Auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der letzten Lösung entsteht eine starke Blaufärbung und ein starker blauer Niederschlag setzt sich nach 24 St., in einer vollkommen klaren, weissen Flüssigkeit ab.

Es sind also 0,5 gr. Ur durch die Holzkohle vollständig zurückgehalten worden.

### Versuch XLI.

T. B. Wöchnerin vor 5 Tagen entbunden, Milchsekretion und Lochien normal, Allgemeinbefinden gut. Urin gr., s., sp. G. = 1014, reducirt für sich d. CuO, und bräunt schwach BiO<sub>3</sub>.

Eine Portion Urin wurde mit neutral. essigs. Bleioxyd und darauf mit Ammoniak gefällt, und filtrirt. D. a-Filtrat (bg., s.), giebt mit Tr. Pr. = nach längerem Kochen eine schwache Reduktion, mit B. Pr. = leichte Bräunung (Grau?), mit H. Pr. = g. Das durch Ammoniak gebildete Filtrat u. a-Niederschlag nicht untersucht, der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag, giebt in KO gelöst mit Tr. und B. Pr. nach langem Kochen eine höchst schwache Reduktion. Mit SH zerlegt: die Flüssigkeit über dem SH weiss, s., giebt neutral. mit Tr. u. B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung. Mit ClH zerlegt, neutralisirt, mit Tr. und B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung. Die vom ClPb abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Alkohol versetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand. Nach 24 St. wurde die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abfiltrirt, zur Trockne verdunstet. Es zeigt sich ein geringer bräunlicher Rückstand, der in Wasser gelöst, mit den Proben prächtige Zuckerreaktionen giebt.

Eine zweite Portion desselben Urins wurde auf die mehrfach geschilderte Weise, nach Filtration durch Thierkohle mit Alkohol extrahirt. Der reine alkoholische Extrakt, nach dem Verjagen des Alkohols; mit Tr. Pr. bei längerem Kochen = ein stark grau-grüner Niederschlag, mit B. Pr. = grau, mit H. Pr. = rg. Die Kalisaccharatprobe giebt mit Tr. und B. Pr. = eine schwache Reduktion, mit H. Pr. = g. Das Filtrat auf dem Wasserbade abgedunstet giebt mit Tr. Pr. — olivengrüne Verfärbung, keine Trübung, mit B. Pr. = g.

### Versuch XLII.

L. A. Wöchnerin, vor 3 Tagen entbunden, gesund. Milchsekretion und Lochien normal. Urin gr., s., sp. G. = 1021. 500 CC desselben wurden auf 1/5 ihres Volums verdampft. 1) 50 CC wurden hierauf mit 10 Tropfen SO<sub>3</sub>HO gekocht, filtrirt, mit Kreide gemischt, und darauf mit Alkohol ausgezogen. Nach 24 St. wurde die Flüssigkeit filtrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser verdünnt den Proben unterworfen. Es ergab sich: mit Tr. Pr. = olivengrüne Verfärbung, grau-grüner Niederschlag, nach 6 St. geringe Ausscheidung von Oxydul, mit B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung. 2) 50 CC durch Thierkohle filtrirt, mit Alkohol

ausgezogen, nach 24 St. filtrirt, abgedampft und den Proben unterworfen, ergaben genau dieselben Resultate und in derselben Stärke wie bei 1).

#### Versuch XLIII.

M. D. Wöchnerin, vor 3 Tagen entbunden, gesund, Milchsekretion und Lochien normal. Urin g., s., sp. G. = 1014. 1 Litre Urin wurde auf  $\frac{1}{3}$  verdampft und in zwei Portionen getheilt. 1) 100 CC wurden mit 10 Tropfen  $\text{SO}_3\text{H}_2$  gekocht, filtrirt, mit Kreide gemischt, nach 24 St. filtrirt, und mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit ergab: mit Tr. Pr. = olivengrüne und braune Verfärbung, schwacher grauer Niederschlag, kein Oxydul, mit B. Pr. = Schwärzung, mit H. Pr. = gr. 2) 100 CC durch Thierkohle filtrirt, mit Alkohol ausgezogen, nach 24 St. von Neuem filtrirt, abgedampft und den Proben unterworfen, ergaben ganz dieselben Resultate wie bei 1).

#### Versuch XLIV.

T. B. (V. XLI). Nach Schunk's Vorschrift wurde der Urin mit bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak gefällt und filtrirt. Das erste Filtrat grünlichweiss, a., giebt mit Tr. und B. Pr. = 0. Das zweite Filtrat aufgekocht um das Ammoniak zu vertreiben, bis ein in  $\text{ClH}$  getauchter Stab fast keine Nebel mehr zeigt, giebt mit Tr. und B. Pr. = 0. Der erste Niederschlag nicht untersucht. Der zweite Niederschlag in  $\text{KO}$  gelöst: mit Tr. und B. Pr. = 0, mit verdünnter  $\text{ClH}$  zerlegt [1,13 sp. G., 19,5 CC auf 100 CC Wasser], giebt mit  $\text{KO}$  neutral.: mit Tr. u. B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = g. Kein Indigblau gefunden.

Eine zweite Portion desselben Urins wurde nach dem Abdampfen und Filtration durch Thierkohle wie früher mit Alkohol ausgezogen, und den Proben unterworfen. Sie ergab: mit Tr. Pr. = braune Färbung und einen graugrünen Niederschlag, mit B. Pr. = fast 0, mit H. Pr. = g. Die Flüssigkeit wurde nun zur Trockne verdampft und in einem Reagenzglas mit absolutem Alkohol (99 %) ausgezogen. Der Alkohol färbt sich braun und wird nach 24 St. durch einen frischen ersetzt. Nach weiteren 24 Stunden wurde der Alkohol abgegossen, der ungelöste Rückstand in Wasser gelöst und den Proben unterworfen. Es zeigte sich bei der Tr. Pr. = graugrüne Trübung und eine sehr schwache Ausscheidung von Oxydul, mit B. Pr. = sehr schwach Grau, fast 0. Die abgegossenen alkoholischen Auszüge ergaben mit Tr. Pr. = Grüne Verfärbung, keine Trübung, mit B. Pr. = 0.

#### Versuch XLV.

E. O. (V. XL.) Es wurde nach Schunk's Vorschrift der Versuch gemacht Indigblau darzustellen. Die Resultate waren aber genau dieselben wie in XLIV, so wie denn auch die Versuche mit dem alkoholischen Extrakt auf gleiche Weise angestellt wurden, und genau dieselben Resultate ergaben.

#### Versuch XLVI.

P. S. (V. XXIV., XXVI.). 95 CC Urin wurden mit 95 % Alkohol bis auf 500 CC verdünnt und filtrirt. Nach 24 St. kein Bodensatz. Nach Hinzufügung einiger Tropfen einer alkoholischen Kalilösung (bis die Flüssigkeit eben deutlich alkalisch reagirte) wird das Gemisch opalisirend, und erst nach 36 St. zeigt sich ein starker flockiger Niederschlag. Nachdem das Glas nach dem Ausgießen der Flüssigkeit, nach der Angabe Brücke's (vergl. seine Darstellungsweise des Kalisaccharats), behandelt worden war, so fand sich an den Wänden desselben keine Spur von Krystallisation, und ich musste den Niederschlag auf einem Filter auffangen, und den Alkohol an der Luft verdunsten lassen. Der weisse Niederschlag löst sich leicht im Wasser und giebt mit Tr. und B. Pr. eine höchst schwache Reduktion, mit H. Pr. = g.

#### Versuch VLVII.

M. O., Schwangere im letzten Monat, gesund, Milch vorhanden. Urin g., s., sp. G. = 1014, wird nach der Reihe mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt. Es ergab: das a-Filtrat, mit Tr. Pr. = grüne Verfärbung, mit B. Pr. = fast 0; mit H. Pr. = g. Die b- u. c-Filtrate = 0.

Der b-Niederschlag, in  $\text{KO}$  gelöst giebt mit Tr. u. B. Probe erst nach langem Kochen Spuren einer Reduktion; mit verdünnter  $\text{SO}_3$  behandelt, das Filtrat neutralisirt giebt mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = rg.

Der c-Niederschlag, in  $\text{KO}$  gelöst: mit Tr. u. B. Pr. = nach sehr langem Kochen Spuren von Reduktion; mit  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ClH}$ ,  $\text{SH}$ , einzeln zerlegt, — mit Tr. und B. Pr. deutliche Reduktion, mit H. Pr. = rg.

Anmkg. Die einzelnen reducirenden Flüssigkeiten wurden in den letzten 12 Versuchen auf Uherschälchen über  $\text{SO}_3$  verdunstet. Unter dem Mikroskop boten sich verschiedene Krystallformen dar, von denen sich am häufigsten Würfel und Octaeder der Chloralcalien zeigten. Ausserdem sah ich auch Krystalle von Salmiak, Harnstoff; Krystalle von reinem Zucker, oder die demselben eigenthümlichen krümeligen Massen habe ich in reinem Zustande nicht beobachtet, — vielleicht noch die aus der Flüssigkeit von XLI. (erste Portion, des durch  $\text{ClH}$  zersetzten Bleiniederschlags).

Als Anhang wollen wir noch die auf den vorstehenden Seiten verzeichneten Resultate, der besseren Uebersicht wegen, tabellarisch zusammenstellen:

### Tabelle A.

Der Harn mit Alkohol ausgezogen, ergab:

Nr	Versuche	für sich versucht, mit			mit alkoholischer Kalilösung,			Bemerkungen.
		Tr. Pr.	B. Pr.	H.Pr.	Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.	
1.	XXVII	Farbenwechsel d. blauen Flüssigkeit, grauer Niederschlag, kein Oxydul	Bräunung	—	0	0	0	Männlicher Harn, durch Thierkohle nicht filtrirt.
2.	XXI	"	"	—	"	"	"	
3.	XXIV	"	"	—	"	"	"	
4.	XXV	Grünfärbung	"	—	"	"	"	
5.	XXVI (XXIV)	olivengrüne Färbung u. grauer Niederschlag	"	—	schwache Verfärb. nach läng. Kochen Reduktion (?)	" (?)	g.	
6.	XXIX	"	"	—	sehr schw. Red.	"	"	
7.	XXX — XXXI	"	"	—	0	"	"	
8.	XLVI (XXV, XXVII)	"	"	—	höchste schwache Reduktion	"	"	
10.	XXXII (XXIV, XXVI, XLVI)	olivengrüne Verfärbung, stark grauer Niederschl.	sehr schwach grau	r. g.	—	—	—	Männlicher Harn durch Thierkohle filtrirt.
11.	XXXIX (XVII)	olivengrüne Verfärbung, kein Niederschlag	0	g.	—	—	—	
12. 13.	II, V	Farbenw. ins Braune, k. Trübung, keine Ausscheidung von Oxydul	Bräunung	—	0	0	0	Urin v. Schwän- gern, durch Thier-
14. 15.	III, XI	Farbenw., keine Trübung	Bräunung	—	höchste schwache Reduktion	"	"	
16.	VI	Farbenw., keine Trübung	Bräunung	—	schwach grau	schwach grau	g.	



Anmerk. In den Versuchen XLII u. XLIII sind a) Portionen Urins, welche mit  $\text{SO}_3$  gekocht worden sind, b) Portionen, die ohne  $\text{SO}_3$  untersucht wurden. (Vgl. pag. 57 und 58 dieser Abhandlung.)

### Resultate der Tab. A.

Der Harn von 5 Graviden, 14 Wöchnerinnen, einer Frau mit Abort, und 7 Männern wurde **42** mal mit Alkohol ausgezogen:

Es wurde der alkoholische Auszug für sich geprüft 39 mal und ergab:

Mit Tr. Pr. in **16** Versuchen: nur Grünfärbung, olivengrüne, braune Verfärbung der blauen Flüssigkeit.

(2 mal bei Männern, 9 mal bei Wöchnerinnen, 4 mal bei Graviden, und bei der Frau mit Abort.)

In **23** Versuchen: ausser der Verfärbung auch einen grauen oder graugrünen Niederschlag.

(8 m. b. M., 14 m. b. W. und b. einer Graviden.)

Mit B. Pr. in **27** Versuchen: Bräunung des  $\text{BiO}_3\text{NO}_3$ , 2 aq.

(8 m. b. M., 14 m. b. W., 5 m. b. Graviden.)

In **7** Versuchen: Graue Färbung (b. einem M., 5 m. b. W. und bei der Frau mit Abort).

In **2** Versuchen: Schwärzung (2 m. b. W.).

In **3** Versuchen: = 0 oder fast 0 (b. einem M. und b. 2 W.).

Mit H. Pr. (nur 13 mal angewandt) in **6** Versuchen: gelbe Färbung (b. einem M. und 5 W.).

In **5** Versuchen: rothgelbe Färbung (bei einem M., 3 m. b. W. und bei der Frau mit Abort).

In **2** Versuchen: braune Färbung (b. 2 W.).

Es wurde der alkoholische Auszug 35 mal mit alkoholischer Kalilösung versetzt; der erhaltene Niederschlag ergab:

Mit Tr. Pr. in **9** Versuchen: Reduktion (2 m. b. M., 6 m. b. W. und bei einer Graviden.)

In **3** Versuchen: Verfärbung und Trübung (Reduktion?) (b. einem M., b. einem W. und b. der Frau mit Abort).

In **23** Versuchen: = 0 (6 m. b. M., 11 m. b. W. und 6 m. bei Graviden).

Mit B. Pr. in **7** Versuchen: Reduktion (b. einem M., 5 m. bei W. und bei einer Graviden).

In **3** Versuchen: zweifelhafte Resultate (bei zwei W. und bei der Frau mit Abort).

In **25** Versuchen: keine Resultate (8 m. b. M., 11 m. bei W. und 6 m. bei Graviden).

Mit H. Pr. in **14** Versuchen: gelbe Färbung (5 m. b. M., 7 m. b. W., b. einer Graviden und der Frau mit Abort).

In **21** Versuchen: keine Resultate (4 m. b. M., 11 m. bei W. und 6 m. bei Graviden).

## Tabelle B.

Der Urin wurde gefällt mit neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak, und filtrirt.

[1—9 männlicher Harn, 10—27 Harn von Wöchnerinnen, 28--30 Harn von Graviden, 31 Harn einer Frau mit Abort.]

№	Versuche.	Farbe, Reaktion	Das a-Filtrat ergab mit:			Farbe, Reaktion	Das b-Filtrat ergab mit:				Farbe, Reakt.	das c-Filtrat ergab mit:		
			Tr.	Pr.	B. Pr.		H. Pr.	Tr.	Tr.	B. Pr.		H. Pr.	Tr. Pr.	B. Pr.
1.	XXI . . . . .	weiss, s.	0	0	—	grünl. a.	0	0	—	w. a.	0	0	0	
2. 3.	XXIII, XXXIX . . . . .	bg., s.	Entfärbg., nach einigen Stunden Ausscheidung von Oxydul . . . . .	"	—	a.	nach läng. Kochen sehr schw. Red.	"	—	—	"	"	"	
4.	XXV . . . . .	" "	Grünfärbung . . . . .	"	—	w. a.	0	"	—	—	"	"	"	
5. 6.	XXVI, XXVII . . . . .	" "	"	graue Verfärbung des BiO <sub>3</sub> . . . . .	g.	—	"	"	—	—	"	"	"	
7—9.	XXIX—XXXI . . . . .	" "	"	leicht graubraun . . . . .	"	—	"	"	—	—	"	"	"	
10.	I . . . . .	bg., s.	Grünfärbung und nach einigen Stunden Ausscheidung von Oxydul . . . . .	0	leicht g.	n.	wie das a-Filtrat	bg.	—	—	—	—	—	
11.	VII . . . . .	w., s.	leichte Grünfärbg., kein Oxydul . . . . .	Verfärbung . . . . .	"	gr.-w. a.	Grünfärbung . . . . .	keine deutl. Reaction . . . . .	s. schw. g. schw. g.	—	—	—	—	
12.	VIII . . . . .	" "	Grünfärbung . . . . .	0	g.	" "	0	0	—	—	—	—	—	
13.	XIII . . . . .	" "	"	"	"	" "	"	"	—	—	—	—	—	
14.	XVIII . . . . .	bg., s.	sehr schwache Grünfärbg. nach längerem Kochen . . . . .	"	"	n.	"	"	—	—	—	—	—	
15.	XIX . . . . .	" "	und Stehen eine höchst schwache Reduktion . . . . .	k. deutl. Reaction . . . . .	—	gr.-w. a.	nach läng. Kochen u. Stehen Redukt. . . . .	"	—	w. a.	0	0	0	
16.	XX (XVIII) . . . . .	" "	Grünfärbung . . . . .	0	—	w. n.	0	"	—	"	"	"	"	
17.	XXII . . . . .	" "	0	"	—	w. a.	"	"	—	"	"	"	"	
18.	XXVII . . . . .	" "	Grünfärbung . . . . .	kaum merkl. Grau . . . . .	g.	" "	erst nach lang. Kochen und Stehen Reduktion . . . . .	"	—	"	"	"	"	
19.	XXVIII . . . . .	" "	"	leichtes Grau . . . . .	"	—	0	"	—	"	"	"	"	
20.	XXXV . . . . .	" "	nach langem Kochen u. Stehen schwache Red. . . . .	0	"	w. a.	"	"	—	"	"	"	"	
21.	XXXVI . . . . .	" "	"	"	"	" "	"	"	—	"	"	"	"	
22.	XXXVII . . . . .	" "	"	"	"	" "	"	"	—	"	"	"	"	
23.	XXXVIII (XXXVI) . . . . .	" "	"	"	—	—	"	"	—	"	"	"	"	
24.	XL . . . . .	" "	"	k. deutl. Reaction nach läng. Kochen schwache Red. . . . .	g.	—	nach läng. Kochen schw. Red. . . . .	—	—	nicht untersucht.	—	—	—	
25.	XLI . . . . .	" "	"	leichte Bräunung (Grau?) . . . . .	"	—	—	—	—	w. a.	0	0	0	
26.	XLIV (XLI) . . . . .	—	—	—	—	w. a.	0	0	—	"	"	"	"	
27.	XLV (XL) . . . . .	—	—	—	—	" "	"	"	—	"	"	"	"	
28.	VI . . . . .	bg., s.	0	0	g.	gr.-w., n.	0	0	bg.	—	—	—	—	
29.	IX . . . . .	" "	"	"	"	" "	"	"	0	—	—	—	—	
30.	XLVII . . . . .	" "	Verfärbung . . . . .	fast 0	"	—	"	"	—	—	0	0	0	
31.	XXXIV . . . . .	bg., s.	Verfärbung ins Grüne . . . . .	keine deutliche Reaction . . . . .	g.	w. a.	0	0	—	w. a.	0	0	0	

Anmerkung. In den Versuchen I, VI, VII, VIII, IX, XIII, XVIII wurde kein NH<sub>4</sub>O angewandt, daher kein c-Niederschlag und kein c-Filtrat.  
 " " XXIII, XXXVIII, XLI wurde der Urin nur mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und NH<sub>4</sub>O und  
 " " XLIV und XLV mit Bleiessig und NH<sub>4</sub>O ausgefällt.

## Resultate der Tab. B.

Der Urin wurde 20 mal mit neutralem und basisch essigsurem Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt und filtrirt.

(9 mal bei Männern, 9 mal bei Wöchnerinnen, bei einer Graviden und einer Frau mit Abort.)

Es ergab das a-Filtrat:

Mit Tr. Pr. in 6 Versuchen: Grünfärbung und schwache Reduktion (2 m. b. M. u. 4 m. b. W.).

In 11 Versuchen: nur Grünfärbung (6 m. b. M., 3 m. b. W., b. einer Graviden und der Frau mit Abort).

In 3 Versuchen: kein Resultat (1 m. b. M., 2 m. b. W.).

Mit B. Pr. in 6 Versuchen: graue, graubraune Färbung des  $\text{BiO}_3$  (5 m. b. M. und 3 m. b. W.).

In 12 Versuchen: kein Resultat, fast 0, keine deutlichen Resultate (4 m. b. M., 6 m. b. W., b. einer Gravid. u. d. Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 13 Versuchen: gelbe Färbung (5 m. b. M., 6 m. b. W., bei einer Graviden und der Frau mit Abort).

In 7 Versuchen: nicht geprüft.

Es ergab das b-Filtrat: mit Tr. Pr. in 5 Versuchen: Reduktion (2 m. b. M. und 3 m. b. W.).

In 15 Versuchen = 0 (7 m. b. M., 6 m. b. W., b. einer Graviden und der Frau mit Abort).

Mit B. Pr. in 1 Versuch: schwache Reduktion (1 W.), in den übrigen 19 Versuchen 0.

Mit H. Pr.: nicht untersucht.

Das c-Filtrat ergab in allen 20 Versuchen kein Resultat.

Der Urin wurde 7 mal nur mit neutralem und basisch essigsurem Bleioxyd ausgefällt und filtrirt.

(5 mal bei Wöchnerinnen und 2 mal bei Graviden.)

Es ergab das a-Filtrat mit Tr. Pr. in 1 Versuch: Grünfärbung mit Ausscheidung von Oxydul (W.); In 4 Versuchen: nur Grünfärbung der blauen Flüssigkeit (4 W.); in 2 Versuchen: 0 (2 Gravid.).

Mit B. Pr. in 1 Versuch: Verfärbung des  $\text{BiO}_3$  (W.); in 6 Versuchen = 0 (4 m. b. W. und 2 m. b. Graviden).

Mit H. Pr. in 4 Versuchen: gelbe Färbung (3 m. b. W. und b. einer Graviden); in 2 Vers.: leicht gelb (2 W.); in 1 Vers. = 0 (Gr.).

Es ergab das b-Filtrat mit Tr. Pr. in 1 Versuch: Entfärbung und Ausscheidung von Oxydul (W.); in 1 Versuch: nur Grünfärbung (W.); in 5 Versuchen = 0 (3 m. b. W. und 2 m. b. Graviden).

Mit B. Pr. = 0; mit H. Pr. in 5 Versuchen: schwach gelb (4 m. b. W. u. b. einer Gravid.); in 1 Vers. = 0 (Gr.). Einmal nicht unters.

Der Urin wurde 3 mal nur mit Bleizucker und Ammoniak behandelt (bei 2 Wöchn. und einem Manne).

Es ergab das a-Filtrat mit Tr. Pr. in 2 Versuchen: eine schwache Reduktion (2 W.); in 1 Versuch = 0 (M.).

Mit B. Pr. in 1 Versuch = keine deutliche Reaktion (W.); in 1 Versuch = leichte Bräunung (Gravid. W.); in 1 Vers. = 0 (M.).

Mit H. Pr. in 1 Versuch = g. (W.); die andern nicht untersucht.

Das durch Ammoniak bewirkte Filtrat zeigte keine Reaktionen.

Der Urin wurde 2 mal nur mit Bleiessig und Ammoniak behandelt (2 Wöchn.), beide Filtrate ergaben keine Resultate.

# Tabelle C.

Der b-Niederschlag ergab:

[1-9 Urin von Männern, 10-18 Urin von Wöchnerinnen, 19 Urin von einer Graviden, 20 Urin von der Frau mit Abort.]

№	Versuche.	In Kali gelöst mit:			Mit verdünnter SO <sub>3</sub> zersetzt, ein saures Filtrat, welches neutralisiert giebt mit:			Mit $\bar{o}$ zerlegt, ein saures Filtrat, welches neutralisiert giebt mit:				Mit SH zerlegt, mit:			Mit S <sub>3</sub> K zerlegt, mit:			
		Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.	Farbe.	Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.	Farbe.	Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.	Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.	Tr. Pr.	B. Pr.	H. Pr.
1.	XXI . . . . .	0	—	—	—	Reduktion . . .	r. g.	—	schwache Redukt.	g.	schwache Redukt.	0	—	—	—	—	—	—
2.	XXIII . . . . .	„	—	—	röthl.	schwache Redukt.	„	—	sehr schw. Red.	„	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	XXV . . . . .	„	—	—	„	„	„	—	schwache Redukt.	r. g.	—	—	—	—	—	—	—	—
4-5.	XXVI, XXXII	nach lang. Kochen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		schwache Redukt.	—	—	—	Reduktion . . .	„	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6-8.	XXIX, XXXI	sehr schw. Redukt.	—	—	—	schwache Redukt.	—	—	sehr schw. Redkt.	—	—	sehr schw. Redukt.	—	—	—	—	—	—
9.	XXXI (XXIII)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	höchst schw. Red.	—	—	—	—	—	—
10.	XIX . . . . .	0	—	—	—	—	—	—	schwache Redukt.	g.	—	—	—	—	—	—	—	—
11.	XX . . . . .	„	—	—	—	—	—	—	„	„	—	—	—	—	—	—	—	—
12.	XXII . . . . .	fast 0	—	—	br. g.	Reduktion stärker als durch $\bar{o}$	r. g.	w.	Reduktion . . .	„	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	schwache Redukt.	—	—	schwache Redukt.	g.	—	—	—	—	—	—	—	—
13.	XXVII . . . . .	0	—	—	—	—	—	—	„	„	—	—	—	—	—	—	—	—
14.	XXVIII . . . . .	fast 0	—	—	röthl.	„	—	w.	„	g.	—	—	—	—	—	—	—	—
15.	XXXV . . . . .	Spuren von Red.	—	—	—	„	r. g.	—	„	„	—	—	—	—	—	—	—	—
16.	XXXVI . . . . .	„	—	—	—	„	—	—	„	„	—	—	—	—	—	—	—	—
17.	XXXVII . . . . .	0	—	—	br. r.	starke Reduktion	br.	g.	schwache Redukt.	r. g.	—	—	—	—	—	—	—	—
18.	XL . . . . .	nach lang. Kochen schw. Reduktion	—	—	—	—	—	—	starke Reduktion	„	—	—	—	—	—	s. schw. Red.	—	—
19.	XLVII . . . . .	nach lang. Kochen schw. Reduktion.	—	—	—	schwache Redukt.	r. g.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20.	XXXIV . . . . .	0 —	—	—	röthl.	sehr schw. Redukt.	g.	w.	sehr schw. Redukt.	g.	sehr schw. Redukt.	—	—	—	—	—	—	—

## Resultate der Tab. C.

Der b-Niederschlag wurde 20 mal untersucht (9 mal bei Männern, 9 mal bei Wöchnerinnen, bei einer Graviden und der Frau mit Abort).

1) Derselbe wurde 19 mal in Kali gelöst (8 m. b. M., 9 m. b. W., b. einer Graviden und der Frau mit Abort).

Die Lösung ergab mit Tr. und B. Pr.:

in 9 Versuchen: sehr schwache, spurenweise Reduktion (5 m. b. M., 3 m. b. W. und b. einer Graviden);

in 10 Versuchen: keine oder fast keine Reaktionen (3 m. b. M., 6 m. b. W. und der Frau mit Abort).

2) Der Niederschlag wurde 16 mal mit verdünnter SO<sub>3</sub> zerlegt (8 m. b. M., 6 m. b. W., b. einer Graviden und der Frau mit Abort).

Das neutralisierte Filtrat ergab mit Tr. und B. Pr. in 5 Versuchen: Reduktion (3 m. b. M., 2 m. b. W.);

in 11 Versuchen: schwache oder sehr schwache Reduktion (5 m. b. M., 4 m. bei W., b. einer Grav. und der Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 1 Versuch: braune Färbung (W.); in 1 Versuch: gelb (Frau m. Abort); in 9 Versuchen: rothgelb (5 m. b. M., 3 m. b. W. und b. einer Grav.); in 5 Vers. nicht untersucht.

3) Der Niederschlag wurde 19 mal mit verdünnter  $\bar{o}$  zerlegt (8 m. b. M., 9 m. b. W. und der Frau mit Abort).

Das neutralisierte Filtrat ergab mit Tr. u. B. Pr. in 2 Versuchen; Reduktion (2 W.);

in 11 Versuchen: schwache Reduktion (4 m. b. M., 7 m. b. W.);

in 5 Versuchen: sehr schwache Reduktion (4 m. b. M. und b. der Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 3 Versuchen: rothgelbe Färbung (1 M. und 2 W.); in 9 Versuchen: gelb (2 m. b. M., 5 m. b. W. und der Frau mit Abort); in 7 Versuchen nicht untersucht.

4) Der Niederschlag wurde 6 mal mit SH zerlegt (5 m. b. M. und bei der Frau mit Abort).

Das Filtrat ergab mit Tr. Pr. in 6 Versuchen: schwache oder sehr schwache Reduktion (5 m. b. M. und der Frau mit Abort).

Mit B. Pr. in 5 Versuchen: höchst schwache Reduktion (4 m. b. M. und bei der Frau mit Abort); in 1 Versuch = 0 (M.).

5) Der Niederschlag wurde 1 mal mit S<sub>3</sub>K zerlegt (W.) und das Filtrat ergab mit Tr. und B. Pr. sehr schwache Reduktion.



## Resultate der Tab. D.

Der c-Niederschlag wurde 20 mal untersucht (9 mal bei Männern, 9 mal bei Wöchnerinnen, bei einer Graviden und bei der Frau mit Abort).

- 1) Derselbe wurde 14 mal in Kali gelöst (7 m. b. M., 5 m. b. W., bei einer Graviden und der Frau mit Abort).

Die Lösung ergab mit Tr. Pr. in 6 Versuchen: sehr schwache Reduktion (4 m. b. M. u. 4 m. b. W.), in 3 Vers.: Spuren einer Reduktion (2 m. b. M. u. b. einer Grav.); in 3 Vers.: = 0 (b. 1 M., b. 1 W. und der Frau mit Abort).

- Mit H. Pr. in 7 Vers.: sehr schwache Redukt. (3 m. b. M. u. 4 m. b. W.), in 3 Vers.: Spuren einer Reduktion (2 m. b. M. u. b. 1 Grav.), in 4 Vers.: = 0 (2 m. b. M., b. 1 W. u. der Frau mit Abort).

- 2) Der Niederschlag wurde 15 mal mit verdünnter  $\text{SO}_3$  zerlegt (8 m. b. M., 5 m. b. W., b. 1 Grav. und der Frau mit Abort).

Das neutralisirte Filtrat ergab mit Tr. u. B. Pr. in 6 Versuchen: = starke Reduktion (3 m. b. M. u. 3 m. b. W.), in 2 Versuchen: Reduktion (b. 1 M. u. 1 Grav.), in 7 Vers.: schwache oder sehr schwache Reduktion (4 m. b. M., b. 2 W. und der Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 7 Versuchen: braune Färbung (4 m. b. M. u. 3 m. b. W.), in 1 Versuch: rothgelbe Färbung (Grav.), in 7 Vers.: gelbe Färbung (4 m. b. M., 2 m. b. W. u. der Frau mit Abort).

- 3) Der Niederschlag wurde 11 mal mit verdünnter  $\bar{\sigma}$  zerlegt (6 m. b. M., 4 m. b. W. und der Frau mit Abort).

Das neutralisirte Filtrat ergab mit Tr. und B. Pr. in 3 Versuchen: = Reduktion (schwächer als durch  $\text{SO}_3$ ) (2 W.), in 9 Vers.: schwache oder sehr schwache Reduktion (6 m. b. M., 2 m. b. W. und der Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 2 Versuchen: rothgelbe Färbung (b. 2 W.), in 4 Versuchen = gelb (3 m. b. M. und bei der Frau mit Abort); bei den übrigen nicht angewandt.

- 4) Der Niederschlag wurde 3 mal mit ClH zerlegt (2 m. b. W. u. 1 Grav.).

Das neutralisirte Filtrat ergab: mit Tr. und B. Pr. in 1 Versuch: starke Reduktion (W.), in 2 Vers.: Reduktion (W. u. Grav.).

Mit H. Pr. in 3 Versuchen: rothgelbe Färbung.

- 5) Der Niederschlag wurde 12 m. mit SH zerlegt (5 m. b. M., 5 m. b. W. und bei der Frau mit Abort).

Das neutralisirte Filtrat ergab: mit Tr. und B. Pr. in 4 Versuchen: starke Reduktion (4 W.), in 6 Versuchen: schwache Reduktion (5 m. b. M., 2 m. b. W. und bei der Frau mit Abort).

Mit H. Pr. in 2 Versuchen: braune Färbung (2 W.), in 1 Vers.: rothgelb (Grav.), in 3 Vers. = gelb (b. 2 M. u. W.); bei den anderen Versuchen nicht angewandt.

- 6) Der Niederschlag wurde einmal (W.) mit  $\text{S}_3\text{K}$  zerlegt; das Filtrat gab mit Tr. und B. Pr. = sehr schwache Reduktion.

Der Urin wurde 3 mal mit Bleizucker und  $\text{NH}_4\text{O}$  gefällt (2 W.). Der durch Letzteres bewirkte Niederschlag ergab: einmal in Kali gelöst: mit Tr. und B. Tr. = nach langem Kochen höchst schwache Reduktion; beim 2. Versuch nicht untersucht. In einem Versuch mit ClH zerlegt: mit Tr. und B. Pr.: starke Reduktion; mit H. Pr.: Bräunung. In einem Versuch mit  $\text{SO}_3$  zerlegt: mit Tr. und B. Pr.: schwache Reduktion (M.). 2 mal mit SH zerlegt: mit Tr. u. B. Pr. = starke Reduktion, mit H. Pr. = Bräunung.

Der Urin wurde 2 mal mit Bleiessig und  $\text{NH}_4\text{O}$  gefällt (2 W.). Der durch Letzteres bewirkte Niederschlag ergab: 2 mal in Kali gelöst: in beiden Versuchen mit Tr. u. B. Pr. = 0. 2 mal mit ClH zerlegt: mit Tr. und B. Pr. = schwache Reduktion, mit H. Pr. = gelbe Färbung.

### Dritter Abschnitt.

**Kritische Beleuchtung der von den Autoren unternommenen Untersuchungen und der daraus gewonnenen Resultate, Vergleich derselben mit den meinigen und Schlüsse, welche aus den letzteren gezogen werden dürften.**

Die Ausscheidung des Zuckers durch die Nieren in krankhaften Zuständen, auser im *Diabetes mellitus* ist, wengleich selten, gleichwohl doch beobachtet worden. So hat Prout<sup>26)</sup> im Harn „gichtischer und dyspeptischer Personen“, Budge<sup>27)</sup> bei „Unterleibsleiden und Hypochondrie“ Zucker im Harn nachgewiesen. Ebenso fand Lehmann<sup>28)</sup> einmal und auch Andere<sup>29)</sup> bei Galactostasen und Krankheiten der Brüste Zucker im Urin. Im normalen Zustande geht nach Lehmann<sup>30)</sup> wohl kein Zucker in den Harn über, und dieser Glaube ist bisher ziemlich allgemein verbreitet gewesen. Vogel<sup>31)</sup> jedoch führt an, dass Spuren von Zucker oder ganz vorübergehend auch etwas grössere Mengen desselben im Urin von ganz gesunden Menschen beobachtet worden. Rechnen wir nun die Gravidität, Geburt und Wochenbett unter die normalen, physiologischen Vorgänge im weiblichen Organismus, so mussten die Angaben Blot's, nach denen Zucker im Urin aller Wöchnerinnen und der Hälfte der Graviden gefunden werden sollte, die Thatsache, dass unter normalen Verhältnissen Zucker in den Harn übergehen könne, wenigstens für den weiblichen Organismus constatiren. Freilich

26) Lehmann l. c. p. 297.

27) und 28) ebendasselbt.

29) Vgl. p. 18 unserer Abhandlung.

30) l. c.

31) p. 262 l. c.

stände die *Glycosurie*, nach Blot, mit gewissen nur dem weiblichen Organismus eigenthümlichen Vorgängen in einer Beziehung, gleichwohl aber blieb sie immer ein normaler Vorgang, der sich zu der Gesundheit der Frauen in direktem Verhältniss befinden sollte.

Diese Angaben erweiternd, trat nun Brücke, gestützt auf seine Untersuchungen, mit der Behauptung auf, dass im Urine überhaupt gesunder Menschen Zucker häufig existire, nur dass die zum Nachweise desselben bisher dienenden Methoden nicht immer brauchbar, und die aus diesen Untersuchungen gezogenen Schlüsse nicht folgerichtig seien. Hiermit war schon die von vielen Seiten angegriffene physiologische Glycosurie der Graviden, Gebärenden und Wöchnerinnen, indirekt in Schutz genommen und endlich hat Brücke dieselbe durch direkte Untersuchungen des Harns von Frauen zu bekräftigen gesucht. Aus Brücke's Untersuchungen geht nun hervor:

- 1) Dass der Harn gesunder Leute und auch der Wöchnerinnen und Graviden meist grössere oder kleinere Zuckermengen enthalte, dass aber
- 2) eine Vermehrung des Zuckergehalts bei Wöchnerinnen keineswegs beständig und allgemein sei; dass gelegentlich von einer gesunden Wöchnerin Urin gelassen werde, der wenig oder gar keinen Zucker enthalte. Dass
- 3) die Gesundheitsverhältnisse in keinem so nothwendigen Zusammenhange mit der Zuckerausscheidung ständen, wie es Blot und gegentheilig Kirsten behauptet hätten, wengleich die Zuckerausscheidung durch Galactostasen immerhin gesteigert werden möge.

Beachten wir nun einerseits diese Angaben zu Gunsten der uns interessirenden Frage, andererseits aber die Angriffe, denen dieselbe von vielen Seiten ausgesetzt war, so glaube ich nur auf die Weise zu irgend welchen Resultaten gelangen zu können, wenn ich die gebräuchlichen und die von den streitenden Parteien angewandten Methoden, so wie die aus ihren Untersuchungen gezogenen Schlüsse einer genaueren Analyse unterwerfe.

Wie ich im 2. Abschnitt bereits besprochen habe, so sind von den Methoden zu der Darsellung des Harnzuckers, entwe-

der das Verdunsten des Harns, bei grösseren Mengen, oder die Extraktion desselben mit Alkohol, bei geringen Mengen des Zuckers, die gebräuchlichsten. In dem letzteren Falle, der uns hier besonders interessirt, wird nun der Zucker durch die im genannten Abschnitt angeführten Methoden [Tr., B., H. u. A.] nachgewiesen; nöthigenfalls wird bei sehr geringen Zuckermengen aus dem alkoholischen Extract in der geschilderten Weise das Kalisaccharat dargestellt.

Lesen wir nun die Anleitungen zur Harnanalyse, so finden wir durchweg in allen angegeben: man prüfe „den Urin“ auf die den einzelnen zukommende Weise, in keiner einzigen Anleitung ist davon die Rede, dass bei Nichtvorhandensein des *Diabetes mellitus*, also bei verhältnissmässig kleinen Zuckermengen, der Harn vor der Untersuchung, auf irgend eine Weise von den störenden, ausser dem etwaigen Zucker, im Harn enthaltenen Stoffen befreit werden müsse. [Eine Ausnahme macht hiervon die Angabe über die Darstellung des alkoholischen Extracts und des Zuckerkalis.]

Wie es mir scheint aber, so ist die unmittelbare Verwendung des Urins zu den Proben keineswegs gerechtfertigt; denn im Urin sind mancherlei Stoffe enthalten, die zu Irrthümern Veranlassung geben können und bei dieser Untersuchungsweise geben müssen.

Zunächst ist es die Harnsäure, welche, wie bereits angeführt\*), ebenso schön wie Zucker das CuO zu Oxydul reducirt. Wird nun ein Harn, der viel Harnsäure und verhältnissmässig wenig Harnstoff enthält [ein Verhältniss, das bei den Wöchnerinnen vorkommt (v. Babo, Meissner, Leconte)]<sup>32)</sup>, mit der Probekupferlösung versetzt, so kann es sehr leicht vorkommen, dass beim Erwärmen eine Ausscheidung von Cu<sub>2</sub>O stattfindet; und eine sehr wichtige Zuckerreaktion nachahmt. [von Babo und Meissner<sup>33)</sup> behaupten, dass eine Reduktion des CuO durch Harnsäure auch schon in der Kälte geschehe.]

\*) Vgl. p. 31 dieser Abhandlung.

32) Vgl. pp. 7 und 22 dieser Abh.

33) Vgl. p. 22 dieser Abh.

Die Harnsäure, kann mir aber eingewandt werden, reducirt nicht BiO<sub>3</sub>, NO<sub>5</sub> 2 aq. und bräunt sich auch nicht mit den ätzenden Alkalien. Wenn ich aber auch dieses einerseits, nach eigenen Untersuchungen, zugeben muss, so muss ich doch andererseits behaupten, dass auch in dieser Beziehung bei unmittelbarer Anwendung des Harns, leicht Irrthümer vorkommen können.

Was zunächst die Wismuthprobe anlangt, so schwärzt sich das BiO<sub>3</sub> oder zeigt eine reine graue Färbung, wie gesagt, nur durch Zucker. Aber im Urin sind häufig eiweissartige Stoffe (Albumin, Schleim etc.) enthalten, welche durch Einwirkung von Alkalien Schwefelalkalien entstehen lassen; durch Einwirkung dieser auf das BiO<sub>3</sub> kann leicht eine Dunkel-färbung des Letzteren entstehen, die für eine Zuckerreaktion angesehen werden könnte. [Ausser dieser Reaktion bringen die eiweissartigen Stoffe auch eine Reduktion des CuO zu Wege — Wiederhold<sup>34)</sup>, Neubauer<sup>35)</sup>.]

Brücke führt nun, um zu beweisen, dass nicht der freiwerdende S eine Schwärzung des BiO<sub>3</sub> bedinge, seine Versuche mit Mennige und Bleiglätte an<sup>36)</sup>, bei denen er, wenn kein Albumin zugegen war, keine Bildung von SPb beobachtet haben wollte. Aber auch bei diesem Gegenversuch sind Fehler möglich. Die Farbe der kleinen Mengen des SPb's tritt durch die sie verdeckenden Farben der angewandten Bleipräparate nicht gehörig hervor, und kann leicht übersehen werden. Man stelle aber den Versuch so an, wie ich ihn unter Controllversuche) beschrieben habe, und man wird sich von der Möglichkeit einer Täuschung wohl überzeugen können. Auch andere Ursachen zu Irrthümern können vorkommen durch Unreinheit der Präparate, wie Controllversuche l) und m) zeigen.

Die Bräunung des Harns beim Kochen mit ätzenden Alkalien will, wie auch Brücke zugiebt, an und für sich noch Nichts beweisen, da viele Farbstoffe durch Alkalien nicht nur

34) l. c.

35) l. c.

36) p. 12 dieser Abhandlung

anders, sondern auch dunkler gefärbt werden; man denke nur an die Curcuma, Rhabarber, Crapp, Gerbsäure etc. Es ist also möglich, dass auch der Harnfarbstoff, beim Kochen mit ätzenden Alkalien, seine Beschaffenheit verändert, und so eine Zuckerreaktion nachahmt.

Beachten wir nun das Ebenerwähnte, so scheint es mir durchaus nicht gerechtfertigt, aus der unmittelbaren Prüfung eines Harns, nach den angegebenen Methoden, den Schluss auf die Gegenwart von Zucker zu ziehen, und ist daher Brücke's Arbeit: „über die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen“ von diesem Standpunkte aus zu beurtheilen.

Wie aus den Arbeiten der übrigen Autoren und auch Brücke's ersichtlich, wurde der Harn gewöhnlich zur Prüfung erst vorbereitet durch Ausziehen mit Alkohol oder Fällen mit essigs. Bleioxyd, oder es wurde das Zuckerkali dargestellt, und aus diesem der Zucker nachgewiesen. Die bei diesen Verfahrensweisen erhaltenen Resultate jedoch sind, so scheint es mir, nicht immer richtig gedeutet worden.

Wenden wir uns zuerst zu Leconte's Arbeit<sup>37)</sup>. Wir sehen, derselbe erhielt beim Versuche des a-Filtrats, aus dem das überflüssige Blei durch Glaubersalz entfernt worden war, mit der blauen Probeflüssigkeit, eine energische Reduktion. Woher rührte aber dieselbe? Die Harnsäure, welche Leconte als das einzig Reducirende im Harn bezeichnet, konnte hier unmöglich mehr vorhanden sein; denn sie war ja durch den überschüssigen Bleizucker vollständig gefällt. Es musste also ausser der Harnsäure noch eine Substanz im Urin enthalten sein, welche die Reduktion des CuO zu Oxydul bedingte. Das durch Ammoniak erhaltene Filtrat reducirte nicht mehr, auch nicht der so gewonnene Niederschlag, nach dem Zerlegen mittelst SH. Leconte zieht also den Schluss, dass möglicher Weise der Zucker durch das Ammoniak verändert sein könne. Wie dieses Letztere bei der ziemlich kurzen Methode stattfinden sollte, darüber spricht Leconte

37) l. c.

nicht, auch sagt er nicht, auf welche Weise, durch diese Untersuchung, seine Behauptung, die Harnsäure reducire allein, bestätigt werde. — Ich habe bei zweien Wöchnerinnen (vgl. V. XXXVIII, XLI) nach derselben Weise den Harn untersucht und fand, dass die Filtrate nach dem Ausfällen mit Bleizucker, die Cu-Lösung erst nach längerem Kochen schwach reducirten, dass die Filtrate nach dem Ausfällen mit Ammoniak keine Reduction, weder mit Tr. noch mit B. Pr. ergaben, dass aber die zweiten Bleipräcipitate, durch SH zerlegt, in beiden Fällen eine starke Reduktion des CuO und BiO<sub>3</sub>, und Bräunung beim Kochen mit Aetzkali bewirkten. Dasselbe geschah auch in einem Versuch beim Zerlegen des Niederschlages mit ClH. Schwächere Reduktionserscheinungen bot dieser Niederschlag in einem dritten Falle (XXIII), zerlegt durch SO<sub>2</sub>.

Das genannte Verfahren gab Leconte auf und schlug ein anderes ein (vgl. p. 5 dieser Abh.) Der Rückstand nach dem zweiten Ausziehen mit Alkohol von 40° sowohl, als auch der alkoholische Auszug ergaben nur eine schwache Reduktion. Diese konnte aber unmöglich von Harnsäure herrühren, denn diese war ja schon beim Ausziehen mit 38° Alkohol herausgefallen, blieb auf dem Filter, und ergab nachher in Kali gelöst und versucht „une reduction en rouge très-nette.“ Dass die Reduktion schwach war, kann uns nicht wundern, da Harnstoff, Creatin und Creatinin, wie wir im ersten Abschnitt gesehen haben, eine grössere Ausscheidung von Oxydul möglicherweise verhindern konnten. Schliesslich muss ich noch bemerken, dass der zweite alkoholische Auszug unmöglich eine Reduktion bewirken konnte, da der Harnzucker in starkem Alkohol unlöslich ist. Die Versuche XLIV und XLV bestätigen das von mir Angeführte. Der Schluss also „que l'acide urique seul possédait la propriété de réduire le liquide bleu“ dürfte aus diesen angeführten Versuchen doch etwas zu vorschnell gezogen worden sein. Ueberhaupt kann noch den Untersuchungen Leconte's vorgeworfen werden, wie auch Brücke richtig bemerkt, dass dabei nur die blaue Probeflüssigkeit angewandt worden ist. Die Boettger'sche und die Heller'sche Probe,

die zur Bestätigung oder Widerlegung ganz passend hätten angewandt werden können, sind ganz ausser Acht gelassen, — und darum ist Blot durch dergleichen Versuche Leconte's noch nicht widerlegt worden, um so mehr als Leconte selbst eine Menge von Stoffen anführt, welche eine Reduktion der blauen Probestlüssigkeit zu bewirken im Stande sind. — Bei dem Versuche eine alkoholische Gährung im Harne säugender Frauen einzuleiten, erhielt Leconte keine Resultate und diese Thatsache ist vielleicht die einzige, welche gegen Blot angeführt werden könnte (von Seiten Leconte's), wenn nicht, wie Brücke anführt, durch das Nichtzustandekommen einer weinigen Gährung nur die Abwesenheit verhältnissmässig grosser Zuckermengen bewiesen würde.

Die Untersuchungen Riedel's haben kein Resultat ergeben. So viel aus der Beschreibung hervorgeht, so scheint Riedel auch unmittelbar den Harn geprüft zu haben. Wundern muss es, dass bei der Trommer'schen Probe, wenn auch keine Ausscheidung von Oxydul, auch keine Farbenänderung des *liquide bleu* und bei H. Pr. keine dunklere Färbung der Flüssigkeit beobachtet hatte. Er sagt „kurz gefasst, in allen Fällen“ (14), habe er negative Resultate erhalten. Was nennt er aber negative Resultate? — etwa die Verfärbung der blauen Flüssigkeit? Aber diese Farbenänderung ist ja oft das einzige Zeichen der Reduktion! — Zu den Proben wurde ausserdem nur noch die Heller'sche Probe angewandt. Ueber ihren Werth habe ich mich bereits ausgesprochen, und kann hier nur bedauern, dass auch nicht die Boettger'sche Probe, die jedenfalls besser ist, als die Heller'sche, in Anwendung gebracht, überhaupt auch, dass der Harn unmittelbar zu den Proben verwandt wurde.

So oft ich den Harn unmittelbar untersuchte (V. 6, 7, 8, 9, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 34, 41, 42), fand ich bei der Tr. Pr., theils den bereits erwähnten Farbenwechsel, theils Niederschläge und Ausscheidung von Oxydul, nie blieb die blaue Flüssigkeit unverändert. Sollte Herr Riedel nie diese Erscheinung beobachtet haben? färbte sich nie der Harn mit

Aetzkali gekocht tiefer gelb, ja selbst braun? Wir erfahren darüber Nichts, was doch jedenfalls sehr wünschenswerth wäre, und ich weiss nicht, ob ich diese „negativen Resultate“ einer geringen Sorgfalt Herrn Riedel's bei den Untersuchungen, oder einer mangelhaften Würdigung der gewonnenen Ergebnisse zuzuschreiben habe. — Ich kann, nach den Worten Riedel's zu urtheilen, nur sagen, der gelehrte Forscher sei mit grossem Misstrauen bei seinen Untersuchungen zu Werke gegangen, und auch diesem Umstande sind zu einem grossen Theil, die „negativen Resultate“ zuzuschreiben.

Auch die Resultate der Untersuchungen Wiederhold's scheinen mir nicht richtig gedeutet zu sein. Wiederhold stellte sich gleichfalls aus einer grösseren Portion Urin ein alkoholisches Extrakt dar. Der gebliebene Rückstand wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und filtrirt. Weder die alkoholische Lösung, noch das wässerige letztgenannte Filtrat zeigten eine Reduktion der Fehling'schen Kupferlösung. Trat aber nicht beim Prüfen des alkoholischen Extrakts eine Farbenveränderung oder gar ein graugrüner Niederschlag ein? Darüber sagt Wiederhold Nichts aus. Und doch sind diese Erscheinungen nennenswerth. Unter den von mir auf diese Weise angestellten 39 Versuchen fand ich 16 mal nur die olivengrüne Verfärbung, 23 mal ausser der Farbenänderung der blauen Flüssigkeit auch noch einen graugrünen Niederschlag, also in allen Fällen eine Erscheinung, welche, wenn sie auch nicht als Reduktion aufgefasst wird, doch so augenfällig ist, dass sie nicht mit Stillschweigen übergangen werden kann. Wie Brücke, v. Babo und Meissner nachgewiesen haben, so giebt es im Harn Stoffe, welche das gebildete  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Lösung zu erhalten, also die Reduktion zu verdecken vermögen. Aber noch ein Umstand ist hier bemerkenswerth. Nach Lehmann ist im alkoholischen Extrakte des nichtdiabetischen Harns, ein sogenannter Extraktstoff enthalten, welcher bei Anwesenheit nur kleiner Mengen von Zucker, die Kupferreduktion gänzlich hindert, bei Gegenwart etwas grösserer Mengen aber einen schmutzig bläulich-grünen Nieder-

schlag bedingt, so dass mit Sicherheit auf Abwesenheit oder Gegenwart des Zuckers nicht geschlossen werden könne. Lehmann giebt ferner an, dass bei entschieden ausgesprochenem *Diabetes mellitus* dieser Extraktstoff gänzlich fehle<sup>38</sup>).

Fehlte also bei den Versuchen Wiederhold's eine Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , so war damit noch nicht die Abwesenheit von Zucker bewiesen, und auch diese Versuche trifft also der Vorwurf, dass hier neben der Kupferprobe auch nicht noch die anderen Proben angewandt worden sind.

Doch nicht nur in dieser Beziehung, sondern auch noch in einer anderen, sind die Schlussfolgerungen Wiederhold's angreifbar. Der aus der wässerigen Lösung auf dem Filter gebliebene Rückstand bewirkte eine ausgezeichnete Reduktion, und erwies sich nach Behandlung mit  $\text{ClH}$  und Kali, mikroskopisch und chemisch als „Schleim“. Wie wurde aber dieser Rückstand mit Kali und  $\text{ClH}$  behandelt? Wurde eine Lösung davon zu den Proben verwandt? In diesem Falle aber wurde eine Lösung von  $\bar{\text{U}}$  in Kali zu den Proben benutzt, und die  $\bar{\text{U}}$  und nicht der Schleim ist das vorzugsweise Reducirende hierbei gewesen, wengleich nicht zu läugnen ist, dass Schleim, als eiweissartiger Körper, wie ich schon früher bemerkt habe, ebenfalls etwas  $\text{CuO}$  zu reduciren vermag.

Ich kann also nicht mit den beiden ersten Folgerungen Wiederhold's übereinstimmen, weil derselbe nicht alle bekannten Mittel, den Zucker nachzuweisen, angewandt hat, und bei seinen Versuchen, neben Schleim auch die  $\bar{\text{U}}$  die Reduktion der Fehling'schen Kupferlösung bewirkt haben muss.

Ebenso wenig stimme ich mit den Resultaten Kirsten's überein. Wie ich gezeigt, sind unsere Verfahrungsweisen bei der Darstellung eines alkoholischen Extracts, man kann sagen, vollständig gleich. Die Resultate sind aber nichts weniger als übereinstimmend. Während Kirsten bei Schwangeren und Gebärenden mitunter, bei Wöchnerinnen da-

gegen stets den Zucker, — resp. eine Reduktion des  $\text{CuO}$  — bemerkt haben wollte, gelang es mir (vgl. Tab. A.) unter 39 Fällen, kein einziges Mal, eine Reduktion zu beobachten, wenigstens nicht eine solche, wie sie Kirsten beschreibt. Denn nach ihm entsteht auf Zusatz der Kupferlösung (wahrscheinlich der Fehling'schen) sogleich ein gelber Niederschlag, der durch Kochen braun oder rothbraun wird. Ist kein Zucker vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit unverändert. — Bei meinen Versuchen erhielt ich immer ein sehr stark braunes Extract, welches auf Zusatz der blauen Flüssigkeit sich dunkel grünblau färbte, — nie beobachtete ich dabei irgend welchen Niederschlag. Beim Erwärmen dagegen trat die mehrerwähnte olivengrüne oder braune Färbung unter Ammoniakentwicklung, und bisweilen ein grangrüner, nie aber ein brauner oder rothbrauner Niederschlag ein.

Dieses Nichtübereinstimmen unserer Resultate könnte ich nur dem Umstande zuschreiben, dass Kirsten meist den Harn kranker Wöchnerinnen untersuchte, wo also möglicher Weise der Zuckergehalt des Urins in Folge puerperaler Vorgänge abnorm vermehrt war. Zu meinen Untersuchungen lieferten den Harn gesunde Individuen und es ist möglich, dass der Extractstoff Lehmann's im gesunden Zustande im Harn in grösserer Menge enthalten ist, so dass in meinen Fällen eine deutliche Reduktion nicht gehörig eintreten konnte. Auch Kirsten hat nicht alle Methoden, Zucker nachzuweisen, angewandt.

Fassen wir nun noch kurz die vorstehenden Untersuchungen der genannten Forscher zusammen, so sehen wir, dass theils die Untersuchungsmethoden mangelhaft, theils die Schlussfolgerungen unrichtig gewesen sind. Die Darstellung des Kalisaccharats, eine sehr brauchbare Methode zum Nachweis geringen Mengen Zuckers, ist nur einmal von Riedel, aber ohne Erfolg vorgenommen worden. Die anderen Forscher haben diese Methode, so viel aus ihren Arbeiten hervorgeht, nicht angewandt.

Mit desto grösserem Interesse machte ich mich, nach Durchlesung der Arbeiten Brücke's, daran, die von diesem gelehrten

38) Diese Notiz entnehme ich der Anleitung von Neubauer und Vogel. 1858, pag. 67.

Forscher angewandten Methoden und die von ihm gewonnenen Resultate durch eigene Versuche zu controlliren.

In seiner ersten Arbeit spricht Brücke, wie erwähnt, über die reducirenden Eigenschaften des Urins gesunder Menschen überhaupt. Ich habe bereits zu Anfang dieses Abschnitts dieser Arbeit Erwähnung gethan und zu zeigen versucht, dass die unmittelbare Anwendung des Urins zu den Zuckerproben untanglich sei. In derselben Arbeit geht Brücke näher auf den Streit Leconte's und Blot's ein, und widerlegt Leconte's Behauptungen durch eigene Versuche. Meine Versuche XLIV und XLV bestätigen diese Angaben Brücke's vollständig, nur mit dem kleinen Unterschied, dass ich durch sorgfältiges Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol den Harnstoff und die übrigen hindernden Stoffe möglichst vollständig entfernte und daher auch beim Prüfen mit Tr. Pr. eine schwache Reduktion beobachten konnte.

Um nun zu erforschen, ob nicht der Zucker im Urin gesunder Leute namentlich dem Schunk'schen Extractivstoff seinen Ursprung verdanke, versuchte Brücke das Kalisaccharat darzustellen, was ihm auch gelungen ist. Da ihm aber bei Wöcherinnen diese Methode nicht immer positive Resultate ergab, so fällte er den Urin mit neutr. und bas. essigs. Bleioxyd und  $\text{NH}_4\text{O}$  aus und untersuchte die b- und c-Niederschläge, indem er sie theils in Kali gelöst, theils mit  $\bar{\text{O}}$  zerlegt den Zuckerproben unterwarf. Diese Untersuchungen ergaben nun grössere Zuckermengen als im normalen Harn, sogar aus einem Urin, der kein Zuckerkali geliefert hatte.

Wenn ich auch zugeben muss, dass aus Zuckerlösungen der Zucker auf die angegebene Weise mit dem Blei mit niedergeschlagen werde, dass dieses aber nur auf Zusatz von Ammoniak, also nur mit dem c-Niederschlage geschehe, so kann ich mit den Schlussfolgerungen Brücke's mich nicht für ganz einverstanden erklären. Wie mir meine Controllversuche gezeigt haben, so wird aus einer Zuckerlösung durch Bleizucker und Bleiessig der Zucker nicht ausgefällt, im Gegentheil bleibt die Lösung vollständig klar, und erst auf Zusatz von

Ammoniak entsteht ein dicker käsiger Niederschlag, welcher allen Zucker enthält. War also der Zucker in grösseren Mengen im Urine der von Brücke untersuchten Frauen vorhanden, so müsste derselbe sich in dem a- und b-Filtrat gewiss nachweisen lassen. Diese Untersuchungen hat Brücke aber nicht angestellt, er operirte vielmehr mit den Bleiniederschlägen b und c, in welchen, wie Schunk behauptet und er selbst zugeibt, das Indican enthalten ist, und operirte sehr häufig, ja fast ausschliesslich mit  $\bar{\text{O}}$ , einem Mittel, durch welches aus dem Indican sehr leicht Zucker dargestellt werden kann.

Möge nun dieser interessante Extractivstoff Indican oder anders genannt werden, — er scheint seiner chemischen Natur nach in die Reihe der Glucoside zu gehören, die aber nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien, aber in einem viel schwächeren Grade, in Zucker und den gepaarten Körper zerfallen. (Die mit Salicin und Phloridzin angestellten Controllversuche haben dieses bestätigt.)

Wenn Brücke also sagt, die Niederschläge haben auch, in Kali gelöst, eine Reduktion ergeben, so übersieht er dabei, dass durch das Alkali der genannte Extractivstoff ebenso wie durch Säuren, freilich sehr unvollständig, zerlegt werde.

Bei meinen Versuchen ist mir immer der Unterschied aufgefallen, den ich bei der Behandlung der Niederschläge mit Alcalien und Säuren beobachtete. — In der Hälfte der Versuche, wo die b- und c-Niederschläge in Kali gelöst der Prüfung unterworfen wurden, erhielt ich nur eine sehr schwache oder spürenweise Reduktion. Dagegen ganz anders verhielt es sich mit den durch Säuren erhaltenen Flüssigkeiten. Sämmtliche Filtrate reducirten und zwar um so energischer, je stärker die angewandte Säure war, also stärker durch  $\text{SO}_3$  und  $\text{ClH}$ , als durch  $\bar{\text{O}}$ , (vgl. Tab. C und D).

Ich zerlegte aber auch die Niederschläge in einzelnen Fällen durch SH, und erhielt für den b-Niederschlag in 6 Versuchen mit Tr. und B. Pr. schwache oder sehr schwache Reduktion, für den c-Niederschlag in 12 Versuchen, 4 mal starke und 8 mal schwache Reduktion. Doch bei der Behand-

lung des b- und c-Niederschlags mit SH erhalten wir saure Flüssigkeiten, von ClH herrührend, welche durch die Wechselwirkung zwischen ClPb und SH entsteht, und diese freie Säure, konnte auch in den untersuchten Fällen den Zuckerbildenden Körper zerlegt und den Zucker freigemacht haben.

Dass aber in der That ausser dem glycogenen Körper auch noch vorgebildeter Zucker an den Bleipräcipitaten haften, zeigte sich bei der Behandlung derselben mit einer Lösung aus frischbereitetem Dreifach-Schwefelkalium. Hier musste der Zucker durch das Schwefelalkali abgeschieden werden, der Zuckerbildende Körper entweder mit ihm, oder er musste am SPb noch haften und musste alsdann durch Säuren von demselben getrennt werden können. Die Resultate dieser Untersuchungen bestätigten Dieses vollständig.

Ausserdem bewiesen die Gegenwart eines präformirten Zuckers im Urin auch die Parallelversuche mit der Kalisaccharatprobe.

Wenn ich also mit Brücke vollständig darin übereinstimme, dass durch Alkalien und Säuren aus dem b- und c-Niederschlage, Zuckerhaltige Flüssigkeiten dargestellt werden können, so stimme ich über den Ursprung dieses Zuckers mit ihm nicht überein. Nach meinen Untersuchungen muss ich vielmehr darauf hinweisen, dass im Urin Substanzen oder Extractivstoffe enthalten sind, welche durch Einwirkung von Alkalien, vorzugsweise aber der Säuren, in Zucker und andre Stoffe zerfallen. Brücke selbst führt noch den Umstand an, dass es ihm einmal gelang, auf dem Wege des Präcipitirens mit Pb, Zuckerreaktionen bei einem Harn zu beobachten, der kein Zuckerkali geliefert hatte.

Ich glaube, da ich mehrere dergleichen Resultate erhielt, dass es weit näher liege, neben den Schlussfolgerungen, die der gelehrte Forscher aus diesem Befunde zu machen sich berechtigt glaubt, die Erklärung für diese Resultate, eben im Vorkommen solcher Zuckerbildender Substanzen zu suchen. Dieses muss ich um so mehr behaupten, als Brücke selbst zugiebt (p. 20 dieser Abhandlung), dass, nach dem Zerlegen des b-Nieder-

schlages mit  $\bar{o}$ , die Zuckerreaktionen sehr deutlich hervortraten, während einfaches Auskochen und Auswaschen nur schwache Reaktionen bewirkten.

Hierdurch wird jedoch nur theilweise die Annahme Brücke's überflüssig, es existiren im Harn Bedingungen, unter welchen die Fällung des Zuckers durch bas. essigs. Bleioxyd begünstigt werde, — da zwar weder Brücke, noch auch ich, wie angeführt, eine derartige Fällung des Zuckers aus einer Zuckerlösung durch Bleizucker und Bleiessig bewirken konnten, und doch jedenfalls in dem b-Niederschlage neben dem glycogenen Körper auch vorgebildeter Zucker enthalten war (vgl. p. 76 dieser Abhandlung).

Es kann nun aber die Frage aufgeworfen werden, welches ist denn nun die Substanz, welche den Zucker liefert? Zur Lösung dieser Frage hat meines Wissens nur Edward Schunk Vorarbeiten geliefert. Dieser Forscher nennt diesen Körper Indican, weil derselbe bei der Behandlung mit Säuren in Zucker und Indigblau zerfalle. Bei meinen Untersuchungen ist es mir aber nur bei einer einzigen Wöchnerin gelungen, eine schöne blaue Färbung des mit  $\text{SO}_3$  behandelten c-Niederschlags zu beobachten, in keinem anderen Falle kam mir Indigblau zu Gesichte. Gleichwohl aber liessen die Reaktionen bei den anderen Versuchen nicht daran zweifeln, dass wir hier mit einem künstlich gebildeten Zucker zu thun hätten und dass neben dem Zucker auch noch der Paarling in der Flüssigkeit enthalten war, welcher Letztere sich, je nach der angewandten Säure, durch verschiedene Färbung der sauren Flüssigkeit aussprach: bei  $\text{SO}_3$  — roth, braun, violett, bei ClH — gelb, bei  $\bar{o}$  — gelb, weiss, bei SH — weiss-gelb.

Ich muss also daraus den Schluss ziehen, dass der Indican entweder nur in sehr geringen Mengen das Indigblau enthalte (was auch Schunk zugiebt), oder, dass ausser dem Indican und zwar häufiger als derselbe, noch ein anderer Extractivstoff im Urin enthalten sei, der durch Alkalien, vorzugsweise aber durch Säuren (und zwar mineralische) in Zucker und andere Stoffe zerfalle.

Welches der Körper, und von welcher Natur derselbe, ob es der Indican oder ein anderer Extractivstoff sei, — das muss ich anderweitigen Untersuchungen überlassen.

Vergleichen wir nun die von mir gewonnenen Resultate mit denen der Autoren, so sehen wir, dass dieselben am meisten mit denen Brücke's übereinstimmen. Meine Untersuchungsweisen und die daraus gezogenen Schlüsse unterscheiden sich jedoch von allen.

Bei der Darstellung des alkoholischen Extractes bin ich, wie oben beschrieben, nach der in den Handbüchern gegebenen Anleitungen zu Werke gegangen. Die mangelhaften Resultate jedoch (vgl. Tab. A) veranlassten mich bald, auch diese Methode zu modificiren und durch andere sicherere (also die Kalisaccharatprobe) zu controlliren. — Es wurde der Harn, der beim Eindampfen stets eine tief dunkelbraune Färbung annahm, durch Thierkohle filtrirt. Hierdurch wurde nun einerseits der Farbstoff grössten Theils entfernt, zugleich aber auch die Harnsäure vollständig zurückgehalten (Controllv. o, p). Die alkoholischen Extracte konnten nur noch schwach hg. und bei den Reaktionen mussten die Farbenunterschiede auch prägnanter sein. Ich überzeugte mich bald von der Wahrheit dieser Voraussetzung durch die gewonnenen Resultate.

Neben den alkoholischen Auszügen wurde aber, wie gesagt, auch des Kalisaccharat darzustellen versucht. Uebereinstimmend mit Brücke hat letztere Methode nur geringe Zuckermengen, und auch nur bei 9 Personen (2 M., 6 W., 1 Gravd.) ergeben, in 28 Versuchen war sie ohne Resultate. Dagegen erhielt ich beim Versuchen der alkoholischen Lösung in allen 39 Fällen nur olivengrüne Verfärbung und darunter 23 mal auch einen grau-grünen Niederschlag. Ich muss hier also besonders das hervorheben, dass nicht überall, wo ich einen grau-grünen Niederschlag bei dem Versuche des alkoholischen Auszugs mit der Trommer'schen Pr. erhielt, auf der anderen Seite auch Zuckerkali dargestellt werden konnte. Im Gegentheil oft erhielt ich dort, wo ich es doch nach dem starken Niederschlage erwarten musste, gar kein Zuckerkali, wogegen gerade dort,

wo keine derartige Trübung zu bemerken war, das Kalisaccharat erhalten wurde. Die Trübung hatte also, so wie auch der Farbenwechsel, bei der Tr. Pr., nicht immer einen Zuckergehalt des Urins zur Ursache. [Dieser Befund stimmt also theilweise mit der obenerwähnten Angabe Lehmann's, über den eigenthümlichen Extractivstoff des Harns].

Vor dem Filtriren durch Thierkohle erschien die B. Pr. im starkbraunen alkoholischen Auszug stets braun, erst als ich denselben zu entfärben gelernt hatte, konnte ich zuweilen neben einer deutlichen Cu-Reduktion auch eine Reduktion des  $\text{BiO}_2$ , und die Bräunung beim Kochen mit Aetzkali beobachten.

Sollte ich aus dieser Versuchsreihe Schlüsse ziehen, so wären dieselben folgende:

- 1) Es kommt Zucker sowohl im Urine von Männern als auch Schwangeren und Wöchnerinnen vor, jedoch nur in kleinen Mengen und durchaus nicht constant vor, allerdings, nach diesen Versuchen, bei Wöchnerinnen scheinbar mehr, als bei Männern.
- 2) Der Harn kann nach dem Abdampfen und vor dem Ausziehen mit Alkohol zweckmässig durch Thierkohle filtrirt werden, wodurch die Beurtheilung der Reaktionen wesentlich erleichtert wird.
- 3) Die Kalisaccharatprobe ist jedenfalls zuverlässiger, als die unmittelbare Verwendung des alkoholischen Extractes.

Bei der Behandlung des Urins mit essigs. Bleioxyd müssen stets die Filtrate, wenigstens das a- und b-Filtrat untersucht werden und dieses scheint mir ein nicht unwesentlicher Vorwurf, der den Brücke'schen Arbeiten gemacht werden kann. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der Tab. B. zusammengestellt. Wie wir daraus ersehen, ist die Reduktionsfähigkeit des a- und b-Filtrats verschieden. Das a-Filtrat besitzt reducirende Eigenschaften in höherem Grade als das b-Filtrat. Dieses Resultat würde ich vielleicht darauf zu beziehen haben, dass durch die freie A des a-Filtrats ein Theil des Extractivstoffs sich zersetzt hatte, und hierdurch

neben dem etwa vorhandenen Zucker, noch einiger spurenweise zugebildet wurde, wodurch auch die sonst schwachen Zuckerreaktionen, jetzt in verstärkterem Maasse zu Tage treten mussten. Nach der Ausfällung mit Bleiessig aber wurde ein Theil des Extractivstoffs mit einem Theil des Zuckers niedergeschlagen, wodurch das b-Filtrat auch nur schwächere Zuckerreaktionen darbieten konnte. Hierbei zeigte sich auch der Unterschied in der Feinheit der Tr. und B. Pr. Während ich bei Tr. Pr. noch eine, wenn auch sehr schwache Reduktion erhielt, sah ich dieselbe nicht mehr bei B. Pr. (auch an schwachen Zuckerlösungen versucht). Ich schliesse also aus diesen Untersuchungen:

- 4) Die Reaktionen, die bei der Prüfung des a- und b-Filtrats vorkommen, sind bei der Untersuchung des Urins auf Zucker nicht zu übersehen.
- 5) Nach den so gewonnenen Resultaten bieten Männer, Gravidе und Wöchnerinnen in ihrem Urine Zucker, aber in gleichen und nur geringen Mengen dar.  
Was endlich die Behandlung der erhaltenen Bleipräcipitate und die Beurtheilung der erlangten Resultate anbeht, so habe ich schon oben erwähnt, dass meine Resultate mit denen Brücke's wesentlich übereinstimmen. Ich habe auch die Gründe auseinandergesetzt, warum meine Schlussfolgerungen nicht mit denen Brücke's übereinstimmen, und will hier nur noch einige Schlüsse aus den Tab. C und D ziehen.
- 6) Die Lösungen des b- und c-Niederschlags in Kali geben stets bedeutend schwächere Reduktionserscheinungen, als die durch Zerlegung dieser Niederschläge mittelst Säuren erhaltenen Flüssigkeiten.
- 7) Diese Zuckerreaktionen müssen auf einen producirten Zucker bezogen werden, der aus einem glucosidartigen Körper (Extractivstoff) des Harns, sowohl durch Alkalien, vorzugsweise aber durch starke Säuren abgespalten wird.
- 8) Auf dieser Einwirkung der Säure beruhen auch die Zuckerreaktionen, die beim Probiren der durch Zer-

legen der Niederschläge mittelst SH erhaltenen Flüssigkeiten auftreten.

- 9) Nicht zu leugnen ist aber, dass auch an dem b-, vorzüglich aber an dem c-Niederschlage, neben dem Extractivstoff auch Zucker haftet, der durch frisch bereitetes S<sub>2</sub>K von Blei abgeschieden werden kann. Der Extractivstoff oder der aus demselben stammende Zucker kann aus dem so gewonnenen SPb durch mineralische (überhaupt starke) Säuren abgeschieden werden. Für das Vorkommen eines präformirten Zuckers spricht auch die Kalisaccharatprobe.
- 10) Auch durch die Untersuchung der Bleipräcipitate lässt sich nicht, wenn auch nur approximativ, eine Vermehrung des Zuckergehalts im Urine der Gravidе und Wöchnerinnen nachweisen.

Fasse ich nun die Ergebnisse vorstehender sämtlicher Untersuchungen zusammen, so würde ich mich etwa so aussprechen können:

„Eine physiologische Glycosurie der Gravidе und Wöchnerinnen ist nach den bisherigen Untersuchungen durchaus nicht festgestellt, und namentlich nicht in der Ausdehnung, wie es Blot behauptet. Zucker kommt häufiger, als man es bisher angenommen, im Urin aller Menschen, durchaus aber nicht ausschliesslich, constant und in vermehrter Menge bei Gravidе und Wöchnerinnen vor. Ist aber von mehreren Seiten doch ein vergrösserter Zuckergehalt des Urins der Gravidе und Wöchnerinnen behauptet und durch Resultate scheinbar erwiesen worden, so beruhen diese Angaben auf einer Verwechslung eines bereits vorgebildeten Zuckers, mit einem, der während der Untersuchungen erst aus einem noch genauer zu untersuchenden Extractivstoff (Indican?) durch Einwirkung der Alkalien und vorzugsweise der Säuren entstanden war.“

Indem ich die Mängel vorliegender Arbeit sehr wohl kenne, und die zu lösende Frage noch durchaus nicht für so vollständig erledigt ansehe, wie es wohl wünschenswerth wäre, so hoffe ich doch auf die gütige Nachsicht des Lesers mit dieser Erstlingsarbeit, und verweise ihn nur auf das Motto der Arbeit.

Wenn aber die Arbeit auch nur Etwas Beachtenswerthes enthält, so gehört es nur den Verdiensten meines hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Schmidt, dem ich hiermit für die rastlose und eifrige Unterstützung bei meinen Versuchen, nochmals und nochmals meinen wärmsten und innigsten Dank ausspreche.

---

## T H E S E S .

1. Dyscrasiae symptomata sunt, non morbi.
2. Omnes reactiones, quibus saccharum demonstratur, quavis urina proprie adhibita, provocari possunt, ergo saccharum in urina adesse nondum probant.
3. Nicotianae fumus funerum non delet odores.
4. Lactis pondus specificum adauctum nondum virtutem ejus affirmat.
5. Remedia antiphlogistica refrigerantia externa in primo pæumoniae stadio adhibenda sunt.
6. Apparatus galvanocausticus a Middeldorppf inventus semper instrumento „Ecraseur“ est praeferendus.
7. Lotiones frigidae genitalium et perinaei in acuto et injectiones adstringentes in stadio insequenti ad urethroblenorrhoeam non syphyliticam sanandam sufficiunt.
8. Mysterium, quo vita longior fit, eo nititur: ne vita brevior reddatur.
9. Flexiones uteri, si per tempus nonnullum duraverint, non sunt sanandae.