

КРИТИЧЕСКАЯ ОЦѢНКА

МЕТОДОВЪ

ОПРЕДѢЛЕНІЯ ВІНОГРАДНАГО САХАРА ВЪ МОЧѢ.

—\*—

Д. Г. Спасскаго.

615-073

С-71

ХАРЬКОВЪ.

Типографія Адольфа Дарре, Рыбная улица, д. № 28.

1895.

1-58

Отдѣльные оттиски изъ Трудовъ Общества Научной Медицины и Гигіены,  
вып. I, 1895 г.

## ВВЕДЕНИЕ.

При многихъ патологическихъ состояніяхъ животнаго организма въ мочѣ находятся различные виды сахара. Чаще всего встрѣчается виноградный сахаръ, а рѣже плодовый, молочный сахаръ и мальтоза. Иногда наблюдали присутствіе инозита, — соединения, изомернаго съ глюкозами, но принадлежащаго къ ароматическому ряду. Выведеніе сахара мочей обуславливаетъ состояніе, извѣстное подъ именемъ глюкозурии. Глюкозурия составляетъ одинъ изъ выдающихся припадковъ болѣзни, называемой сахарнымъ мочеизнуреніемъ (Diabetes mellitus).

Для открытія винограднаго сахара въ мочѣ было предложено очень много способовъ. Относительно точности и чувствительности этихъ методовъ въ литературѣ существуютъ крайне разнорѣчивыя мнѣнія, а между тѣмъ правильность, какъ качественного, такъ и количественнаго опредѣленія сахара въ мочѣ имѣетъ весьма важное значеніе для практическаго врача. Вотъ эти-то факты и послужили мнѣ поводомъ къ изученію даннаго вопроса.

Прежде всего мною было обращено вниманіе на изученіе условій примѣненія различныхъ методовъ и ихъ достоинствъ и недостатковъ; — вліянія на различные реактивы другихъ составныхъ частей, встрѣчающихся въ патологической мочѣ, а также нѣкоторыхъ соединений, въ видѣ которыхъ многія лѣкарства выдѣляются организмомъ.

Руководясь данными, выработанными въ настоящее время въ области ученія о сахарахъ и въ особенности по отношенію къ недавно предложенной реакціи для качественного и количественнаго опредѣленія d-глюкозы помощью фенилгидрацина, я главнымъ образомъ занялся изученіемъ наиболѣе выгодныхъ условій примѣненія этой реакціи для качественного и количественнаго опредѣленія сахара въ мочѣ. Прежде, чѣмъ приступить къ разсмо-

тѣмъ же трѣбнѣю намѣченной мною задачи, и считаю необходимымъ привести вкратцѣ данныя главнѣйшихъ работъ, въ виду ихъ научнаго интереса, которыми было выяснено строеніе глюкозъ и установлены методы синтетическаго приготовленія ихъ, на сколько это касается винограднаго сахара и той группы соединений, къ которой онъ принадлежитъ.

Виноградный сахаръ или d глюкоза принадлежитъ къ группѣ углеводовъ, т. е. къ такимъ органическимъ соединениямъ, въ которыхъ отношеніе числа атомовъ водорода къ кислороду такое же, какъ и въ водѣ. Названіе это имѣетъ лишь историческое значеніе и показываетъ, что на эти соединения прежде смотрѣли, какъ на гидраты углерода.

Углеводы по составу дѣлятся на три группы: глюкозы, сахарозы и полисахариды.

Глюкозы—это самыя простые соединения между углеводами. Общая формула глюкозъ  $C_6H_{12}O_6$ , хотя извѣстны глюкозы и другаго состава.

Сахарозы суть ангидриды глюкозъ, при чемъ двѣ, три или иное число частицъ глюкозъ могутъ участвовать въ выдѣленіи воды: простѣйшія сахарозы имѣютъ составъ  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Полисахариды или сахарокolloиды принадлежатъ къ третьей группѣ углеводовъ; эмпирическій составъ ихъ  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Ихъ можно разсматривать, какъ весьма сложныя ангидриды глюкозъ; частичный вѣсъ сахарокolloидовъ не извѣстенъ, но, вѣроятно, весьма значительный. Углеводы встрѣчаются, какъ въ растительномъ, такъ и въ животномъ царствѣхъ и имѣютъ важное значеніе, какъ питательный матеріалъ для растений и животныхъ.

До послѣдняго времени углеводы представляли одинъ изъ наименѣ изученныхъ отдѣловъ химіи. Только недавно начали пополняться тѣ громадныя пробѣлы, какіе представляли эти тѣла. Въ послѣднее десятилѣтіе Эм. Фишеръ и его ученики получили синтетическимъ путемъ нѣкоторыя глюкозы и вмѣстѣ съ тѣмъ выяснили строеніе многихъ глюкозъ.

Эм. Фишеръ вопреки установленному мнѣнію доказалъ, что могутъ быть глюкозы съ двумя, тремя, 4, 5, 6 и выше атомами углерода въ частицѣ.

Онъ раздѣлялъ всѣ глюкозы на слѣдующія формы: біозы, тріозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы и нонозы.

Всѣ эти формы въ настоящее время получены синтетически, но по теоріи можно допустить полученіе и болѣе сложныхъ глюкозъ.

Успѣхъ Фишера въ изученіи этого отдѣла химіи находится въ самой тѣсной зависимости отъ введенія имъ фенилгидрацина для изученія сахаристыхъ веществъ. Благодаря этому реактиву сдѣлалось возможнымъ, съ одной стороны, изолировать глюкозы, приготовленныя синтетическимъ путемъ, а съ другой—осуществлять переходы отъ одной глюкозы въ другую.

Что касается искусственнаго приготовленія глюкозъ, то попытки въ этомъ направленіи были дѣлаемы еще въ концѣ пятидесятихъ годовъ, но не давали положительныхъ результатовъ къ выясненію ихъ строенія.

Вотъ перечень авторовъ, занимавшихся этимъ вопросомъ.

*Berthelot*<sup>1)</sup> въ 1857 г., оставляя смѣсь водныхъ растворовъ маннита и глицерина при обыкновенной температурѣ въ соприкосновеніи съ животными тканями, получалъ сахаристое вещество, редуцирующее Фелингову жидкость и съ дрожжами способное бродить.

Въ 1860 году *Carlet*<sup>2)</sup>, нагревая дульцитъ съ разведенной азотной кислотой, получилъ растворъ, восстанавливающий жидкость Фелинга и окрашивающійся отъ щелочей въ желтый цвѣтъ.

Въ 1861 г. *Gorup-Besanez*<sup>3)</sup> дѣйствіемъ на маннитъ платиновой черни получилъ сахаръ, названный имъ маннитозой, способный къ броженію.

*Dafert*<sup>4)</sup> повторилъ изслѣдованія *Gorup-Besanez*'а и высказался за тождество маннитозы съ фруктозой.

Въ томъ же году *Löwig*<sup>5)</sup>, дѣйствуя на эфиръ щавелевой кислоты амальгамой натрія, получилъ сахаръ, способный къ броженію.

Въ 1865 г. *Carius*<sup>6)</sup> дѣйствіемъ  $CO_2Na_2$  на хлоргидринъ  $C_6H_6(OH)_3Cl_3$  получилъ сахаристое вещество, названное имъ „фенозой“.

*A. M. Бутлеровъ*<sup>7)</sup> при нагреваніи оксиметилена съ известковой, или баритовой водой получилъ новое сахаристое вещество, названное имъ „метилентанъ“, которое обладало сладкимъ вкусомъ и на холоду восстанавливало Фелингову жидкость.

*Loew*<sup>8)</sup>, ослабляя дѣйствіе фдкой извести на муравьиный альдегидъ, получилъ сахаристое вещество, названное имъ „формозой“. Затѣмъ идутъ работы *Эм. Фишера*<sup>9)</sup> и его учениковъ.

Что касается строения глюкозы, то этимъ вопросомъ занимались очень многие химики.

*M. Berthelot*, въ своемъ известномъ сочиненіи „*Leçons sur les principes sucrés*“, вполне опредѣленно высказался, что сахаристыя вещества, къ которымъ принадлежатъ и глюкозы, содержатъ въ себѣ спиртовыя группы.

Нѣкоторые химики, какъ, напр., *Ed. Linneman*<sup>10)</sup>, смотрѣли на виноградный сахаръ, какъ на непредѣльный шестнатомный спиртъ. Съ этимъ мнѣніемъ соглашался и *Kekule*<sup>11)</sup>, но въ виду способности альдегидовъ, или кетоновъ прямо присоединять водородъ, онъ разсматривалъ глюкозы, какъ альдегиды и кетоны.

*Kolm*<sup>12)</sup>, получивъ ацетохлоргидрозу, утверждалъ, что глюкозы являются соединениями съ двойственной функціей и одна изъ нихъ, несомнѣнно, спиртовая.

*H. Schiff*<sup>13)</sup> смотрѣлъ на глюкозу, какъ на первый альдегидъ маннита.

*Fittig*<sup>14)</sup> разсматривалъ углеводы, какъ производныя отъ предѣльнаго углеводорода  $C_6H_{14}$ , или отъ семиатомнаго спирта  $C_6H_7(OH)_7$ .

По *F. Zincke*<sup>15)</sup>, всѣ глюкозы суть кетоно-спирты. Это мнѣніе было опровергнуто весторонними изслѣдованіями *Kilian*<sup>16)</sup>.

Въ 1883 г. *B. Tollens*<sup>17)</sup> въ своей работѣ „объ отношеніи винограднаго сахара къ аммиачному раствору окиси серебра“ даетъ новое воззрѣніе на строеніе глюкозы. Это воззрѣніе занимаетъ средину между двумя предыдущими мнѣніями, представителями которыхъ были *Fittig* съ одной стороны и *Zincke*—съ другой стороны. *Tollens*, указывая на индифферентное отношеніе глюкозы къ фуксину, обезцвѣченному сѣрнистой кислотой, а также на неспособность ихъ окисляться на воздухѣ, высказывается противъ альдегидной теоріи *Fittig*'а, а, съ другой стороны, въ виду способности глюкозы при окисленіи образовывать глюконовую кислоту считаетъ противорѣчіемъ допустить возможность кетоннаго строенія винограднаго сахара по *Zincke*. По *Tollens*'у глюкозамъ принадлежить окисно-спиртовая группа, т. е. въ строеніи ихъ частицы кислородъ находится въ связи съ двумя атомами углерода, какъ это мы видимъ въ окиси этилена, или въ лактонахъ. Черезъ присоединеніе или отнятіе элементовъ воды въ формулѣ винограднаго сахара можетъ получиться альдегидная группа, а въ формулѣ

плодоваго сахара кетонная группа. Съ мнѣніемъ *Tollens*'а согласенъ *B. И. Сорокин*<sup>18)</sup>.

Онъ указываетъ на тотъ фактъ, что изъ пяти гидроксильныхъ глюкозъ одинъ, соединенный съ атомомъ углерода, связаннымъ кромѣ того съ кислородомъ, имѣетъ особенный характеръ, отличный отъ другихъ четырехъ гидроксильныхъ и по своимъ свойствамъ сходный скорѣе съ кислотнымъ гидроксильнымъ, чѣмъ со спиртовымъ. Этотъ взглядъ подтверждается тѣмъ, что, при дѣйствіи на глюкозы хлорангидридами уксусной и сѣрной кислотъ, этотъ гидроксильный замѣщается хлоромъ, а его водородъ не замѣщается кислотнымъ радикаломъ. Такой гидроксильный *В. И. Сорокин* называетъ лактоннымъ. Отличительныя свойства одного изъ гидроксильныхъ были замѣчены *Schiff*'омъ<sup>19)</sup>, но онъ приписывалъ ихъ гидроксилу, находящемуся въ первичной группѣ.

*Berthelot*<sup>20)</sup> своими работами надъ дѣйствіемъ органическихъ кислотъ на виноградный сахаръ, а также *Schutzenberger*<sup>21)</sup> изслѣдованіемъ надъ реакціей уксуснаго ангидрида на виноградный сахаръ, показали, что изъ четырехъ вторичныхъ гидроксильныхъ одна пара по своимъ свойствамъ отличается отъ другихъ двухъ гидроксильныхъ, на что указывалъ также и *Schiff*. Это отличіе проявляется не въ одинаковой замѣщаемости водорода металлами и въ томъ, что два изъ нихъ легче и при низшей температурѣ выдѣляютъ воду, чѣмъ другіе два. По мнѣнію *В. И. Сорокина*<sup>22)</sup> всѣ эти факты вполне объясняются лактонной формулой глюкозы.

Позднѣе *Em. Erwig*'омъ<sup>23)</sup> и *W. Koenigs*'омъ<sup>24)</sup> былъ полученъ пятиацетилированный виноградный сахаръ. Онъ возстановляетъ Фелингову жидкость: при кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой выдѣляетъ виноградный сахаръ и съ фуксино-сѣрнистой кислотой не даетъ окрашиванія. Съ фенилгидрациномъ онъ не даетъ соответствующаго гидразона и къ  $PCl_5$  относится индифферентно. Эти данныя говорятъ за то, что въ глюкозѣ нѣтъ альдегидной группы, чѣмъ подтверждается взглядъ *Tollens*'а и *Сорокина*. Свойства пятибензойнаго эфира винограднаго сахара, полученнаго *Skraup*'омъ<sup>25)</sup> по отношенію окислителей и фенилгидрацина, также подтверждаютъ взгляды *Tollens*'а и *Сорокина*.

Этотъ эфиръ не образуетъ ни пятибензойнаго глюкозофенилгидразона, ни пятибензойнаго эфира глюконовой кислоты. Въ 1890 г.

*Em. Erwig*'омъ и *W. Koenigs*'омъ<sup>26</sup>) была получена пятиацетилированная фруктоза.

Это соединеніе также не даетъ съ фенилгидразиномъ гидразона, что говоритъ за отсутствіе въ фруктозѣ кетонной группы. Необходимо также замѣтить, что всѣ попытки *Erwig*'а и *Koenigs*'а<sup>27</sup>) получить тѣсоединеніе глюкозъ, аналогичное тѣоальдегидамъ, не увѣнчались успѣхомъ.

Не смотря на всѣ эти мнѣнія *Em. Fischer*<sup>28</sup>) на основаніи своихъ замѣчательныхъ работъ разсматриваетъ глюкозы, какъ альдегиды, или кетоны многоатомныхъ спиртовъ. Въ подтвержденіе своего взгляда *Em. Fischer*<sup>29</sup>) приводитъ слѣдующія данныя: виноградный и плодовой сахаръ при восстановленіи даютъ маннитъ, слѣдовательно эти глюкозы имѣютъ нормальное строеніе. Такъ какъ въ маннитѣ водороды гидроксильныхъ группъ можно замѣстить шестью радикалами уксусной кислоты, а съ іодистымъ водородомъ онъ переходитъ во вторичный іодистый гексилъ, слѣдовательно маннитъ можно разсматривать, какъ шестиатомный спиртъ, производный отъ нормального гексана.

Виноградный сахаръ при слабомъ окисленіи даетъ шестиатомную одноосновную глюконовую кислоту, а при дальнѣйшемъ окисленіи двусосновную шестиатомную сахарную кислоту. Обѣ эти кислоты содержатъ столько же атомовъ углерода, какъ и въ виноградномъ сахарѣ, что, конечно, говоритъ за присутствіе альдегидной группы въ немъ. Способность винограднаго сахара давать фенилгидразоны и оксимы подтверждаетъ вышесказанное мнѣніе. Только индифферентное отношеніе къ фуксину-сѣрнистой кислотѣ, а также отсутствіе альдегидныхъ реакцій въ пятиуксусномъ и въ пятибензойномъ эфирахъ глюкозы служатъ серьезнымъ возраженіемъ противъ этого мнѣнія. Что касается плодоваго сахара, то трудная окисляемость его бромной водой, а также способность его подъ вліяніемъ сильныхъ окислителей давать продукты окисленія съ меньшимъ содержаніемъ углерода въ частицѣ говорятъ за отсутствіе въ немъ альдегидной группы.

Но такъ какъ плодовой сахаръ подобно другимъ кетонамъ можетъ присоединять  $\text{HCN}$  и образовывать нитрилъ, который при омыиваніи даетъ соотвѣтствующую кислоту, а послѣдняя подъ вліяніемъ іодоводорода даетъ метилбутилуксусную кислоту, то эти свойства, несомнѣнно, говорятъ за присутствіе въ плодовомъ сахарѣ

кетонной группы. Руководясь этими соображеніями, *Fischer* раздѣляетъ глюкозы на альдегидо-спирты, или альдозы, и кетонно-спирты, или кетозы. Къ альдозамъ онъ причисляетъ виноградный сахаръ, а плодовой сахаръ къ кетозамъ. Но тотъ и другой сахаръ онъ относитъ къ отдѣльной группѣ гексозъ, по содержанію въ нихъ шести атомовъ углерода.

Въ зависимости отъ количества атомовъ углерода *Fischer* раздѣляетъ глюкозы, какъ выше мною было сказано, на біозы ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), триозы ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ), тетрозы ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ), пентозы ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), гексозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), гептозы ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ ), октозы ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$ ) и нонозы ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$ ).

Виноградный сахаръ или  $\alpha$ -глюкоза встрѣчается въ различныхъ плодахъ и обуславливаетъ своимъ присутствіемъ сладкій вкусъ ихъ. Кристаллическая часть пчелинаго меда состоитъ изъ винограднаго сахара. При сахарномъ мочеизнуреніи  $\alpha$ -глюкоза въ большомъ количествѣ (8—10%) выдѣляется мочей. Для искусственнаго полученія  $\alpha$ -глюкозы прибѣгаютъ къ гидролизу нѣкоторыхъ тѣлъ, принадлежащихъ ко второй или третьей группѣ углеводовъ, совершающемуся подъ вліяніемъ слабыхъ минеральныхъ кислотъ. Тростниковый сахаръ подъ вліяніемъ слабой сѣрной или соляной кислотъ распадается на  $\alpha$ -глюкозу и  $\beta$ -фруктозу. Крахмалъ при продолжительномъ кипяченіи съ однопроцентной сѣрной кислотой фиксируетъ воду и переходитъ въ  $\alpha$ -глюкозу.

Изъ воднаго раствора  $\alpha$ -глюкоза трудно кристаллизуется и въ неясно выраженныхъ кристаллахъ  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Изъ теплаго раствора въ безводномъ спиртѣ виноградный сахаръ кристаллизуется въ игольчатыхъ кристаллахъ. Водный растворъ  $\alpha$ -глюкозы отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо; свѣже приготовленный растворъ показываетъ почти вдвое большее вращеніе (биротація), которое при обыкновенной температурѣ черезъ нѣсколько часовъ, а при кипяченіи черезъ нѣсколько минутъ приходитъ къ нормальному вращенію. Съ хлористымъ натріемъ виноградный сахаръ даетъ кристаллическое соединеніе  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  въ томъ случаѣ, когда растворъ содержитъ одинаковое количество частицъ хлористаго натрія и  $\alpha$ -глюкозы. При смѣшеніи спиртнаго раствора  $\text{KNO}$  со спиртнымъ растворомъ винограднаго сахара образуется аморфный осадокъ, легко растворимый въ водѣ и слабомъ спиртѣ. Съ кальціемъ, баріемъ  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  даетъ сахараты, растворимые въ

водѣ и не растворимые въ алкогольѣ. Свинцовый уксусъ изъ чистаго сахарнаго раствора, по Brücke, не осаждаетъ винограднаго сахара, но изъ мочи нѣсколько осаждаетъ. Свинцовыя соли и аммиакъ выдѣляютъ виноградный сахаръ сполна, при чемъ образуется соединеніе  $d$  глюкозы съ окисью свинца—состава  $(C_6H_{11}O_6)_2Pb_2PbO$ . Это соединеніе не растворимо въ водѣ. Свинцовый осадокъ при стояніи, а еще скорѣе при нагреваніи, краснѣетъ. При взбалтываніи воднаго раствора винограднаго сахара съ хлористымъ бензолемъ въ присутствіи избытка ѣдкаго натра образуется, по Вагшапп'у, не растворимый въ водѣ и въ щелокѣ пятибензойный эфиръ  $C_6H_7O(C_7H_5O_2)_5$ . Съ фенилгидрациномъ  $d$  глюкоза образуетъ гидразонъ и озонъ въ зависимости отъ количества фенилгидрацина, вступающаго въ реакцію. Изъ щелочнаго раствора цианистой ртути и іодной ртути въ присутствіи іодистаго калия при нагреваніи виноградный сахаръ выдѣляетъ металлич. ртуть. Изъ щелочнаго раствора мѣднаго купороса медленно на холоду, а скорѣе при нагреваніи, выдѣляетъ красную закись мѣди. Закись мѣди выпадаетъ также при нагреваніи изъ раствора уксусномѣдной соли, слабо подкисленнаго уксусной кислотой. Основную азотновисмутую соль въ присутствіи угленатріевой соли при нагреваніи возстановляетъ въ закись висмута. Гидратъ окиси желѣза, соли окиси желѣза и хлорное желѣзо виноградный сахаръ возстановляетъ въ закись желѣза. Желѣзо-синеродистый калий переводитъ въ желѣзисто-синеродистый калий. Изъ солей золота и серебра въ щелочномъ растворѣ возстановляетъ металлы. Щелочной растворъ пикриновой кислоты при нагреваніи переводитъ въ пикраминную кислоту, при чемъ жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ. Щелочной растворъ индигосѣрной кислоты при кипяченіи обезцвѣчиваетъ. Ортонитро-фенилпропиоловая кислота при кипяченіи съ небольшимъ количествомъ винограднаго сахара и соды возстановляется въ синее индиго, а съ избыткомъ сахара въ бѣлое индиго. Съ  $\alpha$  нафтоломъ и тимоломъ въ присутствіи сѣрной кислоты, какъ и всѣ углеводы, даетъ фурфурольную реакцію. При нагреваніи съ соляной кислотой даетъ леулиновую и муравьиную кислоты и гуминовые вещества.

При нагреваніи до  $170^\circ/C$ .  $d$  глюкоза теряетъ одну частицу воды и переходитъ въ аморфный глюкозанъ  $C_6H_{10}O_5$ . Глюкозанъ не бродитъ и при кипяченіи со слабыми кислотами снова пере-

ходить въ глюкозу. При температурѣ выше  $170^\circ/C$ , глюкоза даетъ бурое вещество, называемое карамелью <sup>30)</sup>.

Подъ вліяніемъ дрожжей виноградный сахаръ непосредственно бродитъ, при чемъ распадается на спиртъ и угольный ангидридъ. По опытамъ Пастера при спиртномъ броженіи  $d$  глюкозы образуется также глицеринъ (около  $3,5\%$  глюкозы), янтарная кислота ( $0,7\%$ ) и часть глюкозы (около  $1,5\%$ ) идетъ на питаніе размножающихся дрожжей <sup>31)</sup>.

## Виноградный сахаръ, какъ нормальная состав- ная часть мочи.

Вопросъ о присутствіи винограднаго сахара въ нормальной мочѣ остается въ настоящее время открытымъ. *Brücke*<sup>32)</sup> первый обнаружилъ свои изслѣдованія, которыя привели его къ заключенію, что въ нормальной мочѣ находятся небольшія количества сахара.

Послѣ *Brücke* многіе занимались изученіемъ этого вопроса. Одни соглашались съ заключеніемъ *Brücke*, другіе совершенно отрицали правильность выводовъ его; наконецъ, третьи, хотя и наблюдали при своихъ изслѣдованіяхъ въ различныхъ сортахъ мочи присутствіе такихъ тѣлъ, которыя по свойствамъ и реакціямъ были очень сходны съ винограднымъ сахаромъ, но не рѣшались высказать положительнаго мнѣнія по данному вопросу.

Большинство способовъ, предложенныхъ для опредѣленія винограднаго сахара въ нормальной мочѣ, основано на предварительномъ выдѣленіи его изъ мочи по возможности въ чистомъ видѣ. Для этого пользуются способностью  $d$  глюкозы выдѣлять не растворимыя соединенія съ окисями, гидратами и солями нѣкоторыхъ металловъ.

Изъ полученнаго не растворимаго осадка изолируютъ виноградный сахаръ, а затѣмъ уже примѣняютъ всѣ реакціи, доказывающія присутствіе его. Чтобы дать болѣе ясное представленіе о данномъ вопросѣ, я считаю необходимымъ сдѣлать краткій историческій очеркъ возрѣній, существующихъ въ настоящее время по этому вопросу, и въ той же формѣ описать методы, которыми пользовались различные изслѣдователи для выдѣленія сахара изъ нормальной мочи въ чистомъ видѣ.

Способы Brücke <sup>33)</sup>.

1) Мочу смѣшиваютъ съ такимъ количествомъ крѣпкаго алкоголя, чтобы въ смѣси содержалось приблизительно  $\frac{4}{3}$  безводнаго алкоголя. Цѣлесообразно брать на 200 к. с. мочи 800—1000 к. с. 90% спирта. Смѣси даютъ стоять, пока осадокъ не соберется на днѣ сосуда, затѣмъ фильтруютъ въ стаканъ. Къ фильтрату прибавляютъ по каплямъ, постоянно помѣшивая, такое количество алкогольнаго раствора ѣдкаго калия, пока красная лакмусовая бумажка быстро будетъ окрашиваться въ синій цвѣтъ. Хорошо закрывъ стаканъ, оставляютъ его въ погребѣ на 24 часа. На другой день жидкость осторожно сливаютъ, опрокидываютъ стаканъ на фильтровальную бумагу для того, чтобы она всосала остатокъ жидкости, и стаканъ оставляютъ стоять на воздухѣ, пока не исчезнетъ запахъ алкоголя. При этомъ можно наблюдать, какъ на днѣ, такъ и на стѣнкахъ сосуда кристаллическій налетъ, который растворяется въ очень маломъ количествѣ воды. Водный растворъ испытываютъ реакціями на сахаръ. Но такъ какъ въ кристаллическомъ налетѣ можетъ находиться и мочевокалиевая соль, то цѣлесообразнѣе будетъ предварительно водный растворъ сахара калия подкислить соляной кислотой и смѣсь оставить на 24 часа, чтобы выдѣлилась мочева кислота.

Нейтральную жидкость, отдѣленную фильтрованіемъ отъ кристалловъ, изслѣдуютъ реакціями на сахаръ.

2-й способъ Brücke <sup>34)</sup>.

Моча (1000—5000 к. с.) сначала осаждается насыщеннымъ растворомъ укусносвинцовой соли. Затѣмъ жидкость отфильтровывается отъ осадка и къ фильтрату добавляется свинцовый укусъ, пока образуется осадокъ, снова фильтруется и наконецъ осаждается амміакомъ. Послѣдній осадокъ собираютъ на фильтрѣ, промываютъ водой и сушатъ между слоями пропускной бумаги. Высушенный осадокъ растирается въ ступкѣ съ перегнанной водой; потомъ, во время растиранія въ ступкѣ, приливаютъ насыщенный растворъ щавелевой кислоты. Смѣсь фильтруютъ, фильтратъ насыщаютъ мелкимъ порошкомъ углекальціевой соли, при этомъ образуется осадокъ. Жидкость отфильтровываютъ отъ осадка, подкисляютъ слабо укусной кислотой и выпариваютъ до суха. Сухой остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды.

Въ такомъ растворѣ Brücke находилъ сахаръ. При своихъ изслѣдованіяхъ онъ пользовался щелочнымъ растворомъ окиси мѣди, висмута и бродильной пробой.

Venes Jones <sup>35)</sup>, примѣняя способъ Brücke, разлагалъ свинцовый сахаратъ не щавелевой кислотой, а сѣрководородомъ, предварительно разболтавъ свинцовый сахаратъ съ водой. Venes Jones нѣсколько разъ находилъ въ нормальной мочѣ (1000—5000 к. с.) виноградный сахаръ отъ 2 до 3 гранъ на литръ.

По Иванову <sup>36)</sup> виноградный сахаръ весьма часто встрѣчается въ мочѣ всѣхъ людей.

Löwe <sup>37)</sup> для опредѣленія винограднаго сахара въ нормальной мочѣ бралъ 500 к. с. мочи, сгущалъ до консистенціи сиропа. Полученный сиропъ обрабатывалъ абсолютнымъ алкоголемъ, спустя нѣсколько часовъ фильтровалъ. Остатокъ на фильтрѣ промывалъ менѣе крѣпкимъ спиртомъ, а черезъ 12 часовъ, когда жидкость дѣлалась свѣтлой, сливалъ, потомъ оставшіеся слѣды спирта удалялъ токомъ воздуха. Остатокъ растворялъ въ маломъ количествѣ воды и нагревалъ съ каплей щелочнаго раствора мѣднаго купороса. Изъ 60 пробъ мочи слабо желтая редуціи мѣди получилась въ 49 случаяхъ. Такъ какъ у Brücke по первому способу могъ осѣсть мочекусный калий и вызвать возстановленіе, то Löwe послѣ прибавленія абсолютнаго алкоголя оставлялъ мочу на 24 часа, потомъ фильтровалъ, разводилъ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго калия и смѣшивалъ съ большимъ объемомъ абсолютнаго алкоголя. Полученный осадокъ сахара калия промывалъ абсолютнымъ алкоголемъ и разлагалъ подъ слоемъ спирта угольнымъ ангидридомъ, отфильтровавъ  $\text{CO}_2$ , спиртный растворъ сахара сгущалъ на водяной банѣ. Не смотря на то, что Löwe въ 49 случаяхъ нашелъ сахаръ, онъ все таки не рѣшился высказаться за присутствіе винограднаго сахара въ нормальной мочѣ.

Widerholt <sup>38)</sup> повторилъ опыты Brücke опредѣленія винограднаго сахара въ нормальной мочѣ. Онъ бралъ отъ 100 до 200 к. с. мочи, въ 4 раза больше по объему алкоголя и спиртнаго раствора калия. При этомъ на днѣ получался налетъ, не вполне растворимый въ водѣ, а съ соляной кислотой давалъ кристаллическій осадокъ мочево кислоты. Возстановляющихъ свойствъ на щелочной растворъ окиси мѣди никогда не наблюдалъ.



*Tuchen*<sup>39)</sup> нашелъ сахаръ въ нормальной мочѣ человѣка. Онъ осаждалъ мочу свинцовымъ уксусомъ и амміакомъ. Осадокъ разлагалъ щавелевой кислотой, избытокъ кислоты удалялъ углекальціевой солью и, прибавивъ немного уксусной кислоты, выпаривалъ до суха. Обработанные такъ образцы мочи редуцировали щелочной растворъ окиси мѣди, висмута; отклоняли плоскость поляризаціи вправо и съ промытыми дрожжами давали бродильную пробу.

*Friedländer*<sup>40)</sup> сомнѣвается въ присутствіи винограднаго сахара въ нормальной мочѣ. Всѣ способы, предложенные для выдѣленія слѣдовъ сахара, онъ считаетъ неудовлетворительными, потому что полученные осадки не даютъ редукаціи съ пробой Böttger'a.

*Külz*<sup>41)</sup> 100 к. с. мочи обрабатывалъ спиртомъ. Спиртннй растворъ осаждалъ свинцовымъ уксусомъ и амміакомъ. При изслѣдованіи осадка на сахаръ, онъ получилъ отрицательные результаты.

*Pavy*<sup>42)</sup> изслѣдовалъ много образцовъ нормальной мочи на сахаръ, при чемъ удалялъ всѣ вещества, дающія съ мѣдью желтое окрашиваніе. Онъ бралъ 2—3 литра мочи, осаждалъ свинцовымъ уксусомъ и фильтровалъ. Фильтратъ смѣшивалъ съ амміакомъ и свинцовымъ сахаромъ до появленія осадка. Осадокъ собиралъ на фильтрѣ, промывалъ и разлагалъ сѣроводородомъ. Фильтратъ, освобожденный отъ сѣрнистаго свинца, со щелочнымъ растворомъ окиси мѣди давалъ красный осадокъ закиси мѣди; съ основной азотновисмутовой солью въ присутствіи щелочи получался черный осадокъ, или окрашиваніе; съ дрожжами, будучи предварительно нейтрализованъ, давалъ спиртное броженіе.

На основаніи этихъ изслѣдованій, авторъ считаетъ сахаръ нормальной составной частью мочи. Въ одномъ случаѣ при изслѣдованіи 0,5 литра онъ нашелъ 0,0565 граммъ сахара.

*Hager*<sup>43)</sup> нашелъ, что моча дѣтей и взрослыхъ до шестидесятилѣтняго возраста не содержитъ сахара, но въ мочѣ стариковъ онъ находилъ иногда сахаръ.

#### Способы Abeles'a<sup>44)</sup>.

1) Суточное количество мочи смѣшивается съ небольшимъ избыткомъ свинцоваго уксуса и фильтруется. Въ фильтратъ приливаютъ амміакъ и полученный осадокъ собирается на фильтрѣ и высушивается на водяной банѣ. Высушенный осадокъ растирается въ порошокъ и разлагается не сильно разведенной сѣрной

кислотой. Послѣ разложенія избытокъ сѣрной кислоты нейтрализуется растворомъ свинцоваго сахара, и жидкость отфильтровывается отъ осадка. Фильтратъ, содержащій много свободной уксусной кислоты, смѣшивается съ окисью свинца. Полученная смѣсь фильтруется и фильтратъ насыщается сѣроводородомъ. Жидкость отфильтровывается отъ сѣрнистаго свинца и скоро выпаривается на водяной банѣ до  $\frac{1}{4}$  объема и процѣживается черезъ большое количество хорошаго кровянаго угля. Процѣживаніе повторяется нѣсколько разъ, пока получится безцвѣтная или слабо окрашенная жидкость.

Фильтратъ различныхъ образцовъ мочи, обработанной авторомъ по этому способу, обладалъ правымъ вращеніемъ. Вращеніе колебалось отъ 0,1° до 0,6°, и отъ 0,2° до 0,4°. Какъ фильтратъ, такъ и промывная вода легко редуцировали щелочной растворъ окиси мѣди.

#### 2-й способъ<sup>45)</sup>.

Отъ 200 до 300 к. с. свѣже выдѣленной мочи смѣшиваютъ съ избыткомъ насыщеннаго при кипяченіи раствора хлористаго свинца, фильтруютъ и фильтратъ осаждаютъ амміакомъ.

Осадокъ собираютъ, промываютъ, взбалтываютъ съ водой и разлагаютъ сѣроводородомъ. Жидкость отфильтровываютъ отъ сѣрнистаго свинца и фильтратъ кипятятъ для удаленія сѣроводорода. Послѣ кипяченія испытываютъ реакціями на виноградный сахаръ. Болѣе, чѣмъ 100 экземпляровъ нормальной мочи были изслѣдованы авторомъ по этому способу и всѣ они дали вполне ясную редукацію.

#### Способъ Salkowsky<sup>46)</sup>.

Смѣшиваютъ 20 к. с. мочи съ 10 к. с. мѣднаго раствора (199,52 грам. кристаллической сѣрно-мѣдной соли въ 1 литрѣ воды), и 17,6 к. с. нормальнаго натропнаго щелока, тщательно взбалтываютъ и оставляютъ стоять около 20—25 минутъ. Затѣмъ приливаютъ 100 к. с. воды и послѣ сильнаго взбалтыванія процѣживаютъ черезъ складчатую большую фильтру. Послѣ процѣживанія жидкости фильтру осторожно вынимаютъ изъ воронки, разстилаютъ на пропускной бумагѣ для удаленія оставшейся жидкости и снова вставляютъ въ воронку. Осадокъ, находящійся на фильтрѣ, растворяютъ въ 50 к. с. воды, подкисленной соляной

кислотой (соляная кислота уд. в. 1,12, разведенная въ 10 разъ водой), приливая ее на фильтръ. Затѣмъ фильтръ промываютъ горячей водой и мѣдь изъ раствора удаляютъ сѣроводородомъ. Жидкость отфильтровываютъ отъ сѣрнистой мѣди, аккуратно нейтрализуютъ содой и выпариваютъ до 20 к. с. Съ этимъ растворомъ производятъ реакціи на сахаръ. Растворъ сахара 1:1000 съ каплей свѣже приготовленной фелинговой жидкости даетъ вполне ясную редуцію. Нормальная моча, послѣ такой обработки, даетъ слабое обезцвѣчиваніе голубой жидкости. Эта редуція зависитъ отъ присутствія ли винограднаго сахара, какъ нормальной составной части, или отъ мочевой кислоты, — не извѣстно. По Salkowsky этимъ способомъ можно открыть 0,5% винограднаго сахара, а по *Einhorn*'у<sup>47)</sup> даже 0,05% сахара.

*R. Moscatelli*<sup>48)</sup> на основаніи своихъ обширныхъ изслѣдованій пришелъ къ заключенію, что въ фізіологической мочѣ нѣтъ сахара.

*Huizinga*<sup>49)</sup> предложилъ для опредѣленія винограднаго сахара въ нормальной мочѣ способъ Nagar'a, модифицированный имъ. Этотъ способъ основанъ на томъ, что сахаръ, какъ и другія органическія вещества, редуцируетъ вольфрамовую кислоту въ окись вольфрама, и молибденовую кислоту въ окись молибдена, при чемъ жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ. *Huizinga* осаждаетъ мочу азотнокислой закисью ртути, чтобы удалить красящее вещество, мочевую кислоту и индиканъ, которые также редуцируютъ. Избытокъ закиси ртути удаляется растворомъ хлористаго натра.

Жидкость отфильтровывается отъ осадка—каломели и примѣняется для изслѣдованія. Часть такъ обработанной мочи подкисляется соляной кислотой, смѣшивается съ молибденовокислымъ аммоніемъ и смѣсь нагревается. Сначала получается желтый осадокъ фосфорномолибдено-кислаго аммоніа, который при дальнѣйшемъ кипяченіи окрашивается голубоватымъ цвѣтомъ и когда осадокъ соберется на днѣ сосуда, то жидкость остается окрашенной въ голубой или въ зеленый цвѣтъ. Чтобы убѣдиться въ томъ, что редуцирующія вещества осаждаются азотнокислой закисью ртути, онъ осаждалъ мочу свинцовымъ сахаромъ и свинцовымъ уксусомъ и амміакомъ. При этомъ способѣ кромѣ редуцирующихъ веществъ осаждается и сахаръ. Фильтратъ, освобожденный отъ

избытка свинца сѣрной кислотой и подкисленный, не редуцировалъ молибденовой кислоты.

*Seegen*<sup>50)</sup> при своихъ изслѣдованіяхъ пользовался различными методами и пришелъ къ тому заключенію, что въ нормальной мочѣ нѣтъ сахара.

*Schilder*<sup>51)</sup> осаждалъ d глюкозу изъ мочи свинцовымъ сахаромъ и амміакомъ. Полученный осадокъ разлагалъ сѣроводородомъ. Жидкость отфильтровывалъ отъ осадка и нагревалъ на водяной банѣ для удаленія сѣроводорода. Фильтратъ обрабатывалъ хлористымъ фенилгидрациномъ и уксусонатріевой солью.

*Schilder* у 13 молодыхъ мужчинъ и одного ребенка получилъ въ осадкѣ кромѣ аморфныхъ шариковъ и кристаллы, похожіе на фенилглюкозозонъ. Температуру плавленія осадка онъ не опредѣлялъ.

По *Salkowsky* и *Rohman*'у<sup>52)</sup> осадокъ, получаемый при примененіи фенилгидрацина изъ нормальной мочи, существенно отличается отъ фенилглюкозозона.

#### Способъ съ хлористымъ бензоиломъ.

Этотъ способъ для выдѣленія сахара изъ нормальной мочи былъ предложенъ *Введенскимъ*<sup>53)</sup>.

Онъ состоитъ въ томъ, что изъ 100 куб. сант. мочи выдѣляютъ фосфаты при помощи небольшого количества натроннаго щелока. Фильтратъ смѣшиваютъ съ 25—40 к. с. натроннаго щелока (10—12%) и съ 3—5 хлористаго бензоила и взбалтываютъ до тѣхъ поръ, пока пропадетъ запахъ хлористаго бензоила. Осажденіе происходитъ не полное. Если желаютъ получить полное осажденіе, то съ фильтратомъ повторяютъ эту операцію. Въ осадкѣ находятся виноградный сахаръ, другіе углеводы, животныя каменныя и азотистыя вещества. При кипяченіи спиртнаго раствора пятибензойнаго эфира глюкозы съ разведенной сѣрной кислотой онъ разлагается на бензойную кислоту, которую можно удалить эфиромъ, и редуцирующее вещество. По этому способу изъ 100 к. с. мочи было получено 0,138—1,309 эфира. Отдѣленіе изъ общаго осадка основано на неразлагаемости этого эфира въ присутствіи натроннаго щелока.

*Haube*<sup>54)</sup>, пользуясь при своихъ изслѣдованіяхъ модификаціей реактива *Hentill* (1,0 желѣзисто-синеродистаго калия, 20,0 ѣдкаго

натра и 2000 к. с. воды), нашель, что количество сахара въ нормальной мочѣ дѣтей достигаетъ до 1 грам. на литръ,—взрослыхъ до 0,7 на литръ, а въ преклонномъ возрастѣ 0,8 на литръ.

*Jäksch*<sup>55)</sup> и *Hammarsten*<sup>56)</sup> придерживаются того мнѣнія, что во всякой нормальной мочѣ находятся слѣды сахара.

*Пономаревъ*<sup>57)</sup> въ своемъ критическомъ обзорѣ этого вопроса приходитъ къ тому выводу, что въ мочѣ здоровыхъ людей сахаръ въ качествѣ постоянной составной части не доказанъ. Изслѣдованія Введенскаго онъ находитъ не убѣдительными.

*Wender*<sup>58)</sup> при своихъ изслѣдованіяхъ на сахаръ мочи здоровыхъ людей пользовался поляриметромъ, дающимъ возможность отсчитывать 0,001. Не смотря на точность прибора и на всѣ предосторожности ему ни разу не удалось наблюдать въ нормальной мочѣ такого вращения вправо, которое бы перешло границы неизбежныхъ еще допустимыхъ ошибокъ наблюденія. Правда, существуютъ три причины, которыя бы могли оказать вліяніе на возможное вращеніе. 1) Ничтожное количество сахара могло быть потеряно при просвѣтленіи углемъ, или свинцовымъ сахаромъ. 2) Не дѣятельныя вещества, находящіяся въ мочѣ, могли бы вліять на вращеніе. 3) Въ мочѣ могли бы находиться лѣво-вращающія вещества. По изслѣдованіямъ автора оказалось, что первыя двѣ причины не имѣютъ никакого значенія. Что же касается лѣво-вращающаго вещества, то въ нормальной мочѣ доказать присутствіе его не удалось.

*Rosenfeld*<sup>59)</sup> при изслѣдованіи 42 экземпляровъ нормальной мочи въ 6 случаяхъ нашель при помощи фенилгидрацина наибольшіе слѣды винограднаго сахара.

*Е. Luther*<sup>60)</sup> считаетъ виноградный сахаръ нормальной составной частью мочи.

По *А. Allen*'у<sup>61)</sup> виноградный сахаръ есть нормальная составная часть мочи.

По *Jolles*'у<sup>62)</sup> въ нормальной мочѣ не встрѣчается виноградный сахаръ, хотя при обработкѣ сравнительно большихъ количествъ мочи удается получить слѣды сахара.

По изслѣдованіямъ *Johnson*'а<sup>63)</sup> младшаго нормальная моча постоянно свободна отъ винограднаго сахара.

### Заключеніе.

Главный недостатокъ всѣхъ вышеописанныхъ методовъ выдѣленія сахара изъ нормальной мочи заключается въ томъ, что одновременно съ *d* глюкозой осаждаются другіе углеводы и редуцирующія вещества. Поэтому и всѣ реакціи, которыми пользовались съ цѣлью доказать присутствіе сахара въ полученномъ осадкѣ, могли привести къ ошибочнымъ результатамъ. Даже при бродильной пробѣ, собственно наиболѣе точной, можно сдѣлать ошибочное заключеніе, потому что непосредственное броженіе свойственно и другимъ углеводамъ, встрѣчающимся въ мочѣ.

Для выясненія этого вопроса я воспользовался способностью винограднаго сахара превращаться въ *d* фруктозу, предварительно переводя его въ фенилглюкозозонъ. Такъ какъ способность подобнаго превращенія въ плодовый сахаръ извѣстна для одного лишь винограднаго сахара, то въ основу предлагаемаго мною метода и было положено это свойство.

Сравнительныя изслѣдованія мною были произведены съ 18 образцами нормальной мочи различныхъ здоровыхъ субъектовъ. Въ 12 случаяхъ было взято по 2 литра общаго суточного количества мочи, а въ шести по одному литру. Каждые 2 литра и каждый 1 литръ предварительно раздѣлялись на двѣ половины. Съ одной половиною производилось непосредственно изслѣдованіе, а въ другую половину мочи предварительно примѣшивалось опредѣленное количество винограднаго сахара (на литръ 0,01 и на 500 к. с. 0,005 *d* глюкозы), чтобы выяснитъ, насколько этотъ методъ является точнымъ и чувствительнымъ. Самое изслѣдованіе производилось слѣдующимъ образомъ: 1 литръ (въ шести случаяхъ 500 к. с. мочи) сначала осаждается растворомъ свинцоваго сахара. Жидкость отфильтровывается, снова смѣшивается съ растворомъ свинцоваго сахара и амміака и оставляется въ закрытомъ сосудѣ на 24 часа. Полученный при этомъ осадокъ собирается на фильтрѣ, промывается перегнанной водой, переносится въ колбу, смѣшивается съ горячей водой и разлагается сѣроводородомъ. Растворъ отфильтровывается отъ сѣрнистаго свинца и сгущается. При этомъ выдѣляется сѣра, отъ которой жидкость отфильтровывается и снова сгущается. Затѣмъ сгущенный растворъ смѣшивается съ 10—15 каплями фенилгидрацина и 20—30 каплями

укусной кислоты, нагревается на водяной бане  $1\frac{1}{2}$  часа и потом смесь охлаждается. При охлаждении смеси выдвигается осадок. Полученный осадок собирается на фильтр, промывается водой и высушивается до постоянного веса. Сухой остаток обрабатывается крѣпкой соляной кислотой уд. в. 1,19 (на 1 ч. остатка берется 10 ч. соляной кислоты), при обыкновенной температурѣ. При взбалтывании часть остатка растворяется темно-краснымъ цвѣтомъ, а нѣкоторое количество остается въ видѣ не растворимаго темно-краснаго осадка. При нагревании до  $40^{\circ}/C$ . все растворяется и получается темно-красный растворъ. Температура  $40^{\circ}/C$ . поддерживается одну минуту, а затѣмъ охлаждается до  $25^{\circ}/C$ . Температура  $25^{\circ}/C$ . поддерживается 5—10 минутъ, при чемъ жидкость принимаетъ темно-коричневый цвѣтъ и получается осадокъ. Черезъ  $\frac{1}{4}$  часа жидкость отфильтровывается черезъ стеклянную вату. Остатокъ промываютъ крѣпкой соляной кислотой и фильтратъ въ 10 разъ разводятъ водой.

Затѣмъ растворъ смѣшивается со свинцовыми бѣлилами (превращенными въ мельчайшій порошокъ взмучиваніемъ) до нейтральной реакціи и фильтруется. Къ фильтрату, охлажденному до  $0^{\circ}/C$ ., приливается холодная баритовая вода до ясно щелочной реакціи, при чемъ получается осадокъ. Полученный осадокъ собирается на фильтр, промывается тщательно водой и еще влажный смѣшивается съ небольшимъ количествомъ воды. Къ взболтанному осадку примѣшивается разведенная сѣрная кислота до ясно кислой реакціи. Избытокъ сѣрной кислоты послѣ охлаждения смеси до  $0^{\circ}/C$ . аккуратно нейтрализуется баритовой водой и жидкость отфильтровывается отъ образовавшагося осадка. Полученный фильтратъ процеживается черезъ хорошій кровяной уголь.

Уголь тщательно промывается водой, промывная вода смѣшивается съ фильтратомъ и смесь выпаривается до  $\frac{1}{4}$  своего объема. Сгущенный растворъ обрабатывается цинковой пылью и уксусной кислотой (на 1 часть осадка, полученнаго послѣ нагревания раствора съ фенилгидрациномъ и уксусной кислотой, берется 25 ч. цинковой пыли и  $7\frac{1}{2}$  ч. крѣпкой уксусной кислоты). Избытокъ уксусной кислоты нейтрализуется содой, жидкость отфильтровывается отъ осадка и съ фильтратомъ продолжываются реакціи на сахаръ. Всякій разъ при своихъ изслѣдованіяхъ я продолжалъ пробы на сахаръ сначала съ небольшой частью фильтрата, полу-

ченнаго отъ сѣрнистаго свинца, а къ остальному количеству примѣшивалъ фенилгидрацинъ и уксусную кислоту и затѣмъ поступалъ, какъ описано выше.

Во всѣхъ случаяхъ фильтраты отъ сѣрнистаго свинца отклоняли плоскость поляризаціи на  $+8'$ — $+12'$  и редуцировали пробы Trommer'a и Nylander'a. Бродильная проба дала отрицательные результаты только въ шести случаяхъ.

Фильтраты отъ сѣрнистаго свинца, полученные послѣ обработки свинцовымъ сахаромъ и амміакомъ образцовъ мочи, къ которымъ былъ предварительно примѣшанъ виноградный сахаръ, обладали бѣльшей редуцирующей и вращательной способностью.

Вращеніе въ среднемъ колебалось между  $+12'$ — $+18'$ . Осадокъ, полученный послѣ обработки фенилгидрациномъ и уксусной кислотой, въ обоихъ случаяхъ состоялъ главнымъ образомъ изъ тонкихъ игольчатыхъ кристалловъ и аморфныхъ шаровъ. Кристаллы изъ мочи, къ которой не былъ примѣшанъ виноградный сахаръ, въ 8 случаяхъ трудно было отличить отъ кристалловъ, полученныхъ изъ мочи, къ которой былъ примѣшанъ виноградный сахаръ.

Когда же эти осадки были обработаны по вышеописанному способу, то фильтраты, полученные послѣ обработки осадковъ изъ тѣхъ образцовъ мочи, къ которымъ былъ предварительно примѣшанъ виноградный сахаръ, обладали слабымъ лѣвымъ вращеніемъ (въ среднемъ— $2'$ — $5'$ ), редуцировали пробы Trommer'a и Nylander'a и бродили съ дрожжами. Съ образцами мочи, въ которыхъ не былъ растворенъ виноградный сахаръ, во всѣхъ случаяхъ и всѣми пробами были получены отрицательные результаты. Всѣ фильтраты, полученные въ послѣднемъ случаѣ, были оптически не дѣйтельны. При примѣненіи бродильной пробы всякій разъ производились контрольные опыты, какъ съ чистыми дрожжами, такъ и въ присутствіи винограднаго сахара.

На основаніи этихъ сравнительныхъ изслѣдованій можно вывести такое заключеніе, что или нормальная моча совершенно не содержитъ сахара, или такіа незначительныя количества, что этимъ способомъ нельзя ихъ открыть. Хотя чувствительность метода при тщательномъ выполненіи его не подлежитъ сомнѣнію.

Вышеописанный методъ представляетъ изъ себя видоизмѣненіе того способа, пользуясь которымъ, Fischer впервые доказалъ способность превращенія винограднаго сахара въ плодовый сахаръ<sup>64</sup>).

### О способах качественного и количественного определения сахара в моче.

Все реакции, предложенные для качественного и количественного определения сахара в моче, можно разделить на две группы.

К первой группе относятся все химические пробы, т. е. такие, при которых происходит химическое взаимодействие между  $d$  глюкозой и реагирующим телом.

Применение большинства химических проб основано на редуцирующей способности виноградного сахара. В некоторых случаях после добавления реактива вследствие редукции получается осадок и изменяется окрашивание жидкости <sup>1)</sup>, или же только образуется осадок, а окрашивание остается неизменным <sup>2)</sup>. Нередко от прошедшей реакции между  $d$  глюкозой и реактивом моча принимает окрашивание, характерное для нового, образующегося при этом соединения, напр., синее, красное и др. <sup>3)</sup>.

Иногда же происходит и обратное явление, т. е. моча от добавления реактива окрашивается в характерный для него цвет, но после химического взаимодействия это окрашивание исчезает <sup>4)</sup>.

При других химических пробах, неоснованных на редукции, происходит разложение  $d$  глюкозы и для дифференцирования виноградного сахара пользуются более или менее характерной окраской продуктов его распада, как самих по себе <sup>5)</sup>, так и в присутствии какого нибудь реактива <sup>6)</sup>. Необходимо заметить, что при реакциях, основанных на редукции, виноградный сахар тоже разлагается, но свойства продуктов разложения не принимаются в соображение при открытии  $d$  глюкозы.

<sup>1)</sup> Пробы Trommer'a, Lufon'a, Barfoed'a и др.

<sup>2)</sup> Проба Nylander'a и др.

<sup>3)</sup> Пробы Hoppe-Seyler'a, Johnson'a, Penzoldt'a и др.

<sup>4)</sup> Пробы Mulder'a, Crismer'a и др.

<sup>5)</sup> Проба Moore-Heller'a.

<sup>6)</sup> Проба Molisch'a.

Предложены и такие пробы, которые основаны на способности  $d$  глюкозы с некоторыми реактивами давать не растворимые соединения <sup>1)</sup>.

В данном случае при распознавании виноградного сахара принимаются в соображение характерные свойства осадка, напр. кристаллическое строение, температура плавления, изменение окрашивания при известных условиях и др.

Открытие виноградного сахара всеми пробами производится при определенной температуре.

В большинстве случаев требуется нагревание смеси, чтобы ускорить реакцию и сделать ее более ясной.

При других пробах реакция хорошо идет и при обыкновенной температуре; нагревание является лишним и даже может вредить.

Иногда для открытия сахара смесь сначала нагревается, а затем уже охлаждается, напр., при фенилгидрациновой пробе.

При этой реакции предварительное нагревание смеси необходимо потому, что фенилгидрацин лучше реагирует с виноградным сахаром при возвышенной температуре. Затем смесь охлаждается на том основании, что образующийся фенилглюкозон трудно растворим в холодной жидкости, чем в горячей. Последнее условие в особенности важно в том случае, если исследуемая моча содержит незначительные количества сахара.

Ко второй группе реакций можно отнести бродильную и поляриметрическую пробы.

При применении бродильной пробы для доказательства присутствия виноградного сахара требуется определить продукты брожения  $d$  глюкозы (этиловый спирт, углеродный ангидрид), или же обращают внимание на изменение уд. веса мочи до и после брожения.

Поляриметрический метод основан на способности виноградного сахара вращать плоскость поляризации вправо.

Понятно, что всеми способами, предложенными для количественного определения, пользуются и при качественных исследованиях.

<sup>1)</sup> Пробы Rubner'a, Jaksch'a.

Ниже мною приведено обзорные болѣе или менѣе употребительныхъ методовъ, предложенныхъ въ различное время и различными авторами, для качественного и количественного опредѣленія д-глюкозы въ мочѣ, а также п-тѣхъ возрѣній, которыя были высказаны различными исследователями относительно точности и чувствительности этихъ пробъ.

### I группа реакцій.

## Химическія пробы.

### А) Пробы, основанныя на редукиці.

#### Проба Trommer'a и ея модификаціи.

При нагреваніи раствора винограднаго сахара съ гидратомъ окиси мѣди въ присутствіи ѣдкаго кали, или натра, какъ показали *Beckerel* <sup>65)</sup> и *Trommer* <sup>66)</sup>, сейчасъ же выдѣляется желтый или красный осадокъ закиси мѣди.

Изъ слабога щелочнаго раствора осаждается желтый гидратъ закиси мѣди, тогда какъ изъ крѣпкаго щелочнаго раствора быстро выдѣляется красная закись мѣди.

При этой реакціи виноградный сахаръ окисляется и получаются различные продукты разложенія, какъ-то: муравьиная, щавелевая, тартроная кислоты и другія соединенія.

Температура, при которой идетъ редукиці окиси мѣди, по *Worm Müller'y* <sup>67)</sup> и *Hagen'y* <sup>68)</sup> зависитъ отъ концентраціи добавляемаго щелока.

Если жидкость содержитъ на 1 мол. д-глюкозы и 5 мол. гидрата окиси мѣди только 1 мол. ѣдкой щелочи, то необходимо нагревать часъ, чтобы вся окись возстановилась.

Въ присутствіи 2 мол. щелочи редукиці происходитъ послѣ минутнаго нагреванія. Въ растворѣ, содержащемъ большее количество щелочи, окись мѣди возстановляется при слабомъ нагреваніи и даже при обыкновенной температурѣ, но тѣмъ медленнѣе, чѣмъ ниже температура.

Чувствительность пробы очень велика. *Trommer* <sup>69)</sup> этимъ реактивомъ опредѣлялъ  $\frac{1}{100,000}$  и даже  $\frac{1}{1,000,000}$  винограднаго сахара.

По *W. Müller*'у <sup>70)</sup> и *Hagen*'у <sup>71)</sup> этой пробой при обыкновенной температурѣ можно открыть 3 миллиграмма сахара, растворенные въ 5 к. с. воды, т. е. 0,06‰.

По *Seegen*'у <sup>72)</sup>—на холоду можно доказать менѣе 0,1‰ (при употребленіи жидкости Фелинга еще меньшія количества).

Проба производится такимъ образомъ, что къ мочѣ сначала приливаютъ растворъ ѣдкаго кали до ясно-щелочной реакціи, затѣмъ по каплямъ растворъ сѣрно-мѣдной соли обыкновенной концентраціи (10‰) до тѣхъ поръ, пока образовавшійся гидратъ окиси мѣди еще растворяется, а потомъ нагреваютъ.

*Simon* <sup>73)</sup> изучалъ условія примѣненія этой пробы и нашелъ, что, при дѣйствіи щелочей на азотъ содержащія составныя части мочи, выдѣляется амміакъ, сильно мѣшающій реакціи.

По мнѣнію его пробой Trommer'a можно открыть  $\frac{1}{100,000}$  сахара.

*Budge* <sup>74)</sup> изслѣдовалъ вліяніе мочи, содержащей желчь и протеиновыя вещества, на пробу Trommer'a.

По наблюденіямъ его оказалось, что моча, содержащая эти вещества, при кипяченіи съ  $\text{SO}_4\text{Cu}$  (послѣ осажденія фосфорнокислыхъ земель щелочью) выдѣляетъ сначала желтую муть, а затѣмъ желто-бѣлый, или красно-желтый осадокъ.

При отсутствіи же упомянутыхъ веществъ въ мочѣ, содержащей сахаръ, сначала появляется ярко-желтая муть, а потомъ ярко-красный осадокъ.

По *Kühne* <sup>75)</sup> пробой Trommer'a можно открыть 0,03‰ d глюкозы.

*Stötte* <sup>76)</sup> для открытія сахара предложилъ растворъ  $\text{SO}_4\text{Cu}$  и  $\text{CO}_3\text{NK}$  въ водѣ. Въ 10 к. с. этого раствора уд. в. 1,46 содержится

$\text{SO}_4\text{H}_2$  0,010

$\text{CO}_2$  2,436

K— 4,538

CuO 0,648.

Такой смѣсью можно открыть 1 грань винограднаго сахара въ 30,000 к. с. воды.

Опредѣленіе производится слѣдующимъ образомъ: приливаютъ къ мочѣ реактивъ до тѣхъ поръ, пока смѣсь получить голубое окрашиваніе, а затѣмъ нагреваютъ, при чемъ выдѣляется красный кристаллическій осадокъ  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

По *Babot* и *Meisner*'у <sup>77)</sup> мочева я кислота также вліяетъ на пробу Trommer'a.

При содержаніи одного или болѣе процента мочево я кислоты очень часто послѣ нагреванія, а иногда и безъ нагреванія образуется мелкій осадокъ, при чемъ жидкость обезцвѣчивается. При кипяченіи мочи въ присутствіи небольшого избытка окиси мѣди, послѣдняя возстановляется въ закись, но образующійся при этомъ осадокъ хлопчатый и безцвѣтенъ. Такой цвѣтъ зависитъ отъ того, что одновременно съ закисью мѣди выпадаетъ и бѣлая мочекислая закись мѣди. Изъ растворовъ, съ меньшимъ содержаніемъ (напр. въ 1000 к. с. отъ 1 до 5 гранъ) мочево я кислоты, выпадаетъ только красная закись мѣди.

Летучія жирныя кислоты дѣйствуютъ также возстановляющимъ образомъ на пробу Trommer'a.

По *B. Jones*'у <sup>78)</sup> пробой Trommer'a можно открыть  $\frac{1}{20}$ ‰ винограднаго сахара. Присутствіе амміака, солей его и мочевины уменьшаетъ чувствительность этой пробы.

*Friedländer* <sup>79)</sup> изслѣдовалъ отношеніе щелочнаго раствора мѣди къ нормальнымъ и не нормальнымъ составнымъ частямъ мочи. Мочева я кислота, креатинъ, креатининъ, молочная кислота и глицеринъ растворяютъ  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и редуцируютъ въ закись. Мочева я кислота выдѣляетъ закись мѣди вмѣстѣ съ окисью, а креатинъ и креатининъ удерживаютъ закись мѣди въ растворѣ.

По *Maly* <sup>80)</sup> растворъ 0,001 винограднаго сахара въ 5 к. с. воды съ реактивомъ Trommer'a даетъ ясный осадокъ закиси мѣди. Если же взять винограднаго сахара въ 20 или 30 разъ больше, то вся закись можетъ остаться въ растворѣ.

Мочева я кислота, мочева я кислота (въ такомъ маломъ количествѣ, въ какомъ она встрѣчается въ мочѣ), молочная кислота, тауринъ, щавелева я, парабанова я кислоты, гликоколь и аллоксанъ не дѣйствуютъ на реактивъ. Существенное вліяніе имѣетъ креатининъ, но не редуцирующей способностью, а тѣмъ, что удерживаетъ закись мѣди въ растворѣ. 1 мол. креатинина растворяетъ 1 мол. закиси мѣди.

Это объясняется способностью креатинина давать съ закисью мѣди не разлагаемое щелочью металлоорганическое соединеніе. Въ присутствіи 4,0 креатинина нельзя открыть 1,0 d глюкозы. По мнѣнію его въ мочѣ находятся и другія соединенія, способныя рас-

творять закись мѣди. Мнѣніе другихъ авторовъ о вліяніи амміака на ходъ реакціи онъ не могъ подтвердить. На основаніи своихъ изслѣдованій Малу совѣтуетъ пользоваться окисью цинка для осажденія взвѣшенной закиси мѣди.

Если съ пробой Trommer'a не получается замѣтнаго осадка закиси мѣди, то къ горячей жидкости нужно прибавить окись цинка и вскипятить. Послѣ кипяченія жидкость оставляется на нѣкоторое время. Тогда въ осѣвшей окиси цинка легко можно замѣтить желтое кольцо  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При примѣненіи пробы Trommer'a авторъ рекомендуетъ: обезцвѣчивать мочу углемъ и приливать растворъ сѣрномѣдной соли къ мочѣ, смѣшанной со щелочью, до тѣхъ поръ, пока часть  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  останется не растворенной, а также добавлять небольшое количество окиси цинка.

Wawrinsky, Babot и Meisner<sup>81)</sup> предложили слѣдующимъ образомъ пользоваться пробой Trommer'a при изслѣдованіи бѣлковыхъ жидкостей.

Продѣлавъ реакцію Trommer'a, приливается къ смѣси соляная кислота до кислой реакціи и свѣже приготовленный растворъ красной кровяной соли. Если имѣется сахаръ или вообще редуцирующее тѣло, то желѣзосинеродистый кали съ образовавшейся закисью мѣди даетъ красный осадокъ, или окрашивание. Wawrinsky эту модификацію во многихъ случаяхъ считаетъ подходящей и весьма чувствительной, ибо ею въ 10 к. с. бѣлковаго раствора можно открыть 0,0004 винограднаго сахара. Въ растворахъ бѣлка, не содержащихъ сахара, при такихъ же условіяхъ получаются отрицательные результаты. Присутствіе пептона, клея, гликогена, декстрина, крахмала и слюны не мѣшаетъ реакціи. Красная кровяная соль медленно разлагается подъ вліяніемъ органическихъ веществъ.

Tuchen<sup>82)</sup> вмѣсто красной кровяной соли совѣтовалъ брать растворъ желтой кровяной соли. По мнѣнію его красная кровяная соль весьма быстро разлагается мочей.

Salkowsky<sup>83)</sup>, какъ и Малу, рекомендовалъ брать такое количество мѣднаго купороса, чтобы часть  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  осталась не растворенной. При примѣненіи этой модификаціи d глюкоза доказывается только быстрымъ выпаденіемъ закиси мѣди.

Soldaini<sup>84)</sup> предложилъ, какъ прочный, при продолжительномъ кипяченіи не разлагающійся реактивъ на d глюкозу—растворъ

углекалиевой и углемѣдной соли. Растворяются 15,0 свѣже осажденной углемѣдной соли въ растворѣ двууглекалиевой соли (416 грам.  $\text{CO}_2\text{NK}$  на 1400 к. с.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Мочевая кислота и нормальная моча не дѣйствуютъ на этотъ реактивъ.

W. Müller<sup>85)</sup> подтверждаетъ мнѣніе другихъ авторовъ относительно вліянія креатинина на чувствительность пробы Trommer'a.

Если растворъ одновременно содержитъ 0,02% сахара и 0,1% креатинина, то проба Trommer'a не даетъ никакого осадка, но въ присутствіи 0,09% получается осадокъ закиси мѣди. Онъ придаетъ очень малое значеніе способности мочи растворять окись мѣди въ присутствіи щелочи.

Принимая во вниманіе, что при непосредственномъ кипяченіи трудно заключить о томъ, какое вещество редуцировало окись мѣди, W. Müller предложилъ слѣдующее видоизмѣненіе пробы Trommer'a.

Кипятить отдѣльно 5 к. с. изслѣдуемой мочи и смѣсь изъ 1,5 к. с. 2,5% раствора мѣднаго купороса съ 2,5 к. с. щелочнаго раствора сегнетовой соли (100 грам. сегнетовой соли растворяются въ литрѣ нормальнаго раствора фдкаго натра); затѣмъ сливаютъ то и другое, не взбалтывая. Если моча содержитъ достаточное количество сахара, то окись тотчасъ превращается въ закись. Если при такихъ условіяхъ не выдѣляется закись, то пробу повторяютъ съ 2, 3, 4 к. с. мѣднаго раствора.

По Rosenfeld'у<sup>86)</sup> пробой Trommer'a можно узнать до 0,25% сахара.

Buchner<sup>87)</sup> рекомендовалъ мочу сначала нагрѣть съ растворомъ мѣднаго купороса (1:10), отфильтровать отъ осадка и фильтратъ, содержащій избытокъ мѣди, смѣшать со щелочнымъ растворомъ сегнетовой соли. Предварительнымъ кипяченіемъ, по Buchner'у, удаляются осадки, образующіеся въ присутствіи креатинина и мочевоы кислоты.

По Jastrowitz'у<sup>88)</sup> съ пробой Trommer'a (видоизмѣненіе Salkowsky) иногда при слабомъ нагрѣваніи (безъ кипѣнія) происходитъ редукція, но закись мѣди не выдѣляется, а получается только окрашивание. Коричневое, или желто-зеленое окрашивание зависитъ отъ другихъ редуцирующихъ веществъ, а свѣтло-желтое, или темно-золотисто-желтое окрашивание зависитъ отъ винограднаго сахара. Послѣ предварительнаго удаленія фосфатовъ щелочью



окрашивание получается яснѣе, чѣмъ безъ удаленія. При осторожномъ нагреваніи часто верхній слой дѣлается желтымъ и рѣзко отличается отъ нижняго голубаго, въ особенности при большомъ содержаніи сахара (0,3%—0,5%). По желтому окрашиванію можно судить о количествѣ сахара въ мочѣ. Мочу, содержащую 0,2% сахара, нужно развести въ 4—5 разъ; мочу съ 0,3—0,4% сахара слѣдуетъ развести въ 10 разъ; мочу съ 0,5% сахара нужно развести въ 15 разъ. Въ сортахъ мочи, богатой сахаромъ, въ осадкѣ подъ микроскопомъ находятъ кристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  въ видѣ октаэдровъ, тетраэдровъ, концентрически наслоенныхъ шаровъ, звѣздъ и крестовъ. Въ неразведенной мочѣ, въ присутствіи 0,5% сахара, происходитъ ясное выдѣленіе закиси мѣди, при чемъ верхніе слои дѣлаются сначала желтыми, потомъ красными, средней слой желтый, а нижній голубой. Яснѣе всего эта тройная окраска получается въ присутствіи 1,5% сахара. Сильно разведенная моча не даетъ этихъ окрашиваній, а сразу выдѣляетъ закись мѣди. Если моча содержитъ отъ 1,5 до 2% сахара, то нужно развести въ 25 разъ, 2%—въ 50 разъ, 3%—75 разъ, 4%—100 разъ, 5%—отъ 130 до 150 разъ, 6%—отъ 150 до 180 разъ, отъ 7% до 8%—250—300 разъ, отъ 9 до 10%—350—400 разъ.

По *Hausman's* <sup>89)</sup> реакціи, основанныя на редукціи окиси мѣди, имѣютъ лишь отрицательное значеніе. Во многихъ случаяхъ моча, не содержащая совершенно сахара, сильно восстанавливаетъ окись мѣди.

По *Wender's* <sup>90)</sup> слѣдующія вещества редуцируютъ щелочной растворъ окиси мѣди: мочева кислота, креатинъ, креатининъ, саркинь и ксантинъ.

Послѣ приѣма хлороформа, хлораль-гидрата, салициловой кислоты, салолы, антипирина, антифебрина, фенацетина и таллина моча также редуцируетъ щелочной растворъ окиси мѣди. Присутствіе въ мочѣ сахарина и дульцина маскируетъ реакцію съ пробой *Grommer's*.

По *Jolles's* <sup>91)</sup> съ пробами *Grommer's* и *W. Müller's* открываются малыя количества сахара до 0,08%, но результаты, по большей части, настолько не надежны, что ошибка достигаетъ до 0,24%. Среди другихъ редуцирующихъ веществъ не послѣднее мѣсто занимаютъ красящія вещества мочи и желчи. Количество мочевоы кислоты, по *Jolles's*, иногда достигаетъ до 0,16%. Это

количество можетъ вызвать значительное возстановленіе. *Jolles*, неоднократно, при изслѣдованіи мочи, богатой амміакомъ, не замѣчалъ выдѣленія закиси мѣди, хотя изслѣдуемые образцы мочи, несомнѣнно, содержали небольшія количества сахара. Въ одномъ случаѣ количество  $\text{d}$  глюкозы достигало до 0,3%. Даже при маломъ количествѣ амміака (0,008%, 0,006%, 0,02% и 0,07%) вышаденіе образовавшейся закиси мѣди не происходитъ и при температурѣ кипѣнія. Можно предположить, что эта способность присуща не только амміаку, но и другимъ составнымъ частямъ мочи. Во всякомъ случаѣ нужно имѣть въ виду, что нѣкоторые составныя части мочи при кипяченіи щелочной жидкости выдѣляютъ амміакъ.

Для предварительныхъ пробъ, чтобы доказать присутствіе какъ  $\text{d}$  глюкозы, такъ и вообще редуцирующаго вещества, я пользовался слѣдующей модификаціей пробы *Grommer's*, оказавшейся при моихъ изслѣдованіяхъ очень чувствительной. Въ тѣхъ случаяхъ, когда изслѣдуемая моча содержитъ небольшое количество сахара (до 0,06%), то кирпично-красный осадокъ закиси мѣди настолько незначителенъ, что замаскировывается сѣро-голубымъ осадкомъ, зависящимъ отъ различныхъ солей. Въ данномъ случаѣ къ 25 к. с. изслѣдуемой мочи я приливалъ 15 к. с. 10% раствора мѣднаго купороса и смѣсь кипятилъ. Потомъ оставлялъ ее для охлажденія. Послѣ охлажденія фильтровалъ, къ фильтрату приливалъ 10 к. с. 8% раствора соды, сильно взбалтывалъ и, по отдѣленіи осадка, жидкость отфильтровывалъ. 10 к. с. послѣдняго фильтрата смѣшивалъ съ реактивомъ *Grommer's* и снова нагревалъ.

При незначительныхъ слѣдахъ сахара и другихъ восстанавливающихъ веществъ получается ярко-желтый или ярко-красный осадокъ.

Растворъ щелочи нужно брать въ избыткѣ, а растворъ мѣднаго купороса слѣдуетъ приливать по каплямъ до полученія ярко-голубаго окрашиванія.

Нѣкоторые авторы при своихъ изслѣдованіяхъ пользовались жидкостью *Fehling's* для качественного опредѣленія  $\text{d}$  глюкозы въ мочѣ.

При этомъ оказалось, что многія составныя части мочи относятся къ жидкости *Fehling's* такъ же, какъ и къ пробѣ *Grommer's*.

По *Harley*<sup>92)</sup> въ мочѣ находится цѣлый рядъ еще неизвѣстныхъ экстрактивныхъ веществъ, дѣлающихъ жидкость Фелинга безцвѣтной, или окрашенной въ сѣро-зелено-голубо-желтый цвѣтъ.

*Behier*<sup>93)</sup> считаетъ этотъ реактивъ непригоднымъ для мочи, потому что онъ съ мочей даетъ различные оттѣнки.

По *Berlin*'у<sup>94)</sup>, *Lecont*'у<sup>95)</sup>, *Behier*'у<sup>96)</sup> и *Seegen*'у<sup>97)</sup> мочева кислота редуцируетъ жидкость Фелинга.

По *Seegen*'у<sup>98)</sup> растворъ, содержащій 0,5 мочевои кислоты, быстро измѣняетъ жидкость Фелинга на холоду; она обезцвѣчивается, получается бѣлый осадокъ, быстро зеленѣющій.

По *Reddon*'у<sup>99)</sup>, въ мочѣ встрѣчаются вещества, какъ ускоряющія реакцію съ жидкостью Фелинга, такъ и замедляющія ее.

По *Siebold*'у<sup>100)</sup>, очень удобно пользоваться жидкостью Фелинга такимъ образомъ, что отмѣриваютъ 6—8 к. с. жидкости Фелинга, нагреваютъ ее въ пробиркѣ до кипѣнiя и 5—10 капель нагрѣтой жидкости отливается къ изслѣдуемой мочѣ. Если въ мочѣ много сахара, то получается желтый или кирпично-красный осадокъ.

*Bilz*<sup>101)</sup> нашелъ цѣлесообразнымъ приливать насыщенный растворъ поваренной соли, окрашенный жидкостью Фелинга, къ мочѣ такъ, чтобы обѣ жидкости не смѣшались, а затѣмъ нагревать. При нагреванiи на мѣстѣ соприкосновенiя получается желтое окрашиванiе.

По *Rosenfeld*'у<sup>102)</sup> жидкостью Фелинга можно узнать съ точностью до 0,25% винограднаго сахара.

*Donnaltson*<sup>103)</sup> вмѣсто жидкости Фелинга предложилъ растворъ слѣдующаго состава: 5 ч. кристаллической угленатрiевой соли, 5 ч. бѣлаго кали, 6 ч. кремортартара, 4 ч. кристаллич. мѣднаго купороса и 32 ч. воды прокипятить и профильтровать. Если нѣсколько капель этого раствора прилить къ жидкости, содержащей сахаръ, и смѣсь нагрѣть, то при слѣдахъ сахара получается зелено-желтое окрашиванiе.

*H. Lechuisen*<sup>104)</sup> считаетъ жидкость Фелинга болѣе чувствительной (0,01%), чѣмъ реактивъ *Nylander*'а. При своихъ изслѣдованiяхъ онъ пользовался свѣжеприготовленной жидкостью Фелинга. Темную мочу авторъ совѣтуетъ предварительно обработать нейтральной уксусно-свинцовой солью.

*Allen*<sup>105)</sup> рекомендуетъ добавлять къ жидкости Фелинга уксуснонатрiевую соль. Эту смѣсь по ея чувствительности и точности

онъ считаетъ равной пробамъ съ фенилгидрациномъ, съ нафтоломъ и тимоломъ.

Для удаленiя различныхъ соединенiй, встрѣчающихся въ мочѣ и мѣшающихъ точности и чувствительности пробы *Trommer*'а и ея модификацiй, были предложены различные способы.

*Beckerel*<sup>106)</sup> и *Behier*<sup>107)</sup> рекомендовали для удаленiя этихъ соединенiй добавлять къ мочѣ растворъ свинцоваго сахара, а избытокъ свинца удалять сѣрнатрiевой солью.

*Reddon*<sup>108)</sup> для осажденiя креатинина совѣтовалъ смѣшивать мочу со спиртнымъ растворомъ  $ZnCl_2$ . Затѣмъ жидкость отфильтровывается отъ осадка. Фильтратъ смѣшивается съ растворомъ свинцоваго сахара и соды, выпаривается до суха. Остатокъ растворяется въ 94% спиртѣ, растворъ обезцвѣчивается углемъ и выпаривается. Сухой остатокъ растворяется въ водѣ и водный растворъ применяется для реакцiй.

*L. Carnelutti*<sup>109)</sup> и *L. Valente*<sup>110)</sup> предложили слѣдующiй способъ: 100—200 к. с. мочи, обезцвѣченной костянымъ углемъ, выпариваютъ до густоты сиропа и смѣшиваютъ съ 1 к. с. 25% раствора  $ZnCl_2$  и съ 1 к. с. 25%  $HCl$  и 50 к. с.  $H_2O$ . Къ сиропу приливается двойной объемъ алкоголя. Смѣсь послѣ часоваго стоянiя фильтруется. Фильтръ промывается алкоголемъ; алкоголь выпаривается и остатокъ разводится водой до объема, равнаго количеству взятой мочи. При изслѣдованiи полученнаго раствора реактивомъ Фелинга вся закись мѣди выпадаетъ въ осадокъ.

*St. Johnson*<sup>111)</sup> для этой цѣли предложилъ соли окиси ртути. Моча смѣшивается съ  $\frac{1}{20}$  своего объема насыщеннаго на холоду раствора уксусно-натрiевой соли и съ  $\frac{1}{4}$  своего объема насыщеннаго также на холоду раствора сулемы. Смѣсь оставляютъ на 48 часовъ и жидкость отфильтровываютъ отъ осадка. Изъ фильтрата избытокъ ртути удалится сѣрводородомъ, а сѣрводородъ кипяченiемъ.

*Seegen*<sup>112)</sup> предложилъ для удаленiя изъ мочи постороннихъ веществъ употреблять хорошiй кровяной уголь. Этотъ уголь долженъ быть въ видѣ мельчайшаго порошка, долженъ легко пропускать мочу и совершенно ее обезцвѣчивать. Даже сильно окрашенная моча послѣ процеживанiя черезъ уголь должна быть совершенно безцвѣтной. На фильтръ, вложенный въ воронку, диаметромъ 5—6 ст., вносятъ мельчайшiй порошокъ кровянаго угля высотой

до 3 ст. и на этот уголь в разъ, или отдѣльными порціями вливаютъ отъ 20 до 40 к. с. мочи. Моча нѣсколько разъ пропускается черезъ уголь, пока получается совершенно безцвѣтная, какъ вода. Свѣтлую мочу необходимо профильтровать не менѣе двухъ разъ, а темную необходимо иногда профильтровать 3 или 4 раза (моча больныхъ желтухой не обезцвѣчивается углемъ).

Когда моча вся профильтровалась, подставляется другая колба. Фильтръ изъ шприца промывается перегнанной водой, причемъ порошокъ угля и промывная вода должны достигать половины высоты фильтра. Промываніе повторяютъ 2, или 3 раза. Затѣмъ приступаютъ къ изслѣдованію мочи и разныхъ порцій промывной воды. Если изслѣдуемая моча содержала 0,1—0,05% сахара, то, будучи профильтрована черезъ уголь, очень скоро даетъ реакцію съ жидкостью Феллинга. Однакоже скоро выделяется закись, или гидратъ закиси мѣди и при нагреваніи первыхъ трехъ порцій промывной воды. Когда количество сахара, находящееся въ мочѣ, колеблется между 0,05%—0,01%, то вторая и третья порціи промывной воды уже не дѣйствуютъ на реактивъ Феллинга. Въ присутствіи слѣдовъ сахара редуція происходитъ послѣ часоваго стоянія и если смѣсь была предварительно нагрѣта 10—15 минутъ. По Seegen'у, примѣняя для просвѣтленія мочи хорошей кровяной уголь, можно вполне точно опредѣлить въ 3 к. с. мочи до 0,01% раствореннаго сахара. Seegen угольной пробѣ даетъ предпочтеніе на основаніи слѣдующихъ данныхъ: 1) моча получается совершенно безцвѣтной и свободной отъ мочевои кислоты; 2) уголь задерживаетъ тѣ составныя части, которыя въ мочѣ, въ особенности концентрированной, мѣшаютъ выпаденію закиси мѣди; 3) въ присутствіи очень малыхъ количествъ винограднаго сахара свободно можно наблюдать не только желтое окрашиваніе, но также и осадокъ закиси, или гидрата закиси мѣди. Весьма характерна также восстановительная способность промывной воды.

Garrod<sup>113)</sup> указываетъ на то, что уголь, примѣняемый для этой цѣли, долженъ быть тщательно промытъ. Уголь иногда можетъ поглотить изъ воды соли закиси желѣза и сѣрнистую кислоту. Эти соединенія способны редуцировать соли окиси мѣди.

По W. Müller'у<sup>114)</sup> угольная проба не заслуживаетъ предпочтенія.

Ad. Jolles<sup>115)</sup> съ пробой Seegen'a не могъ получить удовлетворительныхъ результатовъ.

Allen<sup>116)</sup> совѣтуетъ просвѣтлять мочу уксусно-мѣдной и уксусно-свинцовой солями. Эти соли осаждаютъ фосфаты, ураты, сантонинъ и небольшое количество креатинина.

#### Висмутовая проба.

Проба съ висмутомъ такъ же, какъ и проба съ мѣдью, основана на редуцирующей способности винограднаго сахара. Окись и соли окиси висмута въ щелочномъ растворѣ восстанавливаются глюкозой въ закись висмута, а при избыткѣ сахара—въ металлическій висмутъ.

Böttger<sup>117)</sup> первый предложилъ употреблять основную азотновисмутовую соль для опредѣленія винограднаго сахара въ мочѣ. Проба производится такимъ образомъ, что въ эпруветку наливаютъ мочу, прибавляютъ къ ней равный объемъ раствора соды (1:3 воды) и вносятъ на кончикѣ ножа основную азотновисмутовую соль. Смѣсь нагреваютъ до кипѣнія. Въ присутствіи сахара при кипѣніи смѣси появляется черное или сѣрое окрашиваніе.

Behier<sup>118)</sup> считаетъ реактивъ Böttger'a весьма чувствительнымъ и вполне пригоднымъ для изслѣдованія мочи.

Онъ совѣтуетъ вносить въ мочу небольшой кусочекъ ѣдкаго кали и одну, двѣ щепотки основной азотновисмутовой соли. Такой пробой можно открыть 0,0020% сахара.

По Miahle<sup>119)</sup> мочева кислота также восстанавливаетъ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , но осадокъ получается не чернаго цвѣта, а аспидно-чернаго.

Для мочи, содержащей бѣлокъ, слизь, гной и кровь и вслѣдствіе этого выделяющей съ висмутовой пробой черный осадокъ сѣрнистаго висмута, Brücke<sup>120)</sup> предложилъ слѣдующее видоизмѣненіе пробы Böttger'a.

Свѣже-осажденную основную азотновисмутовую соль растворяютъ въ горячемъ растворѣ іодистаго калия и къ раствору прибавляютъ нѣсколько капель соляной кислоты.

Мочу, подкисленную соляной кислотой, осаждаютъ этимъ растворомъ. Убѣдившись въ полнотѣ осажденія, смѣсь фильтруютъ.

Фильтратъ пересыщаютъ ѣдкимъ кали и вмѣстѣ съ образовавшимся осадкомъ гидрата окиси висмута нагреваютъ до кипѣнія.

О. *Maschke*<sup>121)</sup> рекомендовалъ слѣдующую модификацію висмутовой пробы *Böttger*'а.

30 ч. вольфрамнатріевой соли, 70 ч. разведенной уксусной кислоты и 120 ч. воды смѣшиваютъ и фильтруютъ. Къ фильтрату добавляютъ  $\frac{1}{2}$  объема крѣпкаго натроннаго щелока и небольшое количество основной азотновисмутовой соли.

По *Maschke* этой пробой можно открыть  $\frac{1}{1000}$ ‰ винограднаго сахара.

*Franqui* и *Van de Vyvere*<sup>122)</sup> смѣшиваютъ растворъ средней азотновисмутовой соли съ большимъ избыткомъ ѣдкаго кали и къ такой смѣси прибавляютъ каплями растворъ виннокислотной кислоты.

Образовавшийся осадокъ гидрата окиси висмута послѣ добавленія виннокислотной кислоты растворится, но смѣсь должна имѣть щелочную реакцію.

При изслѣдованіи добавляютъ одну каплю этого раствора къ диабетической мочѣ и смѣсь нагреваютъ до кипѣнія. Въ присутствіи сахара моча скоро темнѣетъ и висмутъ выпадаетъ въ видѣ металлическаго чернаго порошка на стѣнкахъ сосуда. Мочевина и мочева кислота не вліяютъ на реактивъ, но бѣлокъ вызываетъ слабо-коричневую муть. Бѣлокъ необходимо предварительно удалить кипяченіемъ и фильтрованіемъ.

По *Dudley*<sup>123)</sup> болѣе прочный реактивъ получается слѣдующимъ образомъ. Основная азотновисмутовая соль растворяется въ возможно маломъ количествѣ химически чистой азотной кислоты и къ раствору приливается одинаковое количество уксусной кислоты обыкновенной крѣпости. Полученный растворъ разводится 8—10 объемами воды и фильтруется. Приготовленный такъ висмутовый растворъ не измѣняется отъ свѣта и его можно разводить водой, по усмотрѣнію, не вызывая осадка. Самое опредѣленіе сахара, по *Dudley*, производится такъ, что изслѣдуемую жидкость доводятъ до сильно щелочной реакціи ѣдкимъ кали. Къ щелочной смѣси приливаютъ 1—2 капли раствора висмута, приготовленнаго по вышеуказанному предписанію, нагреваютъ до кипѣнія и нагреваніе поддерживаютъ 20—30 минутъ. Въ присутствіи  $d$  глюкозы получается сѣрый или черный осадокъ. На холоду редуція происходитъ послѣ 24—48 часовъ.

По *Nylander*'у<sup>121)</sup> 4 грам. сегнетовой соли растворяются въ 100 к. с. 8‰ раствора ѣдкаго натра и при подогреваніи прибавляютъ столько основной азотновисмутовой соли, сколько ея растворится.

Къ 10 ч. изслѣдуемой мочи приливаютъ одну часть этой жидкости и смѣсь нагреваютъ. Въ присутствіи сахара нагревая смѣсь черезъ нѣсколько минутъ чернѣетъ.

По опредѣленіямъ *Penzoldta* этой пробой можно открыть 0,1‰ сахара.

*Jaksch*<sup>125)</sup> на основаніи многочисленныхъ своихъ изслѣдованій пробу *Nylander*'а считаетъ не особенно чувствительной, но удобной и простой.

Онъ обращаетъ вниманіе на то, что всякая моча, богатая редуцирующими веществами и содержащая меланинъ и меланогенъ, восстанавливаетъ окись висмута въ щелочномъ растворѣ.

По *Salkowsky*<sup>126)</sup> моча, содержащая ревень, съ висмутовой пробой даетъ также черный осадокъ. Употребленіе ѣдкаго натра вмѣсто соды дѣлаетъ висмутовую пробу болѣе чувствительной, но менѣе точной.

Пробу *Böttger-Nylander*'а *Nobel*<sup>127)</sup> считаетъ очень удобной и вполне надежной. По *Nobel*ю нормальная моча никогда съ этимъ реактивомъ не даетъ чернаго осадка. Черный осадокъ получается въ присутствіи сахара, бѣлка, пептона, также послѣ приема каприна, tinct. eucalyptii, ol. terebinth. и большихъ дозъ хинина.

По *Rosenfeld*'у<sup>128)</sup> пробой *Böttger*'а можно открыть  $\frac{1}{1000}$ ‰ винограднаго сахара. Изъ всѣхъ реакцій, основанныхъ на редуціи, висмутовая проба наиболѣе точная и чувствительная.

*Wendriner*<sup>129)</sup> считаетъ пробу *Nylander*'а самой лучшей для опредѣленія  $d$  глюкозы въ мочѣ.

По *Schendel*'ю<sup>130)</sup> моча послѣ приема салициловой кислоты, антипирина, тапнина, антифебрина съ висмутовой пробой даетъ коричневый осадокъ. Послѣ приема хлораля и сантонина даетъ красное окрашиваніе, которое можетъ маскировать реакцію съ сахаромъ.

По *Jolles*'у<sup>131)</sup> кромѣ вышеупомянутыхъ лѣкарствъ на висмутовую пробу также вліяютъ мышьякъ, сѣра, ртутныя и іодистыя соединенія. Онъ совѣтуетъ мочу, смѣшанную съ висмутовой пробой, нагревать не болѣе 2-хъ минутъ. При болѣе продолжитель-

номъ нагрѣваніи могутъ разлагаться другія составныя части мочи и продукты разложенія окрашиваютъ окись висмута въ черный цвѣтъ.

По *G. Buchner*'у<sup>132)</sup>, при опредѣленіи сахара посредствомъ реактива *Nylander*'а, нужно обращать вниманіе на слѣдующія предосторожности.

1) Соблюденіе опредѣленнаго отношенія между мочей и растворомъ *Nylander*'а (1 : 10).

2) Отсутствіе большихъ количествъ уроэтрина, углеаммоніевой соли, бѣлка, ревеня, сенны, салола, антипирина, скипидара и другихъ лѣкарственныхъ средствъ, выделяющихся въ видѣ парныхъ соединеній гликуроновой кислоты.

3) По *Buchner*'у реактивомъ *Nylander*'а, правильно приготовленнымъ, можно открыть 0,025% сахара.

#### Проба *Mulder*'а<sup>133)</sup>.

Эта проба основана на способности винограднаго сахара возстановлять спнее индиго въ щелочномъ растворѣ.

Моча смѣшивается съ растворомъ угленатріевой соли и растворомъ индиго до ясно синяго окрашиванія. Во время нагрѣванія жидкость, содержащая сахаръ, окрашивается въ желтый цвѣтъ.

При охлажденіи и при частомъ взбалтываніи жидкость снова окрашивается въ синий цвѣтъ. *Laache*<sup>134)</sup> и *Penzoldt*<sup>135)</sup> видоизмѣнили эту пробу слѣдующимъ образомъ: одинъ кусокъ пропускной бумаги пропитывается насыщеннымъ растворомъ соды, а другой — насыщеннымъ растворомъ индиго и эти бумажки высушиваются.

При изслѣдованіи мочи на сахаръ, индиговую бумажку опускаютъ, приблизительно, въ 10 к. с. воды, затѣмъ приливаютъ мочу и въ смѣсь погружаютъ бумагу, пропитанную растворомъ соды, и затѣмъ поступаютъ такъ, какъ описано выше.

*G. Olivier*<sup>136)</sup> индиговую пробу считаетъ самой чувствительной и точной. При кипяченіи раствора индиго съ одной или двумя каплями діабетической мочи первоначальный ярко-синій цвѣтъ смѣси переходитъ внезапно въ прекрасный фіолетовый; фіолетовый быстро переходитъ въ пурпуровый, который въ свою очередь уступаетъ мѣсто ряду оттѣнковъ краснаго цвѣта, потомъ жидкость принимаетъ оранжевый и наконецъ соломенно-желтый цвѣтъ. При охлажденіи и взбалтываніи цвѣта измѣняются обратно.

#### Реакція съ хромовой кислотой.

*Luton*<sup>137)</sup> предложилъ открывать сахаръ хромовой кислотой, которая раскисляется въ окись хрома.

Растворъ  $K_2Cr_2O_7$  и сѣрную кислоту приливаютъ къ мочѣ, содержащей сахаръ, и подогреваютъ. При этомъ выделяется газъ и жидкость окрашивается въ изумрудно-зеленый цвѣтъ. *Kühne*<sup>138)</sup> высказался противъ примѣненія пробы *Luton*'а, рекомендованной также и *Krause*. Онъ говоритъ, что проба *Trommer*'а гораздо чувствительнѣе, ибо ею открываются 0,03%, а хромовая кислота при 0,1—0,3% даетъ не точные результаты.

*Пратези*<sup>139)</sup> предложилъ свой реактивъ съ хромовой кислотой, который былъ провѣренъ *Демантомъ*<sup>140)</sup>.

Проба производится такъ: растворяютъ (безъ подогреванія) въ двухъ унціяхъ насыщеннаго раствора кремнекаліевой соли 40 гранъ ѣдкаго кали и затѣмъ прибавляютъ 32 грана двуххромокаліевой соли (полное раствореніе послѣдней происходитъ только черезъ два дня). Затѣмъ берутъ пластинку жести шириной, напр., въ 1 сантиметръ, длиной въ 7—8 ц. и кладутъ на нее стеклянной палочкой каплю сказаннаго раствора. Растворъ выпариваютъ. На пластинку кладутъ еще двѣ капли раствора, снова подогреваютъ и наконецъ повторяютъ ту же процедуру въ третій разъ.

Если въ послѣдуемой мочѣ менѣе  $\frac{1}{2}$ % сахара, то желтая смѣсь едва позеленѣетъ. Реактивъ *Пратези* измѣняется и тростниковымъ сахаромъ.

#### Проба съ желѣзомъ.

Эта проба была предложена *Löwental*'емъ<sup>141)</sup>.

60 ч. вивіокаменной кислоты, 240 ч. кристаллической соды растворяются въ 500 ч. воды и къ раствору прибавляются 5—6 ч. кристаллическаго хлорнаго желѣза. Растворъ кипятится и фильтруется.

Въ присутствіи сахара растворъ темнѣетъ, мутится и даетъ объемистый осадокъ, въ которомъ находится закисъ желѣза.

По *Шереру* эта проба не вѣрная.

### Проба съ уксуномѣдной солью.

*Barfoed* <sup>142)</sup> предложилъ для опредѣленія  $d$  глюкозы употреблять водный растворъ уксуномѣдной соли, а также водный растворъ той же соли, подкисленный уксуной кислотой. 13,3 уксуномѣдной соли и 2 грм. уксуной кислоты растворяютъ въ 200 к. д. воды.

По изслѣдованіямъ его оказалось, что декстрины, молочный сахаръ и тростниковый сахаръ не вліяютъ на этотъ реактивъ.

*W. Müller* <sup>143)</sup> подтверждаетъ положенія *Barfoed*'а. По *W. Müller*'у съ воднымъ растворомъ уксуномѣдной соли въ присутствіи 0,01% сахара происходитъ редукція.

По *Campani* <sup>144)</sup> смѣсь крѣпкого свинцоваго укуса съ разведеннымъ растворомъ уксуномѣдной соли даетъ очень хорошіе результаты. Къ 5 к. с. этого раствора приливаютъ изслѣдуемую жидкость и нагреваютъ до кипѣнія. Въ присутствіи винограднаго сахара жидкость дѣлается желтой, а послѣ короткаго времени выдѣляетъ желтый осадокъ. Этимъ реактивомъ можно опредѣлять  $\frac{1}{100}$ %. При минутномъ кипяченіи съ этимъ реактивомъ жидкости, содержащей 1% сахара, появляется оранжево-красное окрашиваніе, а потомъ выдѣляется осадокъ такого же цвѣта. Этотъ осадокъ черезъ нѣкоторое время принимаетъ грязно-желтую окраску.

### Проба съ сафраниномъ.

Эта проба была предложена *Crismen*'омъ <sup>145)</sup>. Она основана на способности сафранина при восстановленіи переходить въ безцвѣтное соединеніе. 1 к. с. мочи съ 5 к. с. 0,1% воднаго раствора сафранина и 2 к. с. натроннаго щелока нагреваются до кипѣнія. Наступающее обезцвѣчиваніе указываетъ на не нормальное содержаніе сахара. Нормальная моча при одинаковыхъ условіяхъ не редуцируетъ сафранина. Мочевая кислота также не измѣняетъ сафранина, но бѣлокъ, хотя медленно, но обезцвѣчиваетъ.

По *Kertman*'у <sup>146)</sup>, способъ, предложенный *Crismen*'омъ, оказался вполне надежнымъ. *Kertman* ни разу не наблюдалъ, чтобы 1 к. с. нормальной мочи обезцвѣчивалъ болѣе 2 к. с. 0,1%

раствора сафранина. Если моча при продолжительномъ стояніи обезцвѣчиваетъ 5 к. с. реактива, это указываетъ на глюкозурию.

### Проба съ пикриновой кислотой.

*Johnsohn* <sup>147)</sup> и *T. Thiery* <sup>148)</sup> предложили пикриновую кислоту, какъ реактивъ на сахаръ. Эта проба основана на томъ, что пикриновая кислота въ щелочномъ растворѣ восстанавливается въ пикраминную кислоту, при чемъ жидкость окрашивается въ кроваво-красный цвѣтъ. Къ мочѣ приливаютъ небольшое количество натроннаго щелока, нагреваютъ до 90°, затѣмъ приливаютъ 2—3 капли раствора пикриновой кислоты (1:250 воды) и кипятятъ смѣсь нѣкоторое время. Въ присутствіи сахара первоначально желтый растворъ окрашивается въ интенсивный кроваво-красный цвѣтъ.

По *Jaffe* <sup>149)</sup> то же окрашиваніе даетъ и креатинъ.

По *Rosenfeld*'у <sup>150)</sup> этой пробой можно открыть  $\frac{1}{100}$ %  $d$  глюкозы.

*Jaksch* <sup>151)</sup> и *Th. Weyl* <sup>152)</sup> не рекомендуютъ эту пробу для *врачебныхъ цѣлей*.

### Проба съ діазобензолсульфонислотой *Penzoldt*'а <sup>153)</sup>.

Эта проба основана на томъ, что очень многіе альдегиды даютъ окрашиваніе со щелочнымъ растворомъ діазобензолсульфонислоты.

Кислоту растворяютъ въ водѣ (безъ нагреванія) 1:60; чтобы ускорить раствореніе, прибавляютъ каплю калийнаго щелока.

Въ эпруветку наливаютъ нѣсколько к. с. изслѣдуемой мочи, дѣлаютъ ее щелочной растворомъ бѣдкаго кали и потомъ приливаютъ столько же слабощелочнаго раствора діазобензолсульфонислоты. Для контроля продѣлываютъ такую же реакцію и при совершенно одинаковыхъ условіяхъ съ нормальной мочей. Въ обѣихъ пробахъ сейчасъ же появляется желто-красное окрашиваніе. Въ нормальной мочѣ это окрашиваніе не усиливается послѣ продолжительнаго стоянія, или же усиливается весьма слабо, а въ диабетической мочѣ образуется свѣтло-красное окрашиваніе. При большомъ содержаніи сахара можетъ получиться темно-красное окрашиваніе и моча дѣлается не прозрачной.

По *Penzoldt'y*<sup>154</sup>) этой пробой можно определять 0,1% сахара. *Jaksch*<sup>155</sup>) указалъ на то, что ацетонъ и ацето-уксусная кислота даютъ такое же окрашивание.

По *Petri*<sup>156</sup>) такое же окрашивание даютъ различные виды гумми.

По *Rosenfeld'y*<sup>157</sup>) этой пробой можно открыть  $\frac{1}{100}$ % сахара.

**Проба съ хлорнымъ золотомъ С. Agostini**<sup>158</sup>).

Эта реакція основана на редуциіи хлорнаго золота въ щелочномъ растворѣ въ металлическое золото. 5 капель мочи съ 5 каплями хлорнаго золота (1:1000) и двумя каплями раствора фдкаго кали (1:20) нагреваютъ до кипѣнія. Послѣ охлаждения, въ присутствіи винограднаго сахара, получается болѣе или менѣе интенсивное, прекрасное фіолетовое окрашивание. Реакція позволяетъ узнать  $\frac{1}{100,000}$  винограднаго сахара.

Авторъ изслѣдовалъ 100 образцовъ (нормальной и патологической мочи и нашелъ, что кромѣ бѣлка никакая составная часть мочи не даетъ окрашивания съ этимъ реактивомъ.

По *Rosenfeld'y*<sup>159</sup>) чувствительность этой пробы достигаетъ до  $\frac{1}{100}$ %.

По *Luther'y*<sup>160</sup>) мочева я кислота, тирозинъ (даже въ малыхъ количествахъ) восстанавливаютъ золото.

**Реакція съ ортонитро-фенилпропиоловой кислотой Норре-Сейлеръ**<sup>161</sup>).

Эта реакція основана на томъ, что ортонитрофенилпропиоловая кислота въ щелочномъ растворѣ, при кипяченіи съ глюкозой редуцируется въ синее индиго, а при избыткѣ сахара въ бѣлое индиго.

Реактивомъ служитъ  $\frac{1}{2}$ % растворъ ортонитрофенилпропиоловой кислоты въ фдкомъ натрѣ. Къ 5 к. с. реактива приливаютъ 10 капель изслѣдуемой мочи и кипятятъ съ  $\frac{1}{4}$  мин. Если растворъ принимаетъ темно-голубую окраску, то въ мочѣ находится не менѣе 0,5% сахара.

По *Jolles'y*<sup>162</sup>) одной пробой Норре-Сейлеръ нельзя пользоваться при опредѣленіи сахара въ мочѣ. Предѣлъ чувствительности ея около 0,4%. Но Jolles предложилъ свое видоизмѣненіе этой пробы. Пользуясь этой модификаціей, можно быстро ориен-

тироваться относительно отсутствія сахара, или присутствія значительныхъ количествъ его (1% и болѣе). 100 к. ц.  $\frac{1}{2}$ % щелочнаго раствора ортонитрофенилпропиоловой кислоты нагреваютъ до кипѣнія въ Эрленмейеровской колбѣ, затѣмъ приливаютъ по каплямъ изъ бюретки изслѣдуемую мочу до тѣхъ поръ, пока растворъ не получитъ ясное синее окрашивание. Если для получения окрашивания потребуется 3 к. ц. мочи и болѣе, то можно съ увѣренностью допустить, что изслѣдуемая моча сахара не содержитъ. Если же для получения окрашивания было израсходовано 0,1—0,5 мочи, то изслѣдуемая моча содержитъ 1% и болѣе сахара.

Посредствомъ соответствующаго разведенія мочи можно дифференцировать и большія количества сахара.

**В) Химическія пробы, основанныя на характерномъ окрашиваніи продуктовъ разложенія d глюкозы.**

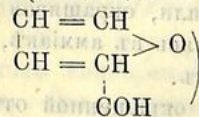
**Проба Moore-Heller'a**<sup>163</sup>).

Къ мочѣ приливается растворъ фдкаго кали и смѣсь кипятится.

При кипяченіи моча, содержащая виноградный сахаръ, бурѣетъ. Эта проба не отличается, какъ чувствительностью, такъ и точностью; въ присутствіи менѣе 0,5% сахара, реакція не удается. Муцинъ и молочный сахаръ реагируютъ одинаково съ винограднымъ сахаромъ.

**Проба съ  $\alpha$  нафтоломъ, тимоломъ и сѣрной кислотой.**

Эти пробы были предложены *Molisch'омъ*<sup>164</sup>) для опредѣленія винограднаго сахара въ нормальной и патологической мочѣ. Онѣ основаны на способности винограднаго сахара (также и другихъ углеводовъ) при разложеніи подъ влияніемъ крѣпкой сѣрной кислоты выдѣлять  $\alpha$  фурфуроль (альдегидъ  $\alpha$  пироксилиновой кислоты



Самымъ чувствительнымъ реактивомъ на фурфуроль, образующійся при разложеніи углеводовъ, по *Molisch'у* будетъ спиртный

растворъ тимола или  $\alpha$  нафтола, а по *Luther*'у<sup>165)</sup> растворъ этихъ соединенийъ въ хлороформѣ.

#### Проба съ $\alpha$ нафтоломъ и сѣрной кислотой.

Въ пробиркѣ къ  $\frac{1}{2}$ —1 к. с. изслѣдуемой мочи, значительно разбавленной водой, приливаютъ 15—20% спиртнаго раствора  $\alpha$  нафтола. Жидкость дѣлается мутной, потому что часть  $\alpha$  нафтола выдѣляется. Затѣмъ приливаютъ къ смѣси въ избыткѣ сѣрную кислоту и взбалтываютъ. Въ присутствіи сахара смѣсь сейчасъ же окрашивается въ темно-фіолетовый цвѣтъ, а послѣ разбавленія водой получается сине-фіолетовый осадокъ.

#### Проба съ тимоломъ и сѣрной кислотой.

Къ  $\frac{1}{2}$ —1 к. с. сильно разведенной мочи приливаютъ двѣ капли 15—20% спиртнаго раствора тимола и въ избыткѣ сѣрную кислоту. При взбалтываніи смѣсь сейчасъ же окрашивается въ темный киноварно-рубиново-кармино-красный цвѣтъ.

По *Molisch*'у эти пробы весьма чувствительны и открываютъ 0,00001% сахара.

По *Mylius*<sup>166)</sup> и *Udránsky*<sup>167)</sup> эта реакція характерна не только для  $d$  глюкозы, а для всѣхъ углеводовъ; по *Udránsky* также и для гликуроновой кислоты.

Такъ какъ и нормальная моча съ этими пробами даетъ окрашиваніе, то *Molisch* предложилъ разводить мочу въ 100 разъ. При такомъ разведеніи нормальная моча не даетъ такого яркаго окрашиванія, какъ диабетическая. Если же развести мочу въ 400—600 разъ, то нормальная моча совершенно не даетъ окрашиванія, а съ диабетической оно появляется.

При разведеніи водой мочи, окрашенной отъ  $\alpha$  нафтола и сѣрной кислоты, получается сине-фіолетовый осадокъ, растворимый въ алкогольѣ и эфирѣ и окрашивающій ихъ въ желтый цвѣтъ. Растворяется въ ѣдкомъ кали, окрашивая жидкость въ золотисто-желтый цвѣтъ, а, растворяясь въ амміакѣ, окрашиваетъ жидкость въ желто-коричневый цвѣтъ.

При разведеніи мочи, окрашенной отъ тимола и сѣрной кислоты, вся жидкость сначала принимаетъ кармино-красный цвѣтъ, а потомъ выдѣляется осадокъ такого же цвѣта. Осадокъ раство-

ряется въ алкогольѣ, въ эфирѣ, въ ѣдкомъ кали и амміакѣ и сообщаетъ растворамъ желтый цвѣтъ.

*Jaksch*<sup>168)</sup> и *Seegen*<sup>169)</sup> напли, что ту же реакцію даютъ бѣлокъ, пептонъ, муцинъ и казеинъ. По *Molisch*'у моча, содержащая только большое количество бѣлка, даетъ эту реакцію. Послѣ разбавленія бѣлковой мочи, окрашенной отъ  $\alpha$  нафтола и сѣрной кислоты, получается осадокъ не сине-фіолетоваго цвѣта, а коричневаго, или голубаго цвѣта. Бѣлковая моча, окрашенная отъ тимола и сѣрной кислоты, при разведеніи водой выдѣляетъ осадокъ желтаго или желто-коричневаго цвѣта. Если вмѣсто сѣрной кислоты взять соляную, то моча, содержащая сахаръ и другіе углеводы, даетъ эту реакцію, а бѣлковая не даетъ. *Скоръ*<sup>170)</sup> нашелъ, что такую же реакцію даютъ и красящія вещества мочи.

По *C. Leuken*'у<sup>171)</sup> фіолетовое или розовое окрашиваніе получается съ сахаромъ, глюкозами и сѣрной кислотой въ присутствіи не только тимола и  $\alpha$  нафтола, но и другихъ ароматическихъ веществъ, какъ то: *ol. menthae crisp.*, *ol. menthae pip.*, *ol. thymi*, *ol. carvi*, *ol. cinnamomi*, *ol. caryophyllor.*, *ol. anisi*, *ol. rosmarini*. Всѣ эфирныя масла съ большимъ, или меньшимъ содержаніемъ кислородныхъ составныхъ частей также даютъ такое окрашиваніе. Съ канифолью получается фіолетовое окрашиваніе, а съ ментоломъ—вишнево-красное, или фіолетовое. Окрашиваніе, получающееся съ ментоломъ, очень постоянное, поэтому *C. Leuken* считаетъ ментолъ болѣе пригоднымъ для реакціи. Онъ предложилъ свою модификацію этой пробы, которая, по его мнѣнію, даетъ лучшіе результаты. Она состоитъ въ томъ, что 1 капля сахарнаго раствора смѣшивается съ 1—2 каплями 15—20% раствора тимола и друг. и приливаются 5—6 капель сѣрной кислоты. Вся смѣсь нагревается на фарфоровой пластинкѣ, которую быстро вращаютъ надъ слабымъ огнемъ, тогда появляется характерное окрашиваніе.

#### С) Химическія реакціи, основанныя на полученіи нерастворимаго осадка.

*Rubner*<sup>172)</sup> предложилъ свинцовый сахаръ и амміакъ, какъ реактивъ на  $d$  глюкозу. Эта реакція основана на выдѣленіи винограднаго сахара уксусносвинцовой солью въ присутствіи амміака въ видѣ нерастворимаго свинцоваго сахарата. При добавленіи къ



разведенному раствору  $d$  глюкозы небольшого количества уксусно-свинцовой соли и нѣсколькихъ капель амміака выдѣляется плотный осадокъ, который при стояннн на холоду, а скорѣе при нагрѣваннн принимаетъ сначала желтую, а потомъ розово-красную и, наконецъ, мясокрасную окраску. Реактивъ должно добавлять въ достаточномъ избыткѣ. Къ 20 к. с. сахарнаго раствора приливается приблизительно 1—1,5 к. с. раствора уксусносвинцовой соли. Растворъ уксусносвинцовой соли долженъ быть обыкновенной концентраціи, употребляемой въ лабораторіяхъ.

Чувствительность пробы очень значительная. Rubner получалъ желто-красноватое окрашиваніе въ 5 к. с. раствора, содержащаго 0,02 % винограднаго сахара. Въ присутствіи постороннихъ тѣлъ чувствительность нѣсколько падаетъ, но никогда не уступаетъ пробѣ Barfoed'a.

Rubner рекомендовалъ еще слѣдующую модификацію этой пробы. Смѣшиваютъ растворъ винограднаго сахара съ большимъ количествомъ порошка уксусносвинцовой соли, нѣкоторое время кипятятъ и приливаютъ каплями растворъ амміака до появленія осадка. Растворъ почти тотчасъ же окрашивается, судя по концентраціи, въ желтый или красный цвѣтъ, а затѣмъ выдѣляется желтый осадокъ, похожій на окись свинца. При слѣдахъ сахара добавляется значительно меньшее количество уксусносвинцовой соли. При изслѣдованнн мочи этимъ реактивомъ, сначала удаляютъ мѣшающіе реакціи фосфаты, кипяченіемъ съ уксусножелѣзной солью или же растворомъ свинцоваго сахара. 10 к. с. мочи смѣшиваются съ растворомъ свинцоваго сахара. Затѣмъ жидкость отфильтровывается отъ осадка. Фильтратъ кипятятъ одну минуту съ 3 грм. свинцоваго сахара и при кипѣннн добавляют амміакъ. Чувствительность достигаетъ до 0,02 %. При 0,02 % сахара получается, хотя слабое, но ясное окрашиваніе.

По *Penzoldt*'у <sup>173)</sup> пробой Rubner'a можно найти въ 10 к. с. мочи 0,01—0,02 грм.  $d$  глюкозы. *Penzoldt* совѣтуетъ къ мочѣ добавлять нѣсколько капель свинцоваго уксуса и амміака. Въ присутствіи винограднаго сахара осадокъ окрашивается во время нагрѣваннн въ розовато-красный цвѣтъ.

По *Salkowsky* <sup>174)</sup> молочный сахаръ, а по *Moritz*'у <sup>175)</sup> и гликуроновая кислота даютъ такое же окрашиваніе.

По *Trotsch*'у <sup>176)</sup> этой пробой можно открыть 0,1% сахара.

### Проба съ фенилгидрациномъ.

*Jaksch* <sup>177)</sup> первый рекомендовалъ фенилгидрацинъ для открытія сахара въ мочѣ.

Самое опредѣленіе, по *Jaksch*'у, производится слѣдующимъ образомъ. Въ пробирку наливаютъ 6—8 к. с. мочи и прибавляютъ на кончикѣ пожа два раза хлористаго фенилгидрацина и три раза уксусонатріевой соли. Если прибавленные соли не растворяются при подогрѣваннн, то нужно прилить не много воды. Пробирку съ этой смѣсью погружаютъ въ кипящую воду и послѣ 20—30 минутъ помѣщаютъ въ бокалъ съ холодной водой. Если моча содержитъ даже незначительные слѣды сахара, то сейчасъ же получается желтый кристаллическій осадокъ. Иногда, при макроскопическомъ изслѣдованнн, осадокъ кажется аморфнымъ, то изслѣдуютъ его микроскопически; при этомъ оказывается, что осадокъ состоитъ частью изъ одиночныхъ, частью изъ сросшихся въ видѣ щетокъ иголь. При очень малыхъ количествахъ сахара осадокъ изслѣдуется послѣ отстаиваннн пробы. Когда моча содержитъ даже слѣды сахара, то подъ микроскопомъ всегда можно видѣть кристаллы фенилглюкозона. Желтыя пластинки различной величины, равно какъ и сильно преломляющіе свѣтъ бурые шарики, которые встрѣчаются подъ микроскопомъ, не доказательны для присутствія сахара. Эта проба со всякой патологической мочей даетъ удовлетворительные результаты. Если въ мочѣ есть бѣлокъ, то лучше большую часть его удалить предварительнымъ кипяченіемъ. Чувствительность пробы достигаетъ до 0,1% сахара. Для безусловной точности опредѣляютъ температуру плавленія полученныхъ кристалловъ (205°/C.).

*Fr. Moritz* <sup>178)</sup> нашелъ, что на чувствительность этой пробы имѣетъ вліяніе количество добавляемаго фенилгидрацина и продолжительность нагрѣваннн.

Онъ совѣтуетъ къ 10 к. с. изслѣдуемой мочи прибавлять 0,5 фенилгидрацина и 1 грм. уксусонатріевой соли и смѣсь нагрѣвать на водяной банѣ 1 часъ.

*Moritz* почти во всякой нормальной мочѣ находилъ игообразные кристаллы.

*C. Schwarz* <sup>179)</sup> рекомендует сначала обработать мочу свинцовымъ уксусомъ. 10 к. с. мочи смѣшиваются съ 1—2 к. с. свинцоваго уксуса и смѣсь фильтруется. Къ 5 к. с. фильтрата прибавляютъ при взбалтываніи 5 к. с. нормальнаго калийнаго щелока и 1—2 капли фенолгидрацина и нагреваютъ до кипѣнія. Въ присутствіи винограднаго сахара появляется желтое или желто-оранжевое окрашиваніе и жидкость мутнѣетъ, а послѣ пересыщенія уксусной кислотой тотчасъ же выдѣляется желтый кристаллическій осадокъ.

По *Geyer*'у <sup>180)</sup> и *Thierfelder*'у <sup>181)</sup> и гликуроновая кислота даетъ ту же реакцію.

По *Hirsch*'ю <sup>182)</sup> кристаллическій осадокъ, зависящій отъ гликуроновой кислоты, послѣ часоваго нагреванія не выдѣляется. Пробу авторъ примѣнялъ такимъ образомъ, что 10 к. с. мочи смѣшиваются съ небольшимъ количествомъ фенолгидрацина (въ два раза больше, чѣмъ количество, помещающееся на кончикѣ ножа), и въ  $1\frac{1}{2}$  раза больше уксусонатріевой соли. Смѣсь нагревается, пока все растворится, и въ продолженіи часа нагреваніе поддерживается на водяной банѣ. При изслѣдованіи 50 образцовъ мочи онъ въ 45 случаяхъ получилъ осадки въ видѣ комочковъ, мелкихъ зеренъ, сильно преломляющихъ свѣтъ шариковъ и тѣлецъ, формы плодовъ дурмана. Въ 5 случаяхъ онъ получилъ кристаллич. осадокъ, который, будучи перекристаллизованъ изъ спирта, плавился при  $205^{\circ}/C$ .

По *Rosenfeld*'у <sup>183)</sup> фенолгидрациновая проба съ мочей, содержащей до 0,33% сахара, даетъ кристаллическій осадокъ съ характерными микроскопическими свойствами, которыя едва ли подлежатъ сомнѣнію даже въ томъ случаѣ, если температура плавленія осадка не совпадаетъ съ  $205^{\circ}/C$ .

По *Hausman*'у <sup>184)</sup> при примѣненіи фенолгидрациновой пробы нерѣдко получаютъ бурные аморфные осадки, въ которыхъ не возможно различить кристалловъ фенолглюкозазона.

*Luther* <sup>185)</sup> нашелъ, что достаточно нагревать смѣсь мочи съ фенолгидрациномъ и уксусонатріевой солью въ продолженіи 40 минутъ, чтобы получить хорошіе результаты. Фенолгидрацинъ и уксусонатріеву соль, по его мнѣнію, нельзя брать въ одинаковыхъ количествахъ для всѣхъ сортовъ мочи. По автору фенолгидраци-

новая проба даетъ хорошіе результаты только съ мочей, богатой сахаромъ.

*Frank* <sup>186)</sup> предложилъ слѣдующую модификацію пробы *Jaksch*'а. 5 к. с. мочи, разведенной въ два раза водой, смѣшиваютъ съ 0,5 хлористаго фенолгидрацина и 1 грам. уксусно-натріевой соли. Смѣсь кипятятъ 20 минутъ въ водяной банѣ и затѣмъ оставляютъ стоять 3—4 часа при обыкновенной температурѣ. Образующійся при стояніи осадокъ изслѣдуютъ микроскопически. Въ мочѣ, содержащей не менѣе 0,1% сахара, получаютъ характерные кристаллы фенолглюкозазона.

*P. Binet* <sup>187)</sup> совѣтовалъ къ пробѣ *Jaksch*'а до нагреванія добавлять 5—6 капель уксусной кислоты; а *W. Havelburg* <sup>188)</sup> послѣ нагреванія и охлажденія совѣтовалъ приливать нѣсколько капель хлороформа.

*Jolles* <sup>189)</sup> фенолгидрациновую пробу считаетъ самой надежной. Съ мнѣніями *Geyer*'а и *Hirsch*'я онъ не согласенъ.

По *Jolles*'у кристаллы фенолглюкозазона при микроскопическомъ изслѣдованіи отличаются отъ кристалловъ соответственнаго, вообще сходнаго соединенія гликуроновой кислоты. Предѣлъ чувствительности фенолгидрациновой пробы составляетъ въ среднемъ 0,03%.

Образцы мочи, содержащіе бѣлокъ и богатые уратами, обнаруживаютъ болѣе низкій предѣлъ чувствительности.

При примѣненіи фенолгидрациновой пробы *Jolles* рекомендуетъ медленно охлаждать пробирку послѣ кипяченія на водяной банѣ въ продолженіи 1 часа. Смѣсь послѣ кипяченія оставляется на 12—14 часовъ въ покоѣ.

Можно также указать на слѣдующихъ авторовъ, которые занимались этимъ вопросомъ.

*Kobrak* <sup>190)</sup> и *Pollatschek* <sup>191)</sup> нашли пробу *Jaksch*'а вполне точной и пригодной.

По *Bondy* <sup>192)</sup> фенолгидрациновой пробой можно открыть 0,25 грам. въ литрѣ мочи, а по *Grocco* <sup>193)</sup> 0,01 грам. въ литрѣ. Въ заключеніе я считаю необходимымъ указать на модификацію фенолгидрациновой пробы, описанную въ сочиненіи *Huppert*'а и *Thomas*'а <sup>194)</sup>. 50 к. с. мочи смѣшиваютъ съ растворомъ 1—2 грам. хлористаго фенолгидрацина и  $1\frac{1}{2}$ —2-го количества уксусонатріевой соли. Смѣсь нагреваютъ на водяной банѣ  $\frac{1}{2}$  часа и по-

томъ охлаждають. При охлажденіи выдѣляется кристаллическій фенилглюкозозонъ вмѣстѣ въ аморфнымъ осадкомъ. Если же получается только аморфный осадокъ, то его перекристаллизовываютъ изъ спирта.

Осадокъ собираютъ на фильтрѣ и растворяютъ въ горячемъ алкогольѣ. Спиртнйй растворъ смѣшиваютъ съ водой и спиртъ удаляютъ кипяченіемъ. Тогда получаютъ характерные игольчатые желтые кристаллы фенилглюкозозона.

При такихъ условіяхъ можно получить большое количество кристалловъ, если литръ мочи содержитъ 0,5 грам. сахара. Hurrert и Thomas, какъ и другіе авторы, обращаютъ вниманіе на то, что при употребленіи химически чистаго фенилгидрацина получаютъ лучшіе результаты <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Чистую хлористую соль фенилгидрацина по Fischer'у можно получить слѣдующимъ образомъ: сначала фенилгидрацинъ освобождается отъ амміака перегонкой, затѣмъ растворяютъ въ 10 ч. алкогольа. Растворъ нейтрализуютъ соляной кислотой и образующуюся при этомъ кристаллическую массу собираютъ на фильтрѣ, промываютъ алкогольемъ и эфиромъ и высушиваютъ на водяной банѣ.

## II Группа реакцій.

### А) Бройдильная проба.

Для качественного опредѣленія винограднаго сахара въ мочѣ броженіемъ были предложены различныя приборы <sup>1)</sup>, или же для этой цѣли употребляютъ простыя пробирки.

Самая операція производится такимъ образомъ, что мочу наливаютъ въ эпруветку до половины, подкисляютъ каплей раствора виннокаменной кислоты и взбалтываютъ съ кускомъ пресованныхъ дрожжей величиной съ чечевицу. Потомъ или переливаютъ всю смѣсь въ специальный приборъ, или же оставляютъ мочу для броженія въ той же пробиркѣ. Тогда другую половину пробирки наполняютъ ртутью, пробирный цилиндръ опрокидываютъ надъ ртутной ванной и ставятъ для броженія въ умѣренно теплое мѣсто (около 30°/C.) на 12—24 часа.

Эта проба только тогда доказываетъ содержаніе сахара въ мочѣ, когда контрольнымъ опытомъ убѣдятся, какъ въ томъ, что сами дрожжи не содержатъ сахара, а также и въ томъ, что примѣняемыя дрожжи способны вызвать броженіе винограднаго сахара.

Такимъ образомъ для пробы съ броженіемъ должны служить три трубки. Одна изъ нихъ должна содержать дрожжи и воду, другая—дрожжи, воду и виноградный сахаръ и третья—дрожжи и мочу. Всѣ три смѣси лучше смѣшивать со слѣдами виннокаменной кислоты.

Дрожжи должны приводить въ броженіе чистый растворъ винограднаго сахара уже по истеченіи часа; въ противномъ случаѣ онѣ не могутъ быть употреблены для опыта.

Leube и Salkowsky <sup>195)</sup> въ своемъ сочиненіи указываютъ на то, что развитіе углекислоты должно наступить въ теченіе нѣсколькихъ часовъ; болѣе позднее образованіе газа не доказательно.

<sup>1)</sup> Приборы Schrötter'a, Einhorn'a и друг.

*Einhorn*<sup>196)</sup> совѣтуетъ передъ опытомъ мочу прокнннать мянуть 10, чтобы освободить ее отъ раствореннаго воздуха.

По опытамъ его оказалось, что бродильный пробой въ мочѣ, предварительно не нагрѣтой, можно открыть 0,1%, а въ мочѣ, предварительно нагрѣтой, — 0,05% винограднаго сахара.

### В) Поляриметрической методъ (см. стр. 86).

#### Способы изолированія винограднаго сахара изъ диабетической мочи.

Когда ни одна изъ качественныхъ пробъ не можетъ рѣшить навѣрное, содержитъ ли изслѣдуемая моча сахаръ или нѣтъ, то обрабатываютъ большое количество мочи, чтобы получить d глюкозу по возможности въ чистомъ видѣ. Для этого кромѣ методовъ, рекомендованныхъ для выдѣленія сахара изъ нормальной мочи и описанныхъ мною выше, были предложены и другіе способы, напр. способъ *Lehman'a* и др.

Способъ *Lehman'a*<sup>197)</sup> состоитъ въ томъ, что мочу сгущаютъ и остатокъ извлекаютъ алькоголемъ. Полученный растворъ выпариваютъ до суха. Сухой остатокъ растворяютъ въ водѣ и водный растворъ насыщаютъ поваренной солью. Послѣ испаренія этого раствора выдѣляется въ кристаллахъ соединеніе хлористаго натрія съ d глюкозой. При повторной кристаллизациі это соединеніе получается въ чистомъ видѣ. Кристаллы растворяютъ въ водѣ и осторожно осаждаютъ сѣрно-серебряной солью. Осадокъ хлористаго серебра отфильтровываютъ, а фильтратъ выпариваютъ до суха. Сухой остатокъ извлекаютъ алькоголемъ, при чемъ въ растворѣ получается чистый сахаръ.

Когда винограднаго сахара въ кристаллахъ нельзя получить, но изслѣдуемая моча редуцируетъ щелочной растворъ окиси мѣди, то можно пользоваться слѣдующимъ способомъ. Берутъ около 500—800 к. с. мочи, выдѣляютъ изъ нея бѣлокъ, если онъ находится, фильтруютъ и выпариваютъ фильтратъ на водяной банѣ до консистенціи густаго экстракта. Полученный экстрактъ оставляютъ на холоду на 4—6 часовъ, а потомъ растираютъ по возможности равномерно съ порошкомъ немзы и смѣсь извлекаютъ 90% алькоголемъ. Спиртъ берутъ въ достаточномъ количествѣ и оставляютъ стоять, при частомъ взбалтываніи, въ продолженіи нѣсколькихъ

часовъ. Затѣмъ спиртъ отфильтровываютъ и къ прозрачному фильтрату добавляютъ спиртный растворъ чистаго фдкаго кали до тѣхъ поръ, пока не будетъ болѣе выдѣляться осадокъ, но нужно избѣгать избытка фдкаго кали. Въ присутствіи сахара получается лакообразный, или кристаллическій осадокъ сахарата кали ( $C_6H_{11}O_6K$ ).

Съ полученнаго осадка быстро сливаютъ спиртъ; осадокъ промываютъ безводнымъ алькоголемъ нѣсколько разъ. Затѣмъ растворяютъ и по возможности скоро разлагаютъ угольнымъ ангидридомъ и съ полученнымъ растворомъ продѣлываютъ реакціи на виноградный сахаръ.

Чтобы удалить постороннія редуцирующія вещества, выдѣляющіяся при этомъ способѣ, *Леманъ* предлагаетъ нейтрализовать уксусной кислотой водный растворъ сахарата кали и добавлять въ избыткѣ растворъ свинцоваго сахара. Жидкость отфильтровать отъ образовавшагося осадка, а изъ фильтрата избытокъ свинца удалить сѣроводородомъ. Потомъ сѣрнистый свинецъ отдѣляется фильтрованіемъ, и фильтратъ выпаривается до суха. Сухой остатокъ растворяется въ водѣ и испытывается реакціями на сахаръ.

*Leconte*<sup>198)</sup> совѣтуетъ растворять сахаратъ кали въ водѣ и къ раствору прибавить виннокаменной кислоты въ небольшомъ избыткѣ. Растворъ отфильтровывается отъ осадка кислой виннокалиевой соли, а фильтратъ нейтрализуется на холоду избыткомъ мѣла, пока не получится совершенно нейтральная реакціа. Затѣмъ растворъ отфильтровываютъ и выпариваютъ до суха. Сухой остатокъ растворяется въ спиртѣ и растворъ оставляютъ для кристаллизациі. Когда желаютъ опредѣлить сахаръ броженіемъ безъ предварительнаго извлеченія спиртомъ, то къ водному раствору сахарата кали приливаютъ до насыщенія разведенную сѣрную кислоту. Послѣ нѣкотораго стоянія выдѣляется сѣрновалиева соль, отъ которой жидкость отфильтровывается. Фильтратъ смѣшиваютъ съ пивными дрожжами и небольшимъ количествомъ воды и подвергаютъ броженію.

#### Заключеніе.

Всѣ реакціи, основанныя на редукиіи, могутъ привести къ правильнымъ выводамъ при качественномъ опредѣленіи только большихъ количествъ сахара.

Примѣняя же эти пробы для качественного опредѣленія относительно не большихъ количествъ сахара, иногда можно придти и къ ошибочнымъ выводамъ.

Въ присутствіи малыхъ количествъ, или слѣдовъ сахара исключительное употребление этихъ пробъ почти всегда можетъ ввести въ заблужденіе, не смотря на то, что нѣкоторыя изъ нихъ обладаютъ чрезвычайно большою чувствительностью. Эти реактивы, вступая въ химическое взаимодействіе съ  $d$  глюкозой, остаются не безъ вліянія и на другія органическія вещества, находящіяся въ нормальной и патологической мочѣ.

Одни изъ этихъ органическихъ соединений, будучи до нѣкоторой степени сходными по составу съ винограднымъ сахаромъ, почти одинаково съ нимъ относятся къ означеннымъ реактивамъ, другія же, хотя и отличаются по составу отъ  $d$  глюкозы, но содержатъ въ себѣ группы, обладающія редуцирующей способностью, аналогично альдегидной группѣ винограднаго сахара.

Въ различныхъ сортахъ мочи находятся и такія составныя части, которыя, хотя реагируютъ и совершенно въ другомъ направленіи съ примѣняемыми реактивами, но даютъ соединенія, сильно вліяющія на точность опредѣленія винограднаго сахара.

Такъ какъ составъ нормальной, а въ особенности патологической мочи подверженъ самымъ различнымъ колебаніямъ и зависитъ отъ крайне разнообразныхъ условій, какъ, напр., отъ характера болѣзни, отъ лѣченія различными медикаментами и массы другихъ, то всѣ пробы, предложенныя для качественного опредѣленія сахара въ мочѣ и основанныя на редуціи, я считаю безусловно не удовлетворительными. Въ особенности, если объектомъ для изслѣдованія служитъ моча, содержащая слѣды, или малыя количества сахара, но съ большимъ содержаніемъ другихъ редуцирующіхъ веществъ. Поэтому можно утверждать, что почти во всѣхъ случаяхъ эти пробы примѣнимы только какъ предварительныя, т. е. онѣ могутъ показать, находится ли въ данной мочѣ вообще редуцирующее вещество, или нѣтъ. Сами же по себѣ при изслѣдованіи мочи на сахаръ никогда не имѣютъ рѣшающаго значенія.

Всѣ способы, предложенные для выдѣленія сахара, или для осажденія другихъ редуцирующіхъ веществъ, нельзя считать во всѣхъ случаяхъ удовлетворительными, такъ какъ редуциру-

ющія вещества, встрѣчающіяся въ нормальной, а въ особенности патологической мочѣ, имѣютъ крайне различный составъ.

По моимъ опытамъ оказалось, что способы Seegen'a, Johnson'a, Buchner'a не выдѣляютъ гликуроновой и урохлораловой кислоты.

Что касается пробъ, при которыхъ для открытія сахара пользуются характерной окраской продуктовъ разложенія его, то таковыя пробы по своимъ достоинствамъ стоятъ ниже реакцій, основанныхъ на редуціи.

Такое заключеніе можно вывести на основаніи слѣдующихъ данныхъ: 1) моча, какъ нормальная, такъ и патологическая содержитъ много другихъ органическихъ соединений; 2) среди этихъ соединений встрѣчаются и углеводы ( $d$  фруктоза и мальтоза, декстринъ, гликогенъ и др.); 3) для разложенія винограднаго сахара примѣняются весьма сильныя реагенты (кѣпкій растворъ щелочи, кѣпкая сѣрная кислота). Эти соединенія, какъ извѣстно, разлагаютъ одинаково и другія органическія вещества; 4) окраска продуктовъ распада всѣхъ органическихъ соединеній весьма сходна. Это сходство въ особенности совпадаетъ между продуктами разложенія винограднаго сахара и другихъ углеводовъ.

Проба Rubner'a, принадлежащая къ третьей группѣ химическихъ реакцій, также не всегда даетъ точные результаты. Присутствіе молочнаго сахара, гликуроновой кислоты и урохлораловой кислоты (по моимъ изслѣдованіямъ) можетъ маскировать реакцію. Съ фенилгидрациновой пробой, какъ она была предложена Jaksch'емъ, и со всѣми ея модификаціями иногда не получаютъ удовлетворительные результаты.

Необходимо имѣть въ виду, что для образованія фенилглюкозазона на 1 частицу  $d$  глюкозы требуется 3 частицы фенилгидрацина. Если же фенилгидрацина будетъ значительно меньше, то конечнымъ продуктомъ реакціи будетъ фенилглюкозогидразонъ, соединеніе, легко растворимое въ водѣ. Строго слѣдуя указаніямъ различныхъ авторовъ при примѣненіи фенилгидрациновой пробы въ присутствіи большаго количества сахара въ изслѣдуемой мочѣ, во многихъ случаяхъ мною были получены отрицательные результаты.

Въ диабетической мочѣ кромѣ винограднаго сахара находятся и другія соединенія, способныя реагировать съ фенилгидрациномъ, напр. молочный сахаръ, мальтоза, d-фруктоза, ацетонъ, ацетоуксусный эфиръ, гликуроновая кислота и ея парныя соединенія. Присутствіе этихъ соединеній въ сахарной мочѣ допускаетъ большую возможность ошибки, въ особенности при высокомъ содержаніи сахара.

Чистота хлористаго фенилгидрацина имѣетъ несомнѣнное значеніе для точности и чувствительности этой пробы.

Весьма важно также, чтобы моча имѣла кислую реакцію, потому что фенилгидрацинъ лучше реагируетъ съ сахаромъ въ кислой средѣ.

Что касается температуры плавленія осадка, полученнаго непосредственно изъ мочи, то она въ рѣдкихъ случаяхъ колеблется между 204—205° С.

Эта температура плавленія свойственна химически чистому фенилглюкозозону.

Изъ мочи весьма рѣдко фенилглюкозозонъ выдѣляется въ чистомъ видѣ. Перекристаллизація изъ спирта также не всегда приводитъ къ благоприятнымъ результатамъ.

Въ особенности это наблюдается при изслѣдованіи мочи, содержащей гликуроновую кислоту и ея соединенія. Они вступаютъ въ реакцію съ фенилгидрациномъ и даютъ кристаллическій, или аморфный осадокъ, который при перекристаллизаціи изъ спирта выпадаетъ одновременно съ фенилглюкозозономъ.

Значительное количество въ изслѣдуемой мочѣ различныхъ соединеній гликуроновой кислоты при маломъ содержаніи сахара сильно понижаетъ температуру плавленія осадка.

При моихъ изслѣдованіяхъ 10 образцовъ мочи отъ различныхъ субъектовъ (диабетиковъ), принимавшихъ въ значительномъ количествѣ хлораль-гидратъ, камфору, скиндаръ, фенацетинъ и антифебринъ, получились осадки съ температурой плавленія 180—185° С. послѣ перекристаллизаціи ихъ изъ спирта.

Бродильная проба, которой нерѣдко пользуются при качественномъ открытіи винограднаго сахара, имѣетъ свои неудобства и въ нѣкоторыхъ случаяхъ тоже не можетъ претендовать на точность. Главное неудобство состоитъ въ томъ, что для броженія

при средней температурѣ требуется значительное количество времени, иногда не менѣе 36 часовъ.

Неточность зависитъ отъ слѣдующихъ двухъ причинъ.

1) Въ нѣкоторыхъ сортахъ мочи встрѣчаются мальтоза и d-фруктоза, но можетъ при этомъ отсутствовать d-глюкоза. Мальтоза и d-фруктоза, какъ извѣстно, одинаково съ d-глюкозой способны къ непосредственному броженію въ присутствіи дрожжей. Эти два соединенія при бродильной пробѣ могутъ указать на присутствіе d-глюкозы въ мочѣ, совершенно не содержащей ея.

Вторая причина неточности бродильной пробы заключается въ томъ, что иногда моча содержитъ соединенія, препятствующія броженію, напр. гидрохинонъ и друг. фенолы, а также салициловую кислоту.

Поляризаціонный способъ по своему существу представляется самымъ простымъ и скорымъ. Но, къ сожалѣнію, онъ весьма часто приводитъ къ ошибочнымъ заключеніямъ. Эта ошибка въ особенности имѣетъ мѣсто при маломъ содержаніи винограднаго сахара.

Какъ извѣстно, въ нормальной, а тѣмъ болѣе въ патологической мочѣ встрѣчаются оптически дѣятельныя вещества. Одни изъ нихъ вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво, напр.  $\beta$ -оксимасляная кислота, d-фруктоза и многочисленныя парныя соединенія гликуроновой кислоты; другія же—вращаютъ вправо, напр. мальтоза, гликуроновая кислота, ея соли, декстринъ и друг.

Количественное содержаніе этихъ соединеній можетъ значительно колебаться. Поэтому, пользуясь при изслѣдованіи мочи на сахаръ исключительно поляриметромъ, можно отрицать присутствіе сахара въ мочѣ, содержащей значительное количество его, а съ другой стороны можно придти къ положительнымъ результатамъ при изслѣдованіи мочи, совершенно не содержащей сахара.

Выводъ изъ всего вышеизложеннаго тотъ, что всѣ методы, которыми пользуются въ настоящее время при качественномъ открытіи сахара въ мочѣ, не могутъ считаться надежными при изслѣдованіи всякой патологической мочи.

Въ заключеніе я считаю необходимымъ указать на свою модификацію фенилгидрациновой пробы, которая, по моему мнѣнію, представляется наиболѣе надежной между всѣми другими пробами.

Для открытія сахара въ мочѣ прежде всего опредѣляется редуцирующая способность ея. Затѣмъ при сильной редукціи

берутся 10—20 к. с. мочи, а при слабой редукции 50—100 к. с., смѣшиваются съ углесвинцовой солью и окисью свинца до слабо-щелочной реакціи и выпариваются въ чашкѣ до суха. Остатокъ переносится въ колбочку и обливается эфиромъ. Затѣмъ колбочка переносится въ горячую водяную баню и держится въ ней около  $\frac{1}{2}$  часа при частомъ взбалтываніи. Эфиръ долженъ быть совершенно безводный и свободный отъ спирта. Затѣмъ эфиръ отфильтровывается отъ нерастворимаго остатка, выпаривается, или отгоняется. Сухой остатокъ растворяется въ водѣ и водный растворъ смѣшивается съ 5—10 каплями фенолгидрацина и 15—20 каплями уксусной кислоты и смѣсь нагревается на водяной банѣ около  $\frac{1}{2}$  часа. Послѣ нагреванія смѣсь охлаждается и если при этомъ получается осадокъ, то его изслѣдуютъ микроскопически для открытія кристалловъ фенолфруктозона.

Такимъ образомъ опредѣляютъ въ изслѣдуемой мочѣ  $d$  фруктозу <sup>1)</sup>.

Убѣдившись въ отсутствіи ея, переходятъ къ опредѣленію  $d$  глюкозы. Остатокъ, нерастворимый въ эфирѣ, нагревается на водяной банѣ до кипѣнія съ 95% спиртомъ, затѣмъ спиртъ отфильтровывается, нерастворимый остатокъ переносится на фильтръ и промывается нѣсколько разъ горячимъ спиртомъ. Затѣмъ спиртъ выпаривается, а сухой остатокъ выщелачивается возможно малымъ количествомъ воды. Водное извлечение смѣшивается съ избыткомъ фенолгидрацина и уксусной кислоты и нагревается на водяной банѣ  $1\frac{1}{2}$  часа при температурѣ 90—95° С.

Жидкость должна быть кислой реакціи. Потомъ смѣсь оставляется для охлаждения и образующійся при этомъ осадокъ подвергается микроскопическому изслѣдованію, а также опредѣляется температура плавленія его.

При изслѣдованіи 50 различныхъ сортовъ диабетической мочи этимъ способомъ мною были получены вполне удовлетворительные результаты.

Температура плавленія осадка была во всѣхъ случаяхъ 201—203° С.

<sup>1)</sup> Необходимо замѣтить, что  $d$  фруктоза встрѣчается въ мочѣ относительно не часто.

Этой модификаціи фенолгидрациновой пробы я отдаю предпочтеніе передъ другими пробами на основаніи слѣдующихъ данныхъ. 1) Удаляются изъ сферы взаимодѣйствія  $d$  фруктоза, молочный сахаръ, гликуроновая кислота и слѣдующія парныя ея соединенія: терпенгликуроновая, урохлораловая, уронитротолуоловая, параамидо-фенолгликуроновая, бутилхлораловая, триметиль- и диметиль-этилгликуроновая, фенолгликуроновая,  $\alpha$  камфогликуроновая,  $\beta$  камфогликуроновая,  $\beta$  нафтолгликуроновая, ментоль- и борнеоль-гликуроновая кислоты.

2) Въ осадкѣ почти не встрѣчаются постороннія вещества и температура плавленія осадка почти совпадаетъ съ температурой плавленія химически чистаго фенолглюкозона. 3) Возможность опредѣленія минимальныхъ количествъ винограднаго сахара и относительная быстрота опредѣленія.

## СРАВНИТЕЛЬ

качественного определения сахара

Проба Троммер'а	Проба Dudley	Проба бродильная	Поляриметры	
			Вильдъ	Лоранъ
Моча № 1, уд. в. 1,028. Красный осадокъ.	Сѣрый осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+1°44'	+1°50'
Моча № 2, уд. в. 1,022. Желтое окрашивание и грязно-желтый осадокъ.	Тем.-сѣр. осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+55'	+57'
Моча № 3, уд. в. 1,021. Желтый осадокъ.	Черный осад.	Нѣтъ.	0	0
Моча № 4, уд. в. 1,030. Красный осадокъ.	Тем.-сѣр. осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+2°12'	+2°10'
Моча № 5, уд. в. 1,024. Зеленов.-желт. осадокъ.	Сѣрый осад.	Нѣтъ.	+46'	+48'
Моча № 6, уд. в. 1,019. Желтое окрашивание.	Черный осад.	Нѣтъ.	0	0
Моча № 7, уд. в. 1,022. Темно-желтый осадокъ.	Безъ измѣн.	Нѣтъ.	+22'	+22'
Моча № 8, уд. в. 1,019. Красный осадокъ.	Сѣрый осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	-52'	-53'
Моча № 9, уд. в. 1,031. Красный осадокъ.	Тем.-сѣр. осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+2°58'	+2°58'
Моча № 10, уд. в. 1,021. Желтоватый осадокъ.	Сѣроват. осад.	Нѣтъ.	0	0
Моча № 11, уд. в. 1,028. Красный осадокъ.	Сѣрый осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+1°58'	+1°58'
Моча № 12, уд. в. 1,018. Нѣтъ.	Черный осад.	Нѣтъ.	-12'	-12'
Моча № 13, уд. в. 1,023. Красный осадокъ.	Сѣрый осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	+42'	+42'
Моча № 14, уд. в. 1,022. Желто-красный осадокъ.	Тем.-сѣр. осад.	CO <sub>2</sub> выдѣлил.	-49'	-49'
Моча № 15, уд. в. 1,021. Нѣтъ.	Нѣтъ.	Нѣтъ.	0	0

## НАЯ ТАБЛИЦА

въ мочѣ различными способами.

Проба Seegen'a	Проба Moritz'a	Проба W. Müller'a	Проба Molisch. Luther'a	Моя модификація
Красный осад.	Кристаллы съ темпер. плавл. 200°C.	Красный осад.	Окрашивание.	Крист. съ темп. плавл. 202°C.
Красный осад.	Осадокъ безъ кристалловъ.	Красн.-желтый осадокъ.	Окрашивание.	Нѣтъ осадка.
Безъ измѣненія.	Осадокъ безъ кристалловъ.	Безъ измѣнен.	Окрашивание.	Нѣтъ осадка.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 200°C.	Красный осад.	Окрашивание.	Крист. съ темп. плавл. 201°C.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 189°C.	Желтый осад.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Желт. окрашив.	Нѣтъ.	Желт. окрашив.	Нѣтъ.	Нѣтъ.
Желтый осад.	Нѣтъ.	Желтый осад.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 201°C.	Красный осад.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 199°C.	Красный осад.	Окрашивание.	Крист. съ темп. плавл. 203°C.
Желтый осад.	Нѣтъ.	Желтоватый осадокъ.	Нѣтъ.	Нѣтъ.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 192°C.	Красный осад.	Окрашивание.	Крист. съ темп. плавл. 203°C.
Нѣтъ.	Малые игольч. крист. съ темп. плавл. 169°C.	Нѣтъ.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Красный осад.	Нѣтъ.	Красный осад.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Красный осад.	Крист. съ темп. плавл. 198°C.	Желт.-красный осадокъ.	Окрашивание.	Нѣтъ.
Нѣтъ.	Нѣтъ.	Нѣтъ.	Окрашивание.	Нѣтъ.



## СРАВНИТЕЛЬ качественнаго опредѣленія сахара

Проба Trommer'a	Проба Nylan-der'a	Проба бродильн.	Поляриметры		Проба Jaksch-Frank
			Вильдъ	Лоранъ	
Моча № 1. Грязно-желтый осадокъ.	Сѣроватый осадокъ.	До брожен. 1,022. Послѣ брож. 1,0212.	+12'	+11'	Осадокъ кристал. послѣ стоянія 6 час. съ темпер. плавлен. 185°C.
Моча № 2. Красный осадокъ.	Темно - сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,020. Послѣ брож. 1,0196.	-10'	-10'	Осадокъ послѣ стоянія 4 час., содержащій мелкіе кристал. съ неясными очертан. съ темпер. плавл. 182°C.
Моча № 3. Желтый осадокъ.	Сѣроватый осадокъ.	До брожен. 1,026. Послѣ брож. 1,025.	+18'	+18'	Осадокъ не содержащ. кристал.
Моча № 4. Желтоватое окрашивание и послѣ 2-хъ часов. стоянія жидкость помутнѣла.	Темно - сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,021. Послѣ брож. 1,021.	+17'	+16'	Осадокъ послѣ 4 час., въ которомъ нельзя найти кристалловъ фенилглюкозазона.
Моча № 5. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,024. Послѣ брож. 1,022.	-22'	-24'	Осадокъ съ температур. плавлен. 201°C.
Моча № 6. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,026. Послѣ брож. 1,026.	0	0	Осадокъ послѣ стоянія 6 час.
Моча № 7. Желто - красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,025. Послѣ брож. 1,025.	+25'	+25'	Въ осадкѣ нѣтъ фенилглюкозазона.
Моча № 8. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,028. Послѣ брож. 1,028.	0	0	Нѣтъ.
Моча № 9. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,029. Послѣ брож. 1,027.	+12'	+12'	Нѣтъ кристалловъ.
Моча № 10. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	До брожен. 1,029. Послѣ брож. 1,029.	+24'	+24'	Нѣтъ.

## НАЯ ТАБЛИЦА въ мочѣ различными пробами.

Моя модификація	Проба Rubner'a	Проба Hoppe-Seyler'a	Проба Agostini
Осадокъ черезъ 4 часа съ температурой плавленія 202°C.	Желтовато-розовый осадокъ.		
Осадокъ, не содержащій кристалловъ.	Желтовато-розовый осадокъ.		
Осадокъ, не содержащій кристалловъ.	Розовый осадокъ.	Синее окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Кристаллы въ видѣ длинныхъ иглъ съ температурой плавленія 203°C.	Сѣровато-желтый осадокъ.		
Въ осадкѣ нѣтъ фенилглюкозазона.	Розовый осадокъ.	Синее окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Въ осадкѣ нѣтъ фенилглюкозазона.	Желтовато-розовый осадокъ.	Сине-зеленое окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Въ осадкѣ нѣтъ фенилглюкозазона.	Бѣлый осадокъ.	Синее окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Нѣтъ.	Ясно-бѣлый осадокъ.	Синее окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Кристаллы съ темпер. плавленія 201°C.	Желто-розовый осадокъ.	Синее окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.
Нѣтъ.	Желто-розовый осадокъ.	Синевато-зеленое окрашивание.	Фиолетовое окрашивание.

## СРАВНИТЕЛЬ качественнаго опредѣленiя сахара

Проба Trommer'a	Проба Brücke	Проба Penzoldt'a
Моча № 1, уд. вѣсъ 1,027. Желто-красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Вишнево-красное окрашиванiе.
Моча № 2, уд. вѣсъ 1,028. Желтый осадокъ.	Желто-сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 3, уд. вѣсъ 1,025. Желтый осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 4, уд. вѣсъ 1,022. Желтый осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 5, уд. вѣсъ 1,023. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 6, уд. вѣсъ 1,031. Красный осадокъ.	Темно-сѣрый осадокъ.	Темно-красное окрашиванiе.
Моча № 7, уд. вѣсъ 1,029. Красный осадокъ.	Темно-сѣрый осадокъ.	Тоже.
Моча № 8, уд. вѣсъ 1,017. Красновато-желтый осадокъ.	Безъ измѣненiя.	Слабое окрашиванiе.
Моча № 9, уд. вѣсъ 1,028. Красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 10, уд. вѣсъ 1,030. Красный осадокъ.	Темно-сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 11, уд. вѣсъ 1,019. Желто-красный осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Слабое окрашиванiе.
Моча № 12, уд. вѣсъ 1,018. Желто-красный осадокъ.	Безъ измѣненiя.	Тоже.
Моча № 13, уд. вѣсъ 1,032. Красный осадокъ.	Темно-сѣрый осадокъ.	Сильное окрашиванiе.
Моча № 14, уд. вѣсъ 1,019. Красновато-желтый осадокъ.	Сѣрый осадокъ.	Окрашиванiе.
Моча № 15, уд. вѣсъ 1,019. Безъ измѣненiя.	Черный осадокъ.	Нѣтъ.

## НАЯ ТАБЛИЦА въ мочѣ различными пробами.

Поляриметры		Проба Jaksch-Grosso	Моя модификацiя	Проба Crismer'a
Вильдъ	Лоранъ			
+2°25'	+2°25'	Кристал. осадк. съ темпер. плавл. 189°C.	Кристалл. осадокъ темпер. плавленiя 203°C.	Обездвѣчиванiе.
0	0	Осадокъ, не содерж. кристалловъ.	Нѣтъ осадка.	Обездвѣчиванiе.
+55'	+54'	Осадокъ съ крист. темпер. плавленiя 201°C.	Кристалл. осадокъ темпер. плавленiя 203°C.	Обездвѣчиванiе.
-40'	-40'	Осадокъ съ крист. темпер. плавл. 201°C.	Нѣтъ.	Обездвѣчиванiе.
+48'	+48'	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Обездвѣчиванiе.
+3°5'	+3°5'	Кристаллы темпер. плавл. 199°C.	Кристаллы темпер. плавл. 202°C.	Обездвѣчиванiе.
+2°39'	+2°38'	Кристаллы темпер. плавл. 198°C.	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Обездвѣчиванiе.
+17'	+17'	Кристаллы темпер. плавл. 153°C.	Нѣтъ.	Неполное обез- двѣчиванiе.
+1°32'	+1°32'	Кристаллы темпер. плавл. 199°C.	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Обездвѣчиванiе.
+2°	+2°	Кристаллы темпер. плавл. 200°C.	Кристаллы темпер. плавл. 200°C.	Обездвѣчиванiе.
+55'	+55'	Кристаллы темпер. плавл. 199°C.	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Обездвѣчиванiе.
0	0	0	0	Безъ измѣненiя.
+3°40'	+3°39'	Кристаллы темпер. плавл. 201°C.	Кристаллы темпер. плавл. 203°C.	Обездвѣчиванiе.
+1°3'	+1°3' 1)	Кристаллы темпер. плавл. 162°C.	Нѣтъ.	Обездвѣчиванiе.
0	0	0	0	Безъ измѣненiя.

1) Броженiе ничего не дало.

НАИМЕНОВАНИЕ

ВЪ МОМЕНТЫ РАЗЛИЧНЫМЪ ПРОБЪМЪМЪ

№	Видъ вещества	Имя автора	Методъ	Результатъ
1	Сахароза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
2	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
3	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
4	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
5	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
6	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
7	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
8	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
9	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
10	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
11	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
12	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
13	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
14	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
15	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
16	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
17	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
18	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
19	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
20	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
21	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
22	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
23	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
24	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
25	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
26	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
27	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
28	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
29	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
30	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
31	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
32	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
33	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
34	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
35	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
36	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
37	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
38	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
39	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
40	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
41	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
42	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
43	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
44	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
45	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
46	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
47	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
48	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
49	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25
50	Глюкоза	Берцеллиусъ	Окисленіе въ водн. р-рѣ	0,25

Въ 1849 году Фелингъ и Шварцъ независимо другъ отъ друга опубликовали способъ количественнаго опредѣленія винограднаго сахара, основанный на этомъ принципѣ.

**Химическіе методы количественнаго опредѣленія сахара въ мочѣ.**

**I Группа.**

**A) Методы, основанные на редукціи.**

**Способъ Fehling'a.**

Еще Bareswill предлагалъ щелочной растворъ окиси мѣди, какъ реактивъ, для количественнаго опредѣленія d глюкозы.

Въ 1849 году Фелингъ и Шварцъ<sup>199)</sup> независимо другъ отъ друга опубликовали способъ количественнаго опредѣленія винограднаго сахара, основанный на этомъ принципѣ.

Шварцъ предложилъ этотъ способъ для опредѣленія амилона. Амилонъ предварительно превращается въ виноградный сахаръ.

По Фелингу, какъ амилонъ, такъ и d глюкоза могутъ быть опредѣлены количественно щелочнымъ растворомъ окиси мѣди и въ животныхъ жидкостяхъ (мочѣ). Присутствіе пепсина, дубильнаго вещества и слизи нисколько не мѣшаетъ точности опредѣленія. По Фелингу сначала приготавливаются два раствора.

- 1) 40 грм. сѣрномѣдной соли растворяются въ 160 к. с. воды.
- 2) Виннокалиева соль растворяется въ небольшомъ количествѣ воды и растворъ разводится 600—700 к. с. натроннаго щелока уд. в. 1,12. Затѣмъ оба раствора смѣшиваются вмѣстѣ и смѣсь разводится водой до 1154,4 к. с. при 15°/C. На основаніи многочисленныхъ опытовъ Фелингъ установилъ, что 1 экв. d глюкозы редуцируетъ 10 экв. окиси мѣди. 1000 к. с. этого раствора содержать 34,650 мѣднаго купороса и требуютъ для редукціи 5 грм. винограднаго сахара. Самое изслѣдованіе производится слѣдующимъ образомъ. Изслѣдуемую жидкость устанавливаютъ такъ, чтобы она содержала не болѣе одного процента винограднаго сахара. 10 к. с. щелочнаго раствора окиси мѣди разводятся водой

до 50 к. с. Къ кипящему мѣдному раствору приливается сахаръ содержащая жидкость, пока вся окись мѣди возстановится. Конѣцъ реакціи узнается или  $K_4FeCu_6$ , или  $H_2S$ . Для удаленія постороннихъ, редуцирующихъ, веществъ можно пользоваться растворомъ основной уксусносвинцовой соли.

Въ 1858 г. *Фелингъ*<sup>200)</sup> совѣтовалъ вмѣсто виннокалиевой соли употреблять двойную винную соль натрія и калия, такъ какъ послѣдняя легче получается въ чистомъ видѣ.

Этотъ способъ послѣ подвергался очень многимъ измѣненіямъ, какъ въ отношеніи приготовления самого раствора, такъ и въ отношеніи условій титрованія.

Модификаціи способа приготовления жидкости Фелинга были предложены, главнымъ образомъ, для того, чтобы сдѣлать ее болѣе прочной.

Условія же титрованія были, главнымъ образомъ, измѣнены съ той цѣлью, чтобы легче наблюдать конѣцъ реакціи, или же самое опредѣленіе сдѣлать болѣе точнымъ.

Нѣкоторые авторы, придерживаясь въ общемъ при приготовленіи раствора предписанія Фелинга, отчасти измѣнили вѣсовыя отношенія составныхъ частей этой жидкости.

Эти измѣненія, главнымъ образомъ, относятся къ вѣсовымъ количествамъ щелочи и сегнетовой соли.

Какъ извѣстно, для полученія щелочнаго раствора виннокаменной мѣдной соли по теоріи требуются на 1 частицу  $SO_4 Cu + 5 H_2O$  (249) 2 частицы  $C_4H_4 O_6 KNa + 4 H_2O$  (564) и 4 частицы  $NaOH$  (160) или  $KOH$  (224). На сто вѣсовыхъ единицъ сѣрномѣдной соли требуются 226,5 сегнетовой соли и 64,26 ѣдкаго натра, или 89,964 ѣдкаго кали. Но сегнетова соль и щелочь, обыкновенно, берутся въ небольшомъ избыткѣ.

Я укажу только на болѣе важныя измѣненія способа приготовления жидкости Фелинга и метода титрованія.

*Märcker*<sup>201)</sup> предложилъ сохранять отдѣльно водный растворъ мѣднаго купороса и щелочной растворъ сегнетовой соли.

*Schmiedeberg*<sup>202)</sup> совѣтовалъ смѣшивать растворы 34,64 мѣднаго купороса въ 200 к. с. воды и 16 грам. маннита въ 100 к. с. воды и 480 к. с. натроннаго щелока уд. в. 1,145 ( $62,4 NaOH$ ) и смѣсь разводить до литра.

*Kletzinsky* и *Löwe*<sup>203)</sup> предложили брать глицеринъ вмѣсто сегнетовой соли.

Литръ раствора долженъ содержать 15—16 грам. густаго глицерина.

По *Criswell*<sup>ю</sup><sup>204)</sup> нужно растворить 35 грам. мѣднаго купороса въ 100 к. с. воды, добавить 200 грам. глицерина и растворъ 80 грам. ѣдкаго натра въ 400 к. с. воды. Смѣсь кипятить 15 минутъ (чтобы узнать, содержитъ ли глицеринъ редуцирующія вещества) и разводить до литра.

*Strohl*<sup>205)</sup> рекомендовалъ для этой цѣли растворъ *Nager*'а. 34,65 мѣднаго купороса растворяются въ 200 к. с. воды, смѣшиваются съ растворомъ 150 грам. виннокалиевой соли въ 500 к. с. натроннаго щелока уд. в. 1,14, къ смѣси добавляются 100 грм. глицерина и разводятъ водой до литра.

По *Soxhlet*<sup>у</sup><sup>206)</sup> изъ навѣски мѣднаго купороса въ 34,639 готовятъ 500 к. с. воднаго раствора.

173 грам. сегнетовой соли растворяютъ въ 400 к. с. воды и добавляют 100 к. с. раствора ѣдкаго натра, содержащаго въ литрѣ 500 грам. гидрата натра.

Такой же растворъ получается, если 173 грам. сегнетовой соли растворить въ 400 к. с. воды, добавить 50 грам. гидрата натра и по охлажденіи развести водою.

*Soxhlet* послѣ весьма тщательныхъ работъ надъ отношеніемъ жидкости Фелинга къ раствору винограднаго сахара установилъ слѣдующія положенія, при соблюденіи которыхъ получаютъ самыя точныя опредѣленія.

1) 1 экв. *d* глюкозы возстановляетъ 10 экв. окиси мѣди только въ томъ случаѣ, если растворъ Фелинга разведенъ въ 5 разъ и при употребленіи отъ  $\frac{1}{2}$  до 1% сахарнаго раствора.

При употребленіи однопроцентнаго сахарнаго раствора *Soxhlet* нашель вмѣсто отношенія 1:10 отношеніе 1:10,11. Такимъ образомъ 10 к. с. жидкости Фелинга отвѣчаютъ не 0,05, а только 0,0495 винограднаго сахара.

2) Если измѣнить концентрацію растворовъ, то измѣняется и возстановляющее дѣйствіе сахарнаго раствора; при употребленіи не разведенной жидкости Фелинга и 1% сахарнаго раствора *Soxhlet* нашель отношеніе 1:10,52 экв.

3) При дѣйствиі сахарнаго раствора на мѣдный растворъ имѣетъ также вліяніе и количество послѣдняго. Первые порціи сахарнаго раствора, приливаемого къ мѣдному раствору, встрѣчая большія количества послѣдняго, восстанавливаютъ больше мѣди, чѣмъ послѣдующія. Такимъ образомъ восстанавливающее дѣйствіе сахарнаго раствора постепенно убываетъ и не представляетъ постоянной величины.

4) При дѣйствиі 1% сахарнаго раствора на не разбавленную жидкость Фелинга, 50 к. с. послѣдней отвѣчаютъ 0,2375 д глюкозы.

По Soxhlet'у чувствительность жидкости Фелинга равняется  $\pm 0,2\%$ , но только при слѣдующихъ условіяхъ.

1) Когда щелочной растворъ окиси мѣди былъ разведенъ въ пять разъ.

2) Когда процентное содержаніе сахара въ растворѣ колеблется между 0,5%—1% и

3) Когда сахарный растворъ былъ прилитъ къ кипящей жидкости Фелинга въ одинъ разъ.

*Huppert* и *Thomas*<sup>207</sup>) рекомендуютъ сохранять отдѣльно растворы мѣднаго купороса, сегнетовой соли и щелочи.

а) Растворъ мѣднаго купороса готовится такъ, чтобы литръ жидкости содержалъ 103,92 сѣрномѣдной соли.

б) Растворъ сегнетовой соли долженъ содержать въ литрѣ 280 грам. соли.

в) Литръ раствора ѣдкаго натра долженъ содержать 120 грам. NaOH (можно пользоваться растворомъ NaOH уд. в. 1,137).

Растворъ долженъ быть совершенно прозрачнымъ и, если необходимо, фильтруется черезъ азбестъ, или освѣтляется отстаиваніемъ.

Чтобы получить Фелингову жидкость, они совѣтуютъ смѣшивать равные объемы этихъ растворовъ. Въ особенности аккуратно слѣдуетъ отмѣривать растворъ мѣднаго купороса. Раствора же щелочи можно добавлять къ общей смѣси нѣсколько меньшій объемъ, но недостающее количество весьма аккуратно нужно разводить водой. Напр., если раствора мѣднаго купороса было взято 30 к. с., то всей смѣси должно быть 90 к. с. Для этого къ мѣдному раствору аккуратно приливаются 30 к. с. раствора сегнетовой соли, но щелочи можно взять нѣсколько менѣе 30 к. с. и потомъ, приливая осторожно воду, довести до 90 к. с.

Soxhlet, а также и *Huppert* и *Thomas* сѣрномѣдную соль для жидкости Фелинга рекомендуютъ приготовить слѣдующимъ образомъ. Приготавливается горячій насыщенный растворъ химически чистаго продажнаго мѣднаго купороса и при охлажденіи жидкость перемѣшивается.

При такихъ условіяхъ выдѣляется кристаллическая мука, которая отжимается между пропускной бумагой и оставляется тонкимъ слоемъ на 24 часа въ сухомъ мѣстѣ. Приготовленная такъ сѣрномѣдная соль имѣетъ составъ  $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Титръ жидкости Фелинга, обыкновенно, устанавливается и проверяется растворомъ химически чистаго винограднаго сахара.

*C. Arnold*<sup>208</sup>) предложилъ проверять титръ жидкости Фелинга по способу *Volhard*'а, —титрованіемъ мѣднаго раствора роданистымъ аммоніемъ.

10 или 20 к. с. жидкости Фелинга вливаютъ въ колбу вмѣстимостью около 100—200 к. с. и затѣмъ приливаютъ по каплямъ крѣпкую сѣрную кислоту, чтобы жидкость получила зелено-синій цвѣтъ. Затѣмъ смѣсь нагреваютъ. Лишь только началось кипѣніе, колбу снимаютъ, приливаютъ немного сѣрной кислоты и титруютъ роданистымъ аммоніемъ, приготовленнымъ по *Volhard*'у.

Что касается методовъ титрованія, рекомендуемыхъ для жидкости, приготовленной по Фелингу и другимъ авторамъ, то болѣе правильнымъ должно считать способъ, основанный на данныхъ *Soxhlet*'а. Сначала слѣдуетъ опредѣлить приблизительно процентное количество сахара, а затѣмъ уже производить точное опредѣленіе, при чемъ изслѣдуемая моча должна быть прилита къ кипящей жидкости Фелинга сразу, а не постепенно.

Методы, при которыхъ рекомендуется постепенное приливаніе изслѣдуемой мочи къ кипящей жидкости Фелинга, нельзя считать вполне удовлетворительными.

На основаніи положеній, выработанныхъ *Soxhlet*'омъ, оказывается, что при постепенномъ приливаніи сахарнаго раствора измѣняется точность и чувствительность жидкости Фелинга.

Поэтому я опишу подробно только одинъ способъ титрованія, рекомендуемый для мочи *Huppert*'омъ и *Thomas*'омъ, а также *Loebisch*'омъ<sup>209</sup>) въ ихъ сочиненіяхъ, потому что онъ вполне согласуется съ вышеупомянутыми положеніями *Soxhlet*'а.

Предварительнымъ изслѣдованіемъ опредѣляется, какъ нужно развести мочу, чтобы процентное содержаніе въ ней сахара колебалось отъ 0,5%—1% и чтобы для возстановленія 10 к. с. жидкости Фелинга было израсходовано 5—10 к. с. разведенной мочи.

а) Отмѣриваютъ 5 к. с. жидкости Фелинга въ колбочку, добавляютъ 1 к. с. разведенной мочи, затѣмъ небольшое количество прозрачнаго раствора щелочи и столько воды, чтобы объемъ всей смѣси равнялся 25 к. с. Потомъ смѣсь нагреваютъ до кипѣнія. Если жидкость остается синей, то добавляютъ еще 1 к. с. мочи и снова нагреваютъ. Такъ поступаютъ до тѣхъ поръ, пока получатся двѣ пробы, различающіяся между собой на 1 к. с., изъ которыхъ одна еще будетъ окрашена въ синій цвѣтъ, а другая безцвѣтна. Этимъ способомъ приблизительно опредѣляютъ количество сахара въ изслѣдуемой мочѣ, согласно съ этимъ опредѣленіемъ разводятъ мочу и приступаютъ къ точному опредѣленію.

б) Отмѣриваютъ въ колбочку 10 к. с. жидкости Фелинга, смѣшиваютъ съ отмѣреннымъ количествомъ разведенной мочи. Затѣмъ къ смѣси приливаютъ небольшое количество прозрачнаго раствора щелочи и столько воды, чтобы всей жидкости было 50 к. с. Вся смѣсь должна занимать не менѣе половины объема колбочки. Потомъ жидкость нагреваютъ до полного кипѣнія. Кипяченіе не должно производиться долго, потому что часть закиси мѣди, остающаяся въ растворѣ, въ присутствіи амміака (образующагося при этой реакціи) кислородомъ воздуха окисляется въ окись. Тогда жидкость дѣлается болѣе синей, чѣмъ первоначально взятая. Такъ продѣлываютъ до тѣхъ поръ, пока получатся двѣ пробы, различающіяся на 0,1 к. с., изъ которыхъ одна будетъ безцвѣтна, а другая окрашена. Чтобы опредѣлить окраску жидкости, колбочку послѣ выдѣленія закиси мѣди ставятъ на бѣлую бумагу, или помѣщаютъ ее противъ бѣлой стѣны. При искусственномъ освѣщеніи опредѣленіе окраски не производится. Всякое изслѣдованіе должно быть произведено со свѣжей мочей. При вычисленіи количества сахара необходимо имѣть въ виду, что каждый кубическій сантиметръ жидкости Фелинга раскисляется 5 мгм. винограднаго сахара, а 10 к. с. этой жидкости раскисляются 0,05 винограднаго сахара.

Объемъ не разведенной мочи узнается такимъ образомъ, что объемъ разбавленной мочи дѣлится на число, показывающее, во

сколько разъ была разведена моча. Напр., 7,2 к. с. разведенной мочи были затрачены для редукиціи 10 к. с. жидкости Фелинга, и моча была разведена въ 8 разъ, то  $\frac{7,2}{8} = 0,9$  к. с. не разведенной мочи содержатъ 0,05 д глюкозы, а 100 к. с. = 4,44 грам.

Для наблюденія конца реакціи было предложено кромѣ вышеупомянутыхъ еще нѣсколько способовъ. Отфильтровывается часть жидкости, смѣшивается съ небольшимъ количествомъ сахарнаго раствора и нагревается.

При самыхъ ничтожныхъ слѣдахъ неразложившейся мѣдной соли образуется желтовато-красный осадокъ.

Быстро отфильтрованная проба не должна быть буроватаго цвѣта и не должна измѣняться, какъ отъ приливанія мѣднаго раствора, такъ и сахарнаго раствора.

Одна часть профильтрованной жидкости, подкисленная соляной кислотой, не должна измѣняться отъ сѣроводорода, а другая часть также профильтрованной жидкости, подкисленная уксусной кислотой, не должна измѣняться отъ добавленія раствора желтой кровяной соли.

Такъ какъ въ окрашенныхъ жидкостяхъ опредѣленіе мѣди желтой кровяной солью сопряжено съ затрудненіями, а сѣроводородъ даетъ еще менѣе точные результаты, то *Soxhlet*<sup>210)</sup> предложилъ въ этихъ случаяхъ опредѣлять слѣдующимъ образомъ конецъ реакціи. Часть профильтрованной жидкости, смѣшанная съ нѣсколькими каплями сахарнаго раствора, кипятится одну минуту, а затѣмъ жидкость охлаждается 3—4 минуты. Если потомъ слить жидкость изъ стакана и дно его вытереть пропускной бумагой, наведенной на стеклянную палочку, то въ присутствіи (въ фильтратѣ) мѣди, бумага окрашивается въ красный цвѣтъ приставшей закисью мѣди.

*Bredow*<sup>211)</sup> рекомендуетъ такой способъ. Одну каплю раствора откапываютъ стеклянной палочкой на пропускную бумагу, при этомъ закись остается въ центрѣ, а въ окружности получается влажная полоса, содержащая окись. Если потомъ откопать рядомъ одну каплю раствора желтой кровяной соли, подкисленного уксусной кислотой, то въ присутствіи мѣди въ растворѣ получается красная полоса.

Для осаждения закиси мѣди были предложены различные соединения.

По *Mulder*'у <sup>212)</sup> целесообразно добавлять одну каплю крѣпкого раствора уксуснокальціевой соли, а по *Munk*'у <sup>213)</sup>—раствора хлористаго кальція и тогда вскипятить еще одинъ разъ. Образующаяся при этомъ нерастворимая, студенистая виннокальціева соль увлекаетъ въ осадокъ и закись мѣди, вслѣдствіе чего жидкость дѣлается болѣе подходящей для наблюдений.

*F. Meyer* предложилъ прибавлять растворъ хлористаго цинка, при чемъ образуется гидратъ окиси цинка, осаждающій взвѣшенную закись мѣди <sup>214)</sup>.

*Causse* <sup>215)</sup> совѣтовалъ добавлять растворъ желтой кровяной соли. Желтая кровяная соль растворяетъ закись мѣди, вслѣдствіе чего жидкость становится безцвѣтной.

*Salkowsky* <sup>216)</sup>, имѣя въ виду трудность точнаго опредѣленія конца реакціи, предложилъ взвѣшивать закись мѣди и вѣсъ ея пересчитывать на виноградный сахаръ по формулѣ  $P. \frac{18}{35,7}$ , или же, сначала перевести закись мѣди въ сѣрнистую, а потомъ пересчитать на сахаръ по формулѣ  $P. \frac{18}{39,7}$ .

*Ravy* <sup>217)</sup> на этомъ же основаніи измѣнилъ даже составъ жидкости. По *Ravy* отвѣшиваются 4,158 сѣрномѣдной соли, 20,4 сегнетовой соли, 20,4 ѣдкаго кали и растворяются въ нашатырномъ спиртѣ уд. в. 0,880 и растворъ разводятъ водой до литра.

10 к. с. раствора соответствуютъ 5 mgm. сахара.

Присутствіе амміака въ этой жидкости измѣняетъ и условія титрованія.

Титрованіе *Ravy* производитъ безъ доступа воздуха. Колбочка, вмѣстимостью въ 80 к. с., должна быть закупорена пробкой съ двумя отверстиями. Въ одно отверстие вставляется конецъ бюретки, изъ котораго вытекаетъ жидкость, а въ другое отверстие U-образная трубка, наполненная кусками пемзы, пропитанной разведенной кислотой для поглощенія амміака.

Передъ титрованіемъ жидкость, въ два раза разведенная (10 к. ц.), нѣкоторое время кипятится для удаленія воздуха изъ колбочки, а потомъ изъ бюретки приливается въ 20—40 разъ разведенная моча до обезцвѣчиванія жидкости.

По *H. Kraß*ю <sup>218)</sup> для опредѣленія конца реакціи при титрованіи жидкостью Фелинга правильнѣе всего прибавлять къ подкисленному фильтрату мельчайшій порошокъ желѣзисто-синеродистаго кали. Самые ничтожные слѣды мѣди даютъ красный поясъ вокругъ порошка кровяной соли. Передъ фильтрованіемъ авторъ помещаетъ на фильтръ небольшое количество трепела, чѣмъ задерживаются даже самые малые слѣды тонко взвѣшенной закиси мѣди.

#### Способъ *Knapp*'а <sup>219)</sup>.

Этотъ способъ основывается на возстановленіи d глюкозой щелочнаго раствора цианистой ртути, при чемъ выдѣляется металлическая ртуть.

Литръ раствора *Knapp*'а содержитъ 10 грам. химически чистой, высушенной въ вакуумѣ, цианистой ртути и 100 к. с. натроннаго щелока уд. в. 1,145 (13,3 NaOH). 40 к. с. этого раствора соответствуютъ 0,1 винограднаго сахара.

Подлежащая изслѣдованію моча должна содержать отъ 0,5 до 1% винограднаго сахара.

Количество мочи, необходимое для полнаго возстановленія цианистой ртути изъ извѣстнаго объема раствора, должно быть прилито въ одинъ разъ.

Полное возстановленіе цианистой ртути происходитъ при нагрѣваніи.

Чтобы найти требуемое количество мочи, производятъ рядъ опытовъ, при коихъ разность въ употребленныхъ количествахъ мочи составляетъ не болѣе 0,1 к. с., но получаютъ фильтраты, изъ которыхъ одинъ еще содержитъ ртуть, а другой свободенъ отъ ртути.

Среднее изъ этихъ двухъ опредѣленій принимается за количество мочи, требуемое для разложенія опредѣленнаго объема раствора *Knapp*'а:

Для опредѣленія конца реакціи въ качествѣ индикаторовъ были предложены сѣрнистый аммоній (*Knapp*) <sup>220)</sup>, сѣроводородъ въ кислой средѣ (*Leinszen* <sup>221)</sup>, *Pillitz* <sup>222)</sup> и щелочной растворъ закиси олова (*Brumme*) <sup>223)</sup>.

При употребленіи закиси олова, по точнымъ изслѣдованіямъ *Soxhlet*'а <sup>224)</sup>, 100 к. с. раствора *Knapp*'а возстановляются 0,200—

0,202 безводнаго винограднаго сахара, или 1 к. с. этого раствора раскисляется 0,002 винограднаго сахара.

Проба со щелочнымъ растворомъ закиси олова производится слѣдующимъ образомъ: капля смѣси послѣ кипяченія въ продолженіи 1—2 минутъ, переносится стеклянной палочкой на бѣлую фарфоровую пластинку и къ ней при помощи пипетки прибавляется одна капля щелочнаго раствора закиси олова. Въ присутствіи ртути смѣсь окрашивается въ сѣро-стальной цвѣтъ.

По *Pillitz*'у<sup>225</sup>) для опредѣленія конца реакціи, каплю подкисленной смѣси на бумагу вносятъ въ струю сѣроводороднаго газа.

Если при такихъ условіяхъ реакція не получается, то въ фильтратъ, подкисленный уксусной кислотой, пропускаютъ сѣроводородъ.

*W. Müller* и *Hagen*<sup>226</sup>) отдають этому способу преимущество передъ способомъ *Fehling*'а, такъ какъ растворъ не портится и его легко приготовить.

Съ растворомъ *Knapp*'а, по мнѣнію ихъ, можно опредѣлить довольно точно 0,1% винограднаго сахара, тогда какъ съ растворомъ *Fehling*'а, вслѣдствіе трудности выдѣленія закиси мѣди, при 0,7% сахара получаются довольно не точные результаты.

*Hoppe Seyler*<sup>227</sup>) считаетъ способъ *Knapp*'а менѣе точнымъ, чѣмъ способъ *Fehling*'а; онъ не рекомендуетъ примѣнять его для мочи.

#### Способъ *Sachsse*'а<sup>228</sup>).

Этотъ способъ основанъ на томъ же принципѣ, какъ и способъ *Knapp*'а.

Растворяютъ 18 грам. чистой іодной ртути въ водѣ, въ которой растворены были 25 грам. іодистаго калия.

Къ раствору прибавляютъ отъ 10—80 грам. ѣдкаго кали и разводятъ до литра.

По *Soxhlet*'у<sup>229</sup>) для редукціи 100 к. с. раствора *Sachsse*'а (съ 80 грам. ѣдкаго кали на литръ) требуется 0,325 винограднаго сахара въ 0,5% растворѣ и 0,330 грам. въ 1% растворѣ.

Этотъ способъ даетъ такіе же результаты, какъ и способы *Knapp*'а и *Fehling*'а.

Индикаторомъ для опредѣленія конца реакціи служатъ или водный растворъ сѣрнистаго аммонія, или же щелочной растворъ закиси олова.

Самое опредѣленіе производится такъ же, какъ и съ растворомъ *Knapp*'а.

Если желаютъ приготовить такой растворъ, 1 к. с. котораго соотвѣтствовалъ бы 5 мгмам. сахара, то берутъ 27,5 іодной ртути, 38 грам. іодистаго калия, 15,15 ѣдкаго кали и растворяютъ въ водѣ, а затѣмъ растворъ разводятъ до литра.

#### Колориметрическій способъ *G. Johnson*'а<sup>230</sup>).

*Johnson* предложилъ пользоваться пикриновой кислотой для количественнаго опредѣленія сахара въ мочѣ.

Этотъ методъ основанъ на постоянствѣ извѣстнаго оттѣнка окрашиванія для опредѣленнаго содержанія сахара въ растворѣ. Это окрашиваніе, какъ мною было выше указано, образуется вслѣдствіе возстановленія пикриновой кислоты въ щелочномъ растворѣ въ пикраминную кислоту. Такъ какъ такое окрашиваніе долго не удерживается, то онъ предложилъ сравнивать его съ растворомъ уксусножелезной соли, или хлорнаго желѣза съ небольшимъ количествомъ уксусной кислоты въ особыхъ приборахъ—пикросахариметрахъ.

#### В) Методъ, основанный на окрашиваніи продуктовъ распада d глюкозы

##### *Udransky—Luther*'а.

Примѣненіе этого метода для количественнаго опредѣленія основано на томъ, что капля мочи, содержащая 0,05% (по *Udransky*) 0,03% (по *Luther*'у<sup>231</sup>), 0,02% (по *Posner*'у и *Einstein*'у<sup>232</sup>), даетъ фурфурольную реакцію.

Самое опредѣленіе производится такимъ образомъ, что моча, подлежащая изслѣдованію, предварительно разводится водой до тѣхъ поръ, пока 1 капля ея тотчасъ же съ  $\alpha$  нафтоломъ и сѣрной кислотой дастъ ясное фіолетовое окрашиваніе.

Затѣмъ берутъ одну каплю разведенной мочи, смѣшиваютъ съ каплей 10% раствора  $\alpha$  нафтола въ хлороформѣ и 1 к. с.



воды и потом приливают крѣпкую сѣрную кислоту (1 к. с.), занимающую нижній слой смѣси. Появленіе фіолетоваго кольца на мѣстѣ соприкосновенія этихъ жидкостей указываетъ на вышеупомянутое количество сахара въ каплѣ мочи.

Если число, показывающее, во сколько разъ была разведена моча, помножить на 0,05 или на 0,03, или же на 0,02, то произведение покажетъ на количество сахара въ 100 к. с. мочи.

Сѣрная кислота и  $\alpha$  нафтолъ должны быть химически чистыми. Сѣрная кислота должна быть абсолютно свободная отъ азотной кислоты.

Предъ опредѣленіемъ сахара въ мочѣ сначала производятъ контрольную пробу на чистоту реактивовъ.

Къ каплѣ раствора (10%)  $\alpha$  нафтола въ хлороформѣ приливаютъ 0,5 к. с. воды и 1 к. с. чистой сѣрной кислоты, при чемъ получается два слоя жидкости, на границѣ которыхъ получается свѣтло-желтое кольцо съ оранжевымъ оттѣнкомъ въ срединѣ. При взбалтываніи эта смѣсь окрашивается въ желтый цвѣтъ, безъ появленія другихъ оттѣнковъ.

### С) Методы, основанные на выдѣленіи сахара въ видѣ не растворимаго соединенія.

#### Способъ Will'я <sup>233</sup>).

Этотъ способъ основанъ на способности d глюкозы давать съ ѣдкимъ баритомъ соединеніе, не растворимое въ спиртѣ.

Приливаютъ къ изслѣдуемой жидкости достаточное количество баритовой воды, послѣ нѣкотораго времени фильтруютъ и фильтратъ смѣшиваютъ съ алкоголемъ.

Если смѣсь содержитъ 81—86% (объемныхъ) спирта, то осаждается основной сахаратъ барита, въ присутствіи же 68—70% (объемныхъ) выпадаетъ сахаратъ барита  $\text{BaO}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2$ . Осадокъ отфильтровываютъ, разлагаютъ децинормальной соляной кислотой и обратно титруютъ баритовой водой.

Если количество сахара желаютъ опредѣлить взвѣшиваніемъ, то баритовой сахаратъ растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, избытокъ сѣрной кислоты титруютъ баритовой водой, фильтруютъ, фильтратъ выпариваютъ въ платиновой чашкѣ и взвѣ-

шиваютъ. Остатокъ, содержащій сахаръ, сжигаютъ и золу вычитаютъ изъ вѣса сахара.

#### Способъ Laves'a.

### D) Методъ, основанный на выдѣленіи сахара въ видѣ нерастворимаго соединенія—Фенилглюкозона.

Е. Laves<sup>234</sup>) первый предложилъ реакцію съ фенилгидрациномъ для количественнаго опредѣленія винограднаго сахара.

По сравнительнымъ опытамъ его оказалось, что растворъ фенилгидрацина въ уксусной кислотѣ осаждаетъ большее количество сахара въ видѣ фенилглюкозона, чѣмъ смѣсь хлористаго фенилгидрацина съ уксусонатріевой солью. Для выдѣленія небольшихъ количествъ d глюкозы (0,1—0,2) Laves совѣтуетъ брать въ 20 разъ больше фенилгидрацина и въ 30 разъ больше уксусной кислоты.

Для осажденія большихъ количествъ сахара фенилгидрацина и уксусной кислоты требуется относительно меньше, чѣмъ 20 кратное и 30 кратное количества, но всегда въ большомъ избыткѣ. Самое изслѣдованіе онъ производилъ слѣдующимъ образомъ. Растворъ d глюкозы, смѣшанный съ фенилгидрациномъ и уксусной кислотой, нагрѣвалъ на водяной банѣ въ продолженіи 1½ часовъ и затѣмъ разводилъ водой до 100 к. с. Послѣ охлажденія до 20°/C. фенилглюкозонъ собиралъ на небольшой промытый, сухой и взвѣшенный фильтръ.

Жидкость и промывная вода отсасывались при помощи водянаго насоса. Для промыванія осадка онъ затрачивалъ 50 к. с. воды. Полученный вѣсъ фенилглюкозона на фильтрѣ складывается съ количествомъ, остающимся въ растворѣ, и перечисляется на сахаръ. Для введенія поправки на растворимость фенилглюкозона онъ сдѣлалъ нѣсколько опредѣленій и получилъ слѣдующія цифры:

100,0	кипящей $\text{H}_2\text{O}$	растворять	0,01	фенилглюкозона
100,0	"	$\text{H}_2\text{O}$ при 20°/C.	0,0042	
100,0	2% "	уксусн. кисл. 20°/C.	0,007	
100,0	3% "	" " "	0,0145	
100,0	4% "	" " "	0,022	
100,0	5% "	" " "	0,031	
100,0	10% спирта,	слабо подкисленнаго 20°/C.,	0,0075.	

По Laves'у этимъ реактивомъ можно пользоваться и при количественномъ опредѣленіи винограднаго сахара въ мочѣ. Если моча содержитъ менѣе 0,2% сахара, то такую мочу Laves совѣтуетъ осадить растворомъ уксусно-свинцовой соли и жидкость отфильтровать отъ осадка. Фильтратъ выпаривается до суха и въ остаткѣ опредѣляется количество винограднаго сахара.

Для опредѣленія конца реакціи отдѣляютъ 50 к. с. перваго фильтрата и смѣшиваютъ съ 1 каплей фенилгидрацина и 1 каплей уксусной кислоты. Смѣсь нагреваютъ въ продолженіи 1/2 часа и затѣмъ охлаждаютъ.

Если вся d глюкоза была выдѣлена въ видѣ фенилглюкозозона, то жидкость послѣ охлажденія остается прозрачною.

Сравнивая этотъ способъ съ методами Фелинга, Кнаппа и поляриметрическимъ, Laves считаетъ его одинаково точнымъ. Если подлежить изслѣдованію моча съ незначительнымъ содержаніемъ сахара, то фенилгидрацинъ даетъ болѣе вѣрные результаты, чѣмъ жидкость Фелинга. Перекристаллизацией изъ спирта, по Laves'у, можно удалить всѣ постороннія вещества, выдѣленные фенилгидрациномъ изъ мочи.

#### Мое видоизмѣненіе фенилгидрациновой пробы.

Способъ Laves'a, какъ оказалось по моимъ наблюденіямъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ при количественномъ опредѣленіи сахара въ мочѣ, показываетъ менѣе точные результаты, чѣмъ жидкости Фелинга, Кнаппа, а также бродильный и поляриметрическій методы.

Неточность, какъ мною уже выше было указано, главнымъ образомъ зависитъ отъ присутствія въ различныхъ образцахъ мочи гликуроновой кислоты, ея парныхъ соединеній, d фруктозы и иногда лактосахарозы. При своихъ сравнительныхъ изслѣдованіяхъ, какъ съ растворами чистаго винограднаго сахара, въ смѣси съ плодовымъ, гликуроновой кислотой, такъ и съ мочей диабетической, или же нормальной, но въ которой были растворены d глюкоза, d фруктоза и гликуроновая кислота, я пришелъ къ тому заключенію, что съ фенилгидрациномъ болѣе точные результаты получаются при слѣдующихъ условіяхъ.

Прежде всего необходимо доказать отсутствіе въ изслѣдуемой мочѣ плодоваго сахара.

Съ этой цѣлью 50 к. с. мочи выпаривается до суха. Сухой остатокъ аккуратно переносится въ колбочку и нѣкоторое время (около 1/2 часа) обрабатывается горячимъ эфиромъ. Затѣмъ эфиръ отфильтровывается и выпаривается. Остатокъ растворяется въ 10—15 к. с. воды. Растворъ смѣшивается съ 15—20 каплями уксусной кислоты и 5—10 каплями фенилгидрацина и нагревается на водяной банѣ около 1/2 часа, а затѣмъ охлаждается. Если послѣ охлажденія получается осадокъ, то необходимо изслѣдовать его микроскопически. Когда при микроскопическомъ изслѣдованіи осадка убѣждаются въ отсутствіи фенилфруктозозона, то приступаютъ къ количественному опредѣленію d глюкозы. Сначала слѣдуетъ приблизительно опредѣлить количество d глюкозы въ изслѣдуемой мочѣ. Для этого можно пользоваться или жидкостью Фелинга, или же способомъ Jaschtrovitz'a.

Послѣ предварительнаго опредѣленія отдѣляется такое количество мочи, въ которомъ содержаніе сахара колеблется между 0,1—0,3. Моча смѣшивается съ углесвинцовой солью и окисью свинца до слабо щелочной реакціи въ чашкѣ, предварительно взвѣшенной, и выпаривается до суха. Чашка съ сухимъ остаткомъ снова взвѣшивается. Всѣ сухаго остатка принимается за чистую d глюкозу и обрабатывается соответствующимъ количествомъ 95% кипящаго виннаго спирта. Спиртъ отфильтровывается въ колбочку, остатокъ аккуратно смывается на фильтру и промывается горячимъ 95% спиртомъ до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель фильтрата, послѣ испаренія на часовомъ стеклышкѣ, не будутъ болѣе давать плотнаго остатка. Затѣмъ спиртный растворъ въ той же колбочкѣ выпаривается до суха. Сухой остатокъ растворяется въ водѣ и смѣшивается съ соответствующимъ количествомъ фенилгидрацина и уксусной кислоты. Для растворенія остатка удобнѣе всего брать отъ 10 до 15 к. с. воды. Смѣсь нагревается на водяной банѣ въ продолженіи 1 1/2 часовъ при температурѣ 90—95°C. Затѣмъ разводится перегнанной водой до 100 к. с. и вновь нагревается на водяной банѣ, чтобы весь фенилглюкозозонъ собрался на днѣ сосуда. Послѣ нагреванія смѣсь охлаждается до 20°C. Потомъ осадокъ собирается на промѣтомъ, высушенномъ при 110°C. и взвѣшенномъ фильтрѣ и промывается перегнанной водой при температурѣ 20°C. до тѣхъ поръ, пока промывная вода не будетъ редуцировать жидкости

Фелинга. Для промывания осадка, обыкновенно, требуется воды отъ 50 до 100 к. с. Промытый осадокъ на фильтрѣ высушивается при  $110^{\circ}$  и до постоянного вѣса взвѣшивается. Къ вѣсу фенилглюкозона на фильтрѣ приписывается количество, остающееся въ растворѣ, и фенилглюкозона пересчитывается на виноградный сахаръ по формулѣ:

$$\frac{180}{358} \cdot p$$

(p обозначаетъ вѣсъ полученнаго фенилглюкозона).

Конецъ реакціи опредѣляется такъ же, какъ предложилъ Laves, а именно: 50 к. с. перваго фильтра смѣшиваются съ 1 каплей фенилгидрацина и 1 каплей уксусной кислоты и смѣсь нагревается на водяной банѣ въ продолженіи  $\frac{1}{2}$  часа, а затѣмъ оставляется для охлажденія. Послѣ охлажденія жидкость должна быть совершенно прозрачной. Растворимость фенилглюкозона была опредѣлена мною слѣдующимъ образомъ. Точно отвѣшенное количество химически чистаго фенилглюкозона (т. п.  $204^{\circ}/C.$ ) вносится въ растворъ фенилгидрацина въ уксусной кислотѣ и жидкость разводится перегнанной водой до 10 к. с. Полученная смѣсь нагревается на водяной банѣ при  $90^{\circ}-95^{\circ}/C.$   $1\frac{1}{2}$  часа. Потомъ разводится перегнанной водой до 100 к. с. и охлаждается до  $20^{\circ}/C.$  Послѣ охлажденія растворъ отфильтровывается, остатокъ собирается на фильтрѣ и промывается водой. При своихъ опредѣленіяхъ для промыванія я всякій разъ расходовалъ 50 к. с. воды. Промытый осадокъ высушивается вмѣстѣ съ фильтромъ до постоянного вѣса и взвѣшивается. Разница въ вѣсѣ фенилглюкозона указываетъ на растворимость его. Такъ какъ для осажденія винограднаго сахара требуется большой избытокъ фенилгидрацина, то при своихъ опредѣленіяхъ растворимости фенилглюкозона, я бралъ тѣ вѣсовые количества фенилгидрацина, которыя не участвуютъ въ превращеніи  $d$  глюкозы въ фенилглюкозона, а остаются въ растворѣ неизмѣненными, напр. для полного осажденія 0,1 винограднаго сахара требуется 2 грм. фенилгидрацина, а для превращенія такого же количества въ фенилглюкозона по теоріи требуются 0,18 фенилгидрацина. Вѣсовые количества уксусной кислоты остаются неизмѣненными. На основаніи многократныхъ опредѣленій мною составлена слѣдующая таблица, въ которой указаны вѣсовые отношенія  $d$  глюкозы, фенилгидрацина и уксусной кислоты, въ которыхъ происходитъ наиболѣе полное осажденіе винограднаго сахара и приводится растворимость фенилглюкозона.

Виноградный сахаръ $C_6H_{12}O_6$	Фенилгидрацинъ $C_6H_8N_2$	Уксусная кислота $C_2H_4O_2$	Фенилглюкозона $C_{18}H_{22}N_2O_4$	
	по теоріи требуется	для осажденія требуется		
0,10	0,18	2,0	3	0,0054
0,12	0,216	2,9	4,64	0,0096
0,14	0,252	3,6	5,82	0,0142
0,16	0,288	4,2	6,21	0,0177
0,18	0,324	4,78	7,00	0,0240
0,20	0,360	5,00	7,5	0,0256
0,22	0,396	5,6	7,9	0,0350
0,24	0,432	6,4	8,70	0,0416
0,26	0,468	7,2	9,20	0,0476
0,28	0,504	7,9	10,2	0,0526
0,30	0,540	8,4	11,2	0,0566

въ 100 к. с. воды при  $20^{\circ}/C.$  растворяется фенилглюкозона 0,0044.

Съ фенилгидрациномъ наиболѣе точные результаты получаются въ томъ случаѣ, если содержаніе винограднаго сахара въ изслѣдуемомъ растворѣ колеблется между 0,1—0,3. Въ этихъ границахъ мною и были произведены сравнительныя опредѣленія. На растворимость фенилглюкозона влияетъ главнымъ образомъ уксусная кислота. Незначительныя колебанія фенилгидрацина (отъ сотыхъ долей до одной десятой) почти не вліяютъ на растворимость фенилглюкозона.

Если изслѣдуемая моча сильно окрашена, то цѣлесообразно предварительно ее обезцвѣтить растворомъ свинцоваго сахара (80 к. с. мочи смѣшиваются съ 20 к. с. раствора свинцоваго сахара). При вычисленіи процентнаго содержанія сахара такое разведеніе мочи необходимо принимать въ соображеніе. Для чистыхъ растворовъ винограднаго сахара точность этого метода стоитъ ниже ( $-0,5\%$  до  $-1\%$ ) способу Фелинга, Кнаппа и поляриметрическаго, но для мочи онъ имѣетъ несомнѣнныя преимущества.

## II Группа.

## A) Оптический методъ.

Основаніемъ оптическаго метода опредѣленія винограднаго сахара служатъ слѣдующія два положенія, установленныя Biot.

1) Отклоненіе плоскости поляризаціи пропорціонально длинѣ слоя вращающей жидкости.

2) Отклоненіе пропорціонально концентраціи раствора, т. е. числу граммовъ сахара въ единицѣ объема раствора.

Поэтому, если извѣстно отклоненіе плоскости поляризаціи, производимое растворомъ сахара опредѣленной концентраціи, въ трубкѣ извѣстной длины, то содержаніе сахара въ растворѣ не извѣстной концентраціи можетъ быть опредѣлено наблюденіемъ отклоненія, производимаго такимъ растворомъ въ трубкѣ данной длины.

Величина этого отклоненія измѣряется величиной угла, который составляется плоскостями поляризаціи какого нибудь свѣтоваго луча до прохожденія и послѣ прохожденія черезъ слой оптически дѣятельной жидкости.

Величина этого угла опредѣляется въ градусахъ круга и измѣряется при помощи поляриметровъ.

Если раздѣлить величину угла отклоненія на длину слоя вращающей жидкости и ея удѣльный вѣсъ, то получимъ удѣльное вращеніе вещества. Удѣльное вращеніе всегда относятъ къ какому нибудь опредѣленному лучу, съ извѣстной длиной волны, потому что послѣдняя оказываетъ на него вліяніе.

Для освѣщенія, обыкновенно, избираютъ раскаленные пары натрія, свѣтовой лучъ которыхъ имѣетъ длину волны=5,888.

Biot предложилъ называть удѣльной вращательной способностью жидкаго дѣятельнаго вещества уголъ отклоненія этого ве-

щества, отнесенный къ плотности 1 и къ длинѣ слоя въ 1 дециметръ.

Если  $\alpha$  представляетъ уголъ вращенія, на который отклонило извѣстное жидкое дѣятельное вещество при примѣненіи желтыхъ лучей отъ паровъ натрія,  $l$ —длину слоя жидкости въ дециметрахъ и  $d$ —плотность послѣдней, то удѣльная вращательная способность ( $\alpha$ ) вычисляется слѣдующей формулой— $\alpha = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ .

По послѣднимъ изслѣдованіямъ Tollens'a удѣльное вращеніе  $d$  глюкозы выражается для всѣхъ концентрацій отъ 0 до 100 слѣдующими формулами.

Для гидрата глюкозы:

$$(\alpha) D = 47,73^\circ + 0,015534 p + 0,00388 p^2.$$

Для безводной глюкозы:

$$(\alpha) D = 52,50^\circ + 0,018796 p + 0,00051683 p^2.$$

Если принять удѣльную вращательную способность винограднаго сахара равной  $52^\circ 85'$ , какъ предлагаетъ Soxhlet, то концентрація с. раствора, для котораго опредѣленъ въ трубкѣ длиной въ 1 дециметровъ уголъ  $\alpha$ , вычисляется по формулѣ  $c = 1,8921 \frac{\alpha}{l}$ ; для  $l=2$  децим.  $c=0,94605 \alpha$ , т. е.  $1^\circ$  отклоненія отвѣчаетъ 0,94605 грам. безводной  $d$  глюкозы въ 100 к. с. раствора.

Такое опредѣленіе основывается на томъ, что разведенные растворы  $d$  глюкозы (до 14 грам. въ 100 к. с.) вращаютъ плоскость поляризаціи почти строго пропорціонально увеличенію концентраціи.

Каждый градусъ отклоненія плоскости поляризаціи желтаго луча (натроннаго пламени) въ трубкѣ въ 2 дм. длины равенъ 0,94605 грам.  $d$  глюкозы при примѣненіи приборовъ Mitscherlich'a, Vild'a, Laurent'a и Lippich'a.

При употребленіи сахариметровъ, снабженныхъ компенсаціонными кварцевыми клиньями, у которыхъ шкалы устроены для тростниковаго сахара (напр. Soleil-Ventzke-Scheibler'a), отсчетъ на шкалѣ необходимо перечислять. Для разведенныхъ растворовъ можно принять, что отношеніе между удѣльной вращательной способностью ( $\alpha$ )  $D$  тростниковаго и винограднаго сахара будетъ  $66^\circ 5' : 53^\circ,0$ . 100 дѣлений этой шкалы соотвѣтствуютъ 26,048 грам. тростниковаго сахара, раствореннаго въ 100 к. с. воды. Такое

же вращеніе будетъ производить растворъ винограднаго сахара, концентраціи  $\frac{66^{\circ}5'}{53^{\circ}}$ .  $26,048 = 32,683$ ; такимъ образомъ каждое дѣленіе шкалы отвѣчаетъ 0,3268 винограднаго сахара, раствореннаго въ 100 к. с. воды, при чемъ наблюденіе должно производиться въ трубкѣ длиною въ 200 мм.

Въ заключеніе можно указать на слѣдующія данныя, которыми необходимо руководиться при поляриметрическихъ изслѣдованіяхъ.

1) Изслѣдованіе должно производиться въ темномъ помѣщеніи, освѣщая аппаратъ свѣтлой и вполне постоянной горѣлкой. По возможности сильный источникъ свѣта является весьма важнымъ условіемъ для отчетливости наблюденія, особенно при изслѣдованіи окрашенныхъ растворовъ.

2) Поляриметръ необходимо ставить на нѣкоторомъ разстояніи отъ горѣлки и по окончаніи наблюденія необходимо отворачивать его въ сторону.

3) Длина нормальной трубки считается въ 200 мм. Трубки въ 100 мм. служатъ для наблюденія окрашенныхъ растворовъ и при употребленіи ихъ показанія должны быть увеличены вдвое.

Такъ какъ при этомъ вычисленіи всѣ ошибки наблюденія тоже увеличиваются вдвое, то слѣдуетъ избѣгать употребленія этихъ трубокъ.

При чисткѣ трубокъ снимаютъ обѣ оправы, тщательно ополаскиваютъ водой и обтираютъ трубку на сухо пропускной бумагой. Крайне бережливо слѣдуетъ обращаться съ отшлифованными краями трубки и предохранить ихъ отъ всякаго поврежденія.

Трубки, края которыхъ не вполне перпендикулярны къ продольной оси, обусловливаютъ неправильность положенія пластинокъ и тогда получаютъ невѣрные результаты. При подобномъ недостаткѣ трубки замѣчается подниманіе и опусканіе поля зрѣнія, если поворачивать вокругъ оси помѣщенную въ аппаратъ трубку.

4) Пластины, закрывающія трубки, которыя шлифуются изъ относительно не толстаго бѣлаго стекла, имѣющаго параллельную площадь, должны свободно входить въ оправы и должны быть безъ царапинъ или трещинъ. Передъ опытомъ эти пластины необходимо вымыть и высушить.

5) Оправы не должны сильно надавливать на пластинки. При сильномъ давленіи пластинки сами приобрѣтаютъ вращательную способность и въ значительной степени вліяютъ на вращательную способность изслѣдуемой жидкости.

Иногда встрѣчаются оптически дѣятельныя пластинки. Такія пластинки предварительно испытываются на вращательную способность. Установивъ приборъ на 0, закрываютъ пустую трубку только съ одной стороны пластинкой и производятъ нѣсколько наблюденій при различныхъ положеніяхъ трубки, при этомъ въ трубкѣ не должно происходить никакого измѣненія.

6) Предъ изслѣдованіемъ каждый разъ убѣждаются въ положеніи нулеваго пункта.

Для провѣрки нуля вставляютъ трубку, наполненную перекипяченой водой, въ поляриметръ.

При правильной установкѣ прибора поле зрѣнія при нулевомъ положеніи шкалы должно быть равномерно освѣщеннымъ (въ поляриметрахъ полутѣневыхъ и цвѣтныхъ, а въ поляриметрѣ Митчерлиха наиболѣе темнымъ).

7) При наблюденіи всегда слѣдуетъ устанавливать зрительную трубку по глазу, такъ чтобы поле зрѣнія было вполне ясно. Всегда слѣдуетъ дѣлать цѣлый рядъ наблюденій и отсчитываній, возируя полученныя величины.

Среднее изъ этихъ отсчитываній принимается за искомую величину. Отсчитываніе на кругѣ провѣряется поворачиваніемъ круга вправо и влѣво, при чемъ наблюдаются происходящія при этомъ измѣненія въ полѣ зрѣнія.

Слабо окрашенную мочу можно изслѣдовать безъ предварительной обработки, только она должна быть совершенно прозрачной. Для освѣтленія окрашенной, или мутной мочи примѣняется, обыкновенно, средняя укусно-свинцовая соль.

Эту соль или *in substantia* смѣшиваютъ съ мочей (приблизительно на 50 к. с. мочи около 10 грам. свинцоваго сахара), или же смѣшиваютъ измѣренный объемъ мочи съ измѣреннымъ же объемомъ насыщеннаго раствора укусносвинцовой соли, напр. 8 к. с. мочи и 2 к. с. раствора, и при вычисленіи помножаютъ найденное процентное число на  $\frac{5}{4}$ .

Трубка сначала ополаскивается водой, а потом мочей или мочевымъ фильтратомъ.

По Listing'у<sup>235</sup>) цифры, получаемыя при поляриметрическомъ опредѣленіи, довольно близки къ цифрамъ, получаемымъ при бродильномъ методѣ, но показываютъ ли онѣ точно количественное содержаніе сахара въ мочѣ, онѣ не высказался опредѣленно.

По его предположенію въ мочѣ могутъ находиться различныя вещества, обладающія лѣвымъ вращеніемъ.

Neuschler<sup>236</sup>) указываетъ на то, что при изслѣдованіи мочи поляриметромъ трудно достигнуть полного обезцвѣчиванія, а относительно слабое или сильное окрашиваніе можетъ вліять на точность инструмента.

Цифры, получаемыя при опредѣленіи поляриметромъ, онѣ считаетъ болѣе вѣрными, чѣмъ при опредѣленіи Фелинговой жидкостью.

По Reddon'у<sup>237</sup>) въ мочѣ встрѣчаются различныя модификаціи сахара; однѣ отклоняютъ направо, другія — налѣво, а третьи относятся индифферентно.

По Черинову<sup>238</sup>) оптич. методъ даетъ приблизительныя цифры.

Worm. Müller<sup>239</sup>) нашелъ, что поляриметрический методъ даетъ менѣ точныя цифры, чѣмъ Фелингова жидкость. Въ особенности эта неточность увеличивается при тяжелыхъ формахъ гликозурии, при которыхъ моча содержитъ относительно большое количество лѣво вращающей  $\beta$  оксимасляной кислоты, какъ показали изслѣдованія Külz'a и Minkowsky.

Поэтому W. Müller предлагаетъ изслѣдовать мочу поляриметромъ до броженія и послѣ броженія.

Leo<sup>240</sup>), при опредѣленіи винограднаго сахара въ мочѣ диабетиковъ, въ 3-хъ случаяхъ изолировалъ лѣвовращающее вещество, растормозимое въ метиловомъ спиртѣ и имѣющее формулу  $C_6H_{12}O_6$ .

По Wendriner'у<sup>241</sup>) нормальныя составныя части мочи не оказываютъ замѣтнаго вліянія на оптичское опредѣленіе.

Bornträger<sup>242</sup>) при своихъ изслѣдованіяхъ имѣлъ нѣсколько сортовъ мочи, которые отклоняли лучъ на  $+0,4$  —  $+0,6$  и совершенно не содержали сахара.

По Jolles'у<sup>243</sup>) на точность оптичскаго опредѣленія имѣютъ значительное вліяніе медикаменты, выдѣленные мочей. Гликуро-

новая кислота также сильно препятствуетъ точности опредѣленія. Она довольно часто встрѣчается въ мочѣ, въ особенности при аномаліяхъ обмѣна веществъ и мочекислотомъ діатезѣ и въ болѣшихъ количествахъ, чѣмъ обыкновенно полагаютъ. Такъ, моча, богатая гликуроновой кислотой, однажды показала вращеніе вправо  $0,8$ , хотя было доказано полное отсутствіе сахара.

Далѣе вліяютъ на точность опредѣленія молочный сахаръ,  $\beta$  оксимасляная кислота,  $d$  фруктоза. Послѣ приѣма бензолла мочей выводится какое-то дѣятельное вещество, которое вращаетъ лѣво. Послѣ приѣма черники мочей выдѣляются оптичски дѣятельныя хинная кислота и арбутинъ.

### В) Способы, основанные на броженіи.

Эти способы, какъ выше было сказано, основаны на томъ, что виноградный сахаръ въ присутствіи дрожжей бродитъ и распадается на винный спиртъ и угольный ангидридъ ( $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$ ). Пользуясь этимъ уравненіемъ, мы имѣли бы, что 100 ч. винограднаго сахара даютъ по вѣсу  $48,3$  ч. угольной кислоты; но, по изслѣдованіямъ Pasteur'a, броженію подвергается только  $95-96\%$   $d$  глюкозы, что отвѣчаетъ образованію угольнаго ангидрида въ количествѣ 1 ч. по вѣсу изъ 2,16 частей по вѣсу  $d$  глюкозы.

Для количественнаго опредѣленія принимается въ соображеніе разница уд. вѣса до броженія и послѣ броженія, количество образовавшагося спирта и количество образовавшейся угольной кислоты.

#### а) Удѣльновѣсовой способъ.

Roberts<sup>244</sup>) на основаніи многочисленныхъ изслѣдованій пришелъ къ тому заключенію, что при увеличеніи или уменьшеніи уд. вѣса диабетической мочи на  $0,001$  процентное содержаніе сахара увеличивается или уменьшается на  $0,23\%$ , по опытамъ Манассеина<sup>245</sup>) разница въ уд. вѣсѣ на  $0,001$  соотвѣтствуетъ  $0,219\%$ , по Antweiler'у и Breitenbend'у<sup>246</sup>) послѣ осажденія дрожжей разница равняется  $0,263$ , а безъ осажденія  $=0,218$ . Worm. Müller<sup>247</sup>) нашелъ, что множитель Roberts'a применимъ въ томъ случаѣ, если моча содержитъ  $d$  глюкозы болѣе  $0,4-0,5\%$ . Чтобы

найти показатель разницы уд. вѣса *Roberts*<sup>248</sup>) применялъ жидкость Fehling'a; *Манассеинъ*<sup>249</sup>) поляриметръ *Ventzke-Soleil*'я; *Worm. Müller*<sup>250</sup>) титровалъ мочу до брожения и послѣ брожения растворомъ *Knapp*'а, *Antweiler* и *Breitenbend*<sup>251</sup>) титровали только сахарную мочу растворомъ *Knapp*'а. Самое опредѣленіе производится слѣдующимъ образомъ: сначала опредѣляютъ уд. вѣсъ мочи помощью урометра или пикнометра. Затѣмъ въ колбу, которая вмѣщаетъ въ себѣ до 12 унцій жидкости, наливаютъ 4 унціи испытуемой мочи, прибавляютъ къ мочѣ дрожжей (хорошо промытыхъ, сухихъ) и нѣсколько капель раствора виннокислотной кислоты, колбу покрываютъ стеклянн. пластинкой и ставятъ въ такое мѣсто, гдѣ бы температура = 20—24°/Ц.

По прошествіи 18—24 или 36 часовъ находятъ мочу перебродившей. Тогда опредѣляютъ вторично удѣльный вѣсъ. Нужно опредѣлять удѣльный вѣсъ, какъ до брожения, такъ и послѣ него при одной и той же температурѣ. По изслѣдованіямъ *Манассеина* при тщательномъ примѣненіи способа *Робертса*—наибольшая ошибка равнялась 0,1%. По *Worm. Müller*'у, этотъ методъ, даже въ присутствіи 0,5—1% сахара, даетъ надежные результаты при употребленіи пикнометра, снабженнаго термометромъ.

Для ускоренія броженія *Antweiler* и *Breitenbend* добавляютъ къ мочѣ питательныхъ солей, на 100 к. с. по 2 грам. сегнетовой соли и однометальной фосфорнокислой соли, вслѣдствіе чего по добавленіи 10 грам. прессованныхъ дрожжей на 100 к. с. мочи въ присутствіи слѣдовъ сахара броженіе оканчивается въ продолженіи 2—3 часовъ.

*Worm. Müller* предлагаетъ фильтровать мочу тотчасъ же послѣ броженія, а *Antweiler* и *Breitenbend* предлагаютъ фильтровать послѣ того, какъ взвѣшенные въ мочѣ дрожжи вслѣдствіе образования осадка хромосвинцовой соли выдѣляются на дно сосуда. Съ этой цѣлью къ 100 к. с. мочи добавляютъ 10 к. с. насыщеннаго на холоду раствора хромокалиевой соли и 10 к. с. раствора такой же концентрации уксусносвинцовой соли, при чемъ хромовая кислота выпадаетъ въ осадкѣ. Къ тому количеству мочи, которое желаютъ изслѣдовать на сахаръ, добавляютъ какъ питательныя соли, такъ и хромокислую соль; затѣмъ изслѣдуютъ ея уд. вѣсъ. Послѣ добавленія этихъ соединений увеличивается удѣльный вѣсъ на 0,0178; отъ добавленія однихъ питательныхъ солей безъ хромо-

свинцовой соли увеличивается уд. вѣсъ на 0,022. *Jaksch*<sup>252</sup>) для опредѣленія уд. вѣса совѣтуетъ пользоваться двумя ареометрами, градуированными съ точностью до 4-го десятичнаго дѣленія и снабженными термометромъ, показывающимъ десятые доли градусовъ Ц. Одинъ изъ ареометровъ устроенъ для удѣлн. вѣса 1,000—1,015, другой для 1,025—1,050.

По *Jolles*'у<sup>253</sup>) для правильного производства бродильной пробы слѣдуетъ примѣнять совершенно свободныя отъ крахмала и чистыя дрожжи. Попытка сокращенія бродильнаго процесса повышеніемъ температуры не удачна. Предѣлъ чувствительности этой пробы находится около 0,1%; ниже 0,1% бродильная проба для открытія сахара уже недостаточна.

#### б) Бродильный методъ, основанный на количественномъ опредѣленіи продуктовъ броженія.

При количественномъ изслѣдованіи мочи на сахаръ нѣкоторые авторы предложили опредѣлять количественно продукты броженія: угольный ангидридъ, винный спиртъ.

Съ этой цѣлью пользуются различными приборами.

*Einhorn*<sup>254</sup>) рекомендовалъ приборъ *Schrötter*'а для опредѣленія объема образующагося при броженіи угольнаго ангидрида. *Antweiler* и *Breitenbend*<sup>255</sup>) рекомендовали опредѣлять количество спирта при помощи вапориметра и спиртъ пересчитывать на сахаръ.

*Fleischer*<sup>256</sup>) предложилъ собирать угольный ангидридъ надъ ртутью въ трубкѣ.

Параллельно производится опытъ съ растворомъ сахара, при чемъ количество дрожжей, какъ для мочи, такъ и для раствора сахара должно быть одинаково.

#### В ы в о д ъ.

На точность методовъ количественнаго опредѣленія сахара въ мочѣ, основанныхъ на редукиці, сильно вліяютъ другія редуцирующія вещества, встрѣчающіяся въ мочѣ. Количество восстанавливающихъ тѣлъ, находящихся въ нормальной<sup>1)</sup>, а въ особенности

<sup>1)</sup> По *Flückiger*'у<sup>257</sup>) нормальная моча людей редуцируетъ жидкость Феллинга, какъ растворъ, содержащій отъ 0,14—0,25% d глюкозы; по *Salkowsky*<sup>258</sup>), какъ растворъ, содержащій отъ 0,25 до 0,59%; по *Munk*'у<sup>259</sup>), какъ растворъ сахарный 0,16—0,47%, а по *Moritz*'у<sup>260</sup>), какъ 0,1—0,23% сахарный растворъ.

патологической мочѣ, подвержено большимъ колебаніямъ. Не одинаковое содержаніе этихъ соединеній при количественномъ опредѣленіи имѣетъ еще большее значеніе, чѣмъ при качественномъ опредѣленіи. Таковыя колебанія, несомнѣнно, отражаются на точности опредѣленія и ошибка въ нѣкоторыхъ случаяхъ достигаетъ до  $\pm 1\%$ . (Проценты относятся къ сахарному раствору).

При примѣненіи способа Фелинга и его модификацій (за исключеніемъ модификаціи Рауу) иногда наблюдается и обратное явленіе, т. е. получаются цифры меньше дѣйствительныхъ. Это бываетъ, обыкновенно, только въ томъ случаѣ, когда изслѣдуемая моча содержитъ большое количество азотистыхъ органическихъ веществъ, не обладающихъ редуцирующей способностью, но выдѣляющихъ при кипяченіи въ присутствіи щелочи амміакъ.

Что касается до способа, основаннаго на характерномъ окрашиваніи продуктовъ распада винограднаго сахара и рекомендованнаго для количественнаго опредѣленія въ особенности Luther'омъ, то этотъ методъ почти всегда даетъ цифры больше дѣйствительныхъ.

Способы Will'я и Laves'a также въ большинствѣ случаевъ даютъ цифры больше дѣйствительныхъ. Бродильный методъ при изслѣдованіи мочи, содержащей салицилуровую кислоту, гидрохинонъ и другіе фенолы, показываетъ меньшія цифры. Съ мочей, содержащей мальтозу, и фруктозу, при примѣненіи этого метода, получаются цифры больше дѣйствительныхъ.

Все вышесказанное относится и къ поляриметрическому методу.

Модификацію W. Müller'a (титрованіе или поляриметрическое опредѣленіе до броженія и послѣ броженія) также нельзя считать во всѣхъ случаяхъ надежной, потому что всѣ вышеупомянутыя соединенія остаются не безъ вліянія на точность и правильность количественнаго опредѣленія  $d$  глюкозы въ мочѣ помощью этой модификаціи.

Наконецъ, пользуясь при изслѣдованіи различныхъ сортовъ мочи всѣми вышеупомянутыми методами, можно получить и совершенно ошибочные результаты.

Послѣднее возможно при слѣдующихъ условіяхъ:

1) Если изслѣдуемая моча содержитъ  $d$  фруктозу, то ошибочные результаты получаются при примѣненіи методовъ, основанныхъ на редуkcіи, броженіи, Luther'a, Will'я и Laves'a.

2) Съ мочей, содержащей мальтозу, получаютъ ошибочные результаты при примѣненіи методовъ, основанныхъ на редуkcіи, броженіи, поляриметрическаго и Luther'a.

3) Съ мочей, содержащей лактосахарозу, получаютъ ошибочные результаты, при примѣненіи методовъ, основанныхъ на редуkcіи, поляриметрическаго и Luther'a.

4) Когда моча содержитъ гликуроновую кислоту, ея соли и нѣкоторыя парныя ея соединенія (урохлораловую, уронитротололовую, бромфенолмеркаптур-гликуроновую, параамидогликуроновую кислоты и друг.), то ошибочные результаты нерѣдко получаютъ съ методами, основанными на редуkcіи, Luther'a, Laves'a, иногда и съ поляриметрическимъ. Во всѣхъ случаяхъ имѣется въ виду, что изслѣдуемая моча совершенно не содержитъ винограднаго сахара.

При количественныхъ опредѣленіяхъ сахара въ мочѣ, въ особенности нельзя исключительно пользоваться методами, основанными на редуkcіи, потому что кромѣ вышеупомянутыхъ тѣлъ въ патологической мочѣ встрѣчается очень много и другихъ соединеній, обладающихъ редуцирующей способностью, напр. гомогентизиновая кислота, масса лѣкарственныхъ веществъ и друг.

Такъ какъ при примѣненіи предлагаемой мною модификаціи фенолгидрациновой пробы удаляются изъ мочи совершенно, или почти совершенно всѣ вещества, способныя реагировать съ фенолгидрациномъ, то я эту модификацію считаю наиболѣе точной и удовлетворительной для количественнаго опредѣленія  $d$  глюкозы въ мочѣ.

Въ заключеніе считаю приятнымъ для себя долгомъ принести мою глубокую и искреннюю благодарность дорогому моему учителю, глубокоуважаемому профессору А. Д. Чирикову, за совѣты и указанія, которыми я пользовался при моихъ работахъ.

Приношу мою сердечную благодарность глубокоуважаемому профессору Г. И. Лагермарку за указанія, которыми я пользовался при моихъ работахъ, и за данное мнѣ разрѣшеніе пользоваться библіотекой, принадлежащей химической лабораторіи Университета.

Считаю также необходимымъ принести мою сердечную благодарность глубокоуважаемому профессору Т. И. Богомолу за совѣты, за любезное разрѣшеніе пользоваться его библіотекой, богатой спеціальными научными сочиненіями, и за разрѣшеніе работать въ его лабораторіи во время лѣтнихъ каникулъ.



## СРАВНИТЕЛЬ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДѢЛЕНІЯ

	Способъ Fehling'a	Способъ Rauy	Способъ Knapp'a	Способъ Luther'a	Способъ Will'a	Способъ Laves'a
Моча № 1. Уд. вѣсъ 1,039.	6,435%	6,42%	6,38%	6,55%	6,32%	6,21%
Моча № 2. Уд. вѣсъ 1,027.	4,27%	4,17%	3,92%	4,96%	3,86%	3,28%
Моча № 3. Уд. вѣсъ 1,022	2,79%	2,70%	2,72%	3,2%	2,69%	2,40%
Моча № 4. Уд. вѣсъ 1,021.	1,72%	1,69%	1,70%	2%	0,5%	0
Моча № 5. Уд. вѣсъ 1,019.	1,2%	1,2%	1,2%	1,5%	1,15%	0,88%
Моча № 6. Уд. вѣсъ 1,018.	0,52%	0,52%	0,54%	0,56%	0,52%	0,48%
Моча № 7. Уд. вѣсъ 1,021.	0,96%	0,94%	0,94%	1,12%	0,88%	0,87%
Моча № 7. Уд. вѣсъ 1,022.	2,43%	2,45%	2,40%	2,45%	2,39%	2,28%
Моча № 8. Уд. вѣсъ 1,019.	1,05%	1%	0,99%	1,3%	0,84%	0
Моча № 9. Уд. вѣсъ 1,036.	4,92%	4,90%	4,99%	4,95%	4,89%	4,87%
Моча № 10. Уд. вѣсъ 1,037.	4,99%	4,98%	4,98%	4,99%	4,90%	4,82%
Моча № 11. Уд. вѣсъ 1,023.	1,32%	1,29%	1,30%	1,80%	1,23%	1,20%
Моча № 12. Уд. вѣсъ 1,019.	0,96%	0,92%	0,84%	1,1%	0	0
Моча № 13. Уд. вѣсъ 1,025.	1,19%	1,18%	1,16%	1,16%	1,02%	1%
Моча № 14. Уд. вѣсъ 1,023.	1,17%	1,14%	1,12%	1,22%	1,02%	0,96%

## НАЯ ТАБЛИЦА ВИНОГРАДНАГО САХАРА ВЪ МОЧѢ.

Моя моди- фикація	Удѣльно- вѣсовой способъ <sup>1)</sup>	О п т и ч е с к і й м е т о д ъ			
		До броженія		Послѣ броженія	
		Поляриметръ Laurent'a	Поляриметръ Wild'a	Поляриметръ Laurent'a	Поляриметръ Wild'a
6,18%	6,24%	6,84%	6,84%	6,20%	6,19%
3,21%	3,20%	3,80%	3,80%	3,21%	3,21%
2,32%	2,37%	2,20%	2,20%	2,31%	2,31%
0	1,62%	1,40%	1,40%	1,59%	1,59%
0,62%	0,71%	1,12%	1,12%	1,18%	0,18%
0	0,42%	Исследуемая моча обла- дала лѣвымъ вращеніемъ.		Послѣ броженія моча обла- дала правымъ вращеніемъ на + 7.	
0,81%	0,83%	0,84%	0,84%	0,84%	0,84%
2,26%	2,27%	2,17%	2,18%	2,25%	2,25%
0	0	0,89%	0,89%	Послѣ броженія правое вращеніе не измѣнилось.	
4,79%	4,81%	4,87%	4,87%	4,87%	4,87%
4,81%	4,80%	4,76%	4,77%	4,87%	4,86%
0,9%	1,10%	1,12%	1,12%	1,12%	1,12%
0	0	0	0	0	0
0	0	Моча до броженія и послѣ броженія вращала влѣво на 55'.			
0,46%	0,50%	0	0	0,42%	0,42%

<sup>1)</sup> При вычисленіи принятъ множитель Манассена 0,219.

## ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Berthelot. Jahresbericht. 1856, 664; 1857, 509; Ann. de Ch. et. Phys. 1, 369.
- 2) Carlet. Jahresbericht. 1860, 250; Compt. rend. 51, 137.
- 3) Gorup. Besanez. Ann. Chem. und Pharm. 118, 257.
- 4) Dafert. Ber. 17, 227.
- 5) Löwig. Journ. pr. Chem. 83, 129.
- 6) Carius. Annal. Chem. Pharm. 136, 323.
- 7) Бутлеровъ. Annal. Chem. Pharm. 120, 295.
- 8) Loew. Journ. pract. Chem. 33, 321.
- 9) Fischer. Ber. 17, 580. 20, 821, 17, 572.
- 10) Linneman. Ann. Chem. Pharm. 123, 137.
- 11) Kekulé. Lehrbuch. d. organisch. Chem.
- 12) Колин. Диссертація. Москва. 1869 г. 47.
- 13) Н. Schiff. Ann. Ch. Pharm. 140, 123.
- 14) Fittig. Ueber d. Constitution der sogenannten Kohlenhydrate. 1871. 7.
- 15) Zincke. Ber. 13, 641; Ann. Chem. Pharm. 216, 317.
- 16) Kiliani. Annal. chem. Pharm. 205, 190.
- 17) Tollens. Ber. 16, 921.
- 18) В. И. Сорокинъ. Анилиды и толунды глюкозъ. Казань. 1887 г.
- 19) Schiff. Ann. Chem. Pharm. 156, 11.
- 20) Berthelot. Ann. chim. phys. (3) 60, 93.
- 21) Schutzenberger. Bull. Soc. chim. 12, 204.
- 22) В. И. Сорокинъ. Loco citato.
- 23) Em. Erwig. Ber. 22, 1464 и 2207.
- 24) W. Koenigs. Ibidem.
- 25) Skraup. Monatsch. f. chem. 10, 395 и 401.
- 26) Em. Erwig u. W. Koenigs. Ber. 23, 672.
- 27) Em. Erwig u. W. Koenigs. Ber. 23, 675.
- 28) Em. Fischer. Ber. 23, 2115.
- 29) Em. Fischer. Ebenso.
- 30) Ausführlich. Lehrbuch d. Pharmaceut. Chem. E. Schmidt. 1892. Anleitung zur qualitat. und quantitat. Analys. d. Harns. Huppert und Thomas. 1890.
- 31) Пастеръ. Anleitung. zur qualitat. und quantit. Analys. d. Harns. Huppert und Thomas. 1890 г., стр. 52.
- 32) Brücke. Sitzungsber. d. K. Akad. zu Wien mathem. Naturw. 29, 346.
- 33) Brücke. Ibidem.

- 34) Brücke. Wien. med. Wochenschr. 19, 20, 1858.
- 35) Ben-Jones. Chem. Centralbl. 1862, 633.
- 36) Ивановъ. Beiträge zu der Frage über die Glycosurie der Schwangeren, Wochnerinnen und Säugenden.
- 37) Löwe. Med. Wochenschr. 1858, № 39.
- 38) Wiederhold. Deutsch. Klinik. 1859, № 46, 465.
- 39) Tuchen. Virchow's Archiv. Bd. 25, p. 267.
- 40) Friedländer. Canstatt's Jahresbericht. 1864, 275.
- 41) Külz. Pflug. Arch. XIII, 269.
- 42) Pavy. Virchow's Jahresber. 1876, 188.
- 43) Hager. Pharm. Centralbl. 1877, 138.
- 44) Abeles. Centralbl. f. d. medicinisch Wissenschaft. 1879, 33—34.
- 45) Abeles, ebenso, стр. 209.
- 46) Salkowsky. Ztschr. f. physiolog. Chem. 1879, 96.
- 47) Einhorn. Virchow's Archiv. 1885, 284.
- 48) R. Moscatelli. Ztschr. d. österr. Ap. Ver. 1881, № 2.
- 49) Huizinga. Pfluger's Archiv. 10 и 11 Н. 1870.
- 50) Seegen. Diabet. mellitus. 1893 г.
- 51) Schilder. Wien. med. Blätter. 1886, 384.
- 52) Salkowsky и Röhman. Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 329.
- 53) Введенскій. Ztschr. f. physiol. Chem. 1888 г. 123.
- 54) Haube. Jahresber. Thier. Chem. 1889 г.
- 55) Jaksch. Klinisch. Diagnostik. 1892 г.
- 56) Hammarsten. Lehrbuch d. physiol. Chem., пер. Шербакова. 1892 г. 319.
- 57) Пономаревъ. „Врачъ“, 1890 г. № 3.
- 58) Wender. Chem. Ztg. Rep. 1891 г. 125.
- 59) Rosenfeld. Deutsch. med. Wochenschrift. 1888 г. 451—479.
- 60) Luther. Method. d. Untersuch. des Harns auf Zucker. 1890.
- 61) A. Allen. Журн. медиц. химии и фармаціи 1894 г. № 2—3, стр. 300.
- 62) Jolles. Centralbl. f. Gesammt. medicin. 1894 г. № 44—45.
- 63) Johnson. Журн. медиц. химии и фармаціи. 1894 г. № 8, стр. 485.
- 64) Fischer. Ber. 21, 2631; 22, 87.
- 65) A. C. Beckerel. Ann. de chim. et de Phys. 47, 15, 1831.
- 66) Trommer. Ann. d. Chem. Pharm. 39, 360, 1841.
- 67) W. Müller. Pflug. Archiv. 22, 374.
- 68) Hagen. Ibidem.
- 69) Trommer. Loco citato.
- 70) W. Müller. Loco citato.
- 71) Hagen. Loco citato.
- 72) Seegen. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1875 г. 323.
- 73) Simon. Canstatt's Jahresber. 1841, т. I, 14.
- 74) Budge. Ibidem. 1844, т. I, 111.
- 75) Kühne. Ibidem. 1856 г. (refer. Ztschr. ration. medicin. 8 B. 1 Н.
- 76) Stötte. Canstatt's Jahresber. 1858 г. B. II, стр. 74.
- 77) Babet и Meisner. Ibidem. 1858 г., стр. 72.

- 78) B. Jones. Ibidem. 1861 г., стр. 220.  
 79) Friedländer. Ibidem. 1864 г., стр. 275.  
 80) Maly. Centralbl. f. med. Wiss. 1871 г., стр. 823—24.  
 81) Wawrinsky, Babot и Meisner. Virchow's Jahresber. 1874 г., стр. 191.  
 82) Tuchen. Ibidem.  
 83) Salkowsky. Berl. klin. Wochenschr. 1879, № 24.  
 84) Soldaini. Ztschr. f. analyt. Chem. 1877, 248.  
 85) W. Müller. Pflüger's Archiv. 27, 22, 139.  
 86) Rosenfeld. Loco citato.  
 87) Buchner. Chem. Ztg. VIII, 945.  
 88) Jastrowitz. Jahresb. Thier. Chem. 1889 г.  
 89) Hausman. Pharm. Ztg. 1890, 598.  
 90) Wender. Pharmac. Post. 1893, № 49—52.  
 91) Jolles. Loco citato.  
 92) Harley. Canstatt's Jahresbericht. 1857 г., стр. 66 (refer. Archiv. général de med. Sepbr., стр. 281).  
 93) Behier. Ibidem. 1857 г., стр. 66 (refer. Union medic. № 63).  
 94) Berlin. Ibidem. 1857 г., стр. 66 (ref. Erdm. Bd. 71, стр. 184).  
 95) Leconte. Ibidem. 1857 г., стр. 66 (refer. Archiv. général. Août. 1857).  
 96) Behier. Loco citato.  
 97) Seegen. Centralbl. für die med. Wissensch. № 21.  
 98) Seegen. Loco citato.  
 99) Reddon. Ibidem (ref. Lyon medic. № 7).  
 100) Siebold. Chem. Centralblatt, стр. 169, 1874 г.  
 101) Bilz. Ztschr. f. analyt. Chem. 1877 г., 247.  
 102) Rosenfeld. Deutsch. med. Wochenschrift. 1888 г., 451—479.  
 103) Donnalton. Canstatt's Jahresbericht. 1851 г., стр. 45.  
 104) H. Lechuisen. Thier. Chem. Jahresbericht. 1889 г.  
 105) Allen. Журналъ медицинской химии и фармации. 1894 г., сентябрь, стр. 300.  
 106) Beckerel. Canstatt's Jahresbericht. 1857 г., стр. 66 (ref. Union med. № 98).  
 107) Behier. Ibidem. 1858 г., стр. 72.  
 108) Reddon. Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1876, 263 (ref. Lyon. med. № 7).  
 109) L. Carnelutti. Ber. d. Deutsch. Chem. Geselsch. 1880 г., стр. 2440.  
 110) L. Valente. Ibidem.  
 111) St. Johnson. Chem. News. 1887 г., 304.  
 112) Seegen. Diabetes mellitus.  
 113) Garrod. Brit. med. Journ. 1857 г., 278.  
 114) W. Müller. Pflüger's Archiv. 1882 г., 127.  
 115) Ad. Jolles. Centralblatt für Gesam. medicin. 1894 г. Nowember.  
 116) Allen. Loco citato.  
 117) Böttger. Canstatt. 1856 г. (ref. Erdm. Journal. Bd. 70, стр. 472).  
 118) Behier. Ibidem. 1858, стр. 72 (refer. Bullet. d. therap.).  
 119) Miahle. Ibidem. 1858 г., стр. 72.

- 120) Brücke. Sitzungsber. d. k. Akad. Wien. 1875 г., стр. 20.  
 121) Maschke. Ztschr. f. analyt. Chem. 1877 г., стр. 426.  
 122) Francqui. Ztsch. f. analyt. Chem. 1866 г. (refer. Journ. de Med. de Bruxell. 1865, стр. 263).  
 123) Dudley. Ibidem. 1881 г. (ref. Amer. Chem. Journ. 2, 47).  
 124) Nylander. Ztsch. für physiol. Chem. 1884 г., 175.  
 125) Jaksch. Klinisch. Diagnostik. 1892.  
 126) Salkowsky. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1885 г., 433.  
 127) Nobel. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1887 г., 658.  
 128) Rosenfeld. Loco citato.  
 129) Wendriner. Thier. Chem. Jahresbericht. 1889 г.  
 130) Schendel. Pharm. Rundschau 1887 г. 422.  
 131) Jolles. Loco citato.  
 132) Buchner. Фармацевт. журналъ. 1894 г., стр. 73.  
 133) Mulder. Arch. f. d. holländ. Beiträge. 1861 г., 44; 1862, 186.  
 134) Laache. Klinisch. Diagnostik. Jaksch'a. 1892 г.  
 135) Penzoldt. Ibidem.  
 136) G. Olivier. Медицинское Обзорѣние, 1884 г. (refer. изъ The Lancet. 1883, май, стр. 558—60).  
 137) Luton. Canstatt's Jahresbericht. 1855 г., стр. 70 (refer. Gaz. medic. de Paris, № 4).  
 138) Kühne. Ibidem. 1856 г. (ref. Ztschr. für rat. Medicin. S. B. I, 81).  
 139) Пратези. Медицинское Обзорѣние, 1876 г., стр. 366.  
 140) Демантъ. Ibidem.  
 141) Löwental. Journ. f. prakt. Chem. 1858 г., стр. 71.  
 142) Barfoed. Ztschr. f. analyt. Chem. 1872 г., 27.  
 143) W. Müller. Pflüger's Archiv. 16, 551.  
 144) Campani. Arch. de Pharmac. Bd. 198, p. 51—321.  
 145) Crismer. Arch. d. Pharmac. 26—1134, 27, 35.  
 146) Kertman. Pharm. Rundschau. 1888 г., 133.  
 147) Johnson. Медич. Обзорѣние, 1884 г. (refer. The Med. Journ. 1883 г., стр. 504—7).  
 148) Thiéry. Progrès medical. 1886 г., 633.  
 149) Jaffe. Ztschr. f. physiol. Chem. 1886 г., 399.  
 150) Rosenfeld. Loco citato.  
 151) Jaksch. Loco citato.  
 152) T. Weyl. Schmidt's Jahrbücher. 1886 г., 118 (refer.).  
 153) Penzoldt. Ztschr. f. analyt. Chem. 1883 г., 466.  
 154) Penzoldt. Ibidem.  
 155) Jaksch. Loco citato.  
 156) Petri. Ztschr. f. physiol. Chem. 8—292.  
 157) Rosenfeld. Loco citato.  
 158) C. Agostini. Ztschr. f. analyt. Chem. 1887 г., стр. 34 (refer. Journ. Pharmac. chim. 14, 464).  
 159) Rosenfeld. Loco citato.

- 160) Luther. Method. d. Untersuch. des Harns auf Zuckers. 1890 г.  
 161) Hoppe-Seyler. Ztsch. f. physiol. Chem. 17—88.  
 162) Jolles. Loco citato.  
 163) Heller. Archiv f. Mikroskop. und mikroskop. Chem. 1844—212 и 292.  
 164) Molisch. Centralblatt f. d. Med. Wissenschaften. 1887 г., 49.  
 165) Luther. Loco citato.  
 166) Mylius. Ztschr. f. physiol. Chem. 1887 г., 492.  
 167) Udransky. Ztschr. f. physiol. Chem. 1888 г., 381.  
 168) Jaksch. Loco citato.  
 169) Seegen. Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1886 г., № 44 и 45.  
 170) Скоръ. Врачъ, 1886 и 1890 г. № 3.  
 171) С. Leuken. Apothek. Zeitung. 1887 г., 246.  
 172) Rubner. Ztschr. f. analyt. Chem. 1885 г., стр. 477 (refer. Ztschr. f. Biolog. 20—397).  
 173) Penzoldt. Aeltere und neuere Harnproben. Изд. 1890 г., стр. 34.  
 174) Salkowsky. Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1885 г., 297.  
 175) Moritz. Deutsch. Archiv f. klin. Med. 1890 г., 265.  
 176) Trotsch. Neuere Proben zum Nachweis des Zuckers. Dissert. 1886 г.  
 177) Jaksch. Loco citato.  
 178) Fr. Moritz. Deutsch. Archiv für klin. Medicin. 1890 г. Bd. 46.  
 179) C. Schwarz. Pharm. Zeitung. 33, 465.  
 180) Geyer. Annal. des Maladies genit. urinaire. 1891.  
 181) Thierfelder. Ztschr. f. physiol. Chem. 1889 г., 275.  
 182) Hirschl. Ztschr. f. physiolog. Chem. XIV, 377.  
 183) Rosenfeld. Loco citato.  
 184) Hausman. Loco citato.  
 185) Luther. Loco citato.  
 186) Frank. Berl. klin. Wochenschr. 93, 255.  
 187) P. Binet. Revue Médical de la Suisse romand. 1892 г., № 2.  
 188) W. Havelburg. Jahresber. Thier. Chem. 1887 г.  
 189) Jolles. Loco citato.  
 190) Kobrak. Inaug. Dissert. Breslau Lilienfeld. 1887 г.  
 191) Pollatschek. Deutsch. med. Wochenschr. 1888, 451—479.  
 192) Bond. Virchow-Hirsch's Jahresb. 1887 г., 253.  
 193) Grocco. Arch. d. Pharmac. 23, 117. Annal di Chim. appl. alla Farmac. 79, 258.  
 194) Huppert и Thomas. Anleitung. Zur qualitat. und quantitat. Analys. des Harns. 1890.  
 195) Leube и Salkowsky. Учение о мочѣ Leube и Salkowsky, переводъ А. Я. Щербакова. 1884 г., стр. 327.  
 196) Einhorn. Virchow's Archiv. 1885 г., 263.  
 197) Lehman. Neubauer и Vogel Aufl. 1872 г., стр. 76.  
 198) Leconte. Journ. de la Physiolog. 1857 г., 599.  
 199) Фелингъ и Шварцъ. Annal. Liebig's. Bd. 72, стр. 106.  
 200) Фелингъ. Annal. Liebig's. Bd. 106, p. 75.

- 201) Märcker. Chem. Centralbl. 9, 219.  
 202) Schmiedeberg. Chem. Centralbl. 1885 г., 960.  
 203) Kletzinsky и Löwe. Ztschr. analyt. Chem. 1869 г.  
 204) Criswel. Virchow's Hirsch. Jahresber. 1886 г., 158.  
 205) Strohl. Chem. Centralblatt. 1878 г., стр. 232.  
 206) Soxhlet. Ztschr. f. analyt. Chem. 20, 425.  
 207) Huppert и Thomas. Loco citato.  
 208) C. Arnold. Ztschr. analyt. Chem. 1881 г.  
 209) Loebisch. Anleitung zur Harnanalyse. 1893, 218.  
 210) Soxhlet. Loco citato.  
 211) Bredow. Pharm. Ztg. 1894, 807.  
 212) Mulder. Archiv f. klin. Med. 33, 15.  
 213) Munk. Virchow's Archiv. 105, 63.  
 214) Meyer. Фармацевтич. Журналъ. 1884 г., стр. 903.  
 215) Causse. Bull. de la Soc. Chim. 1888 г., 625.  
 216) Salkowsky. Учение о мочѣ Leube и Salkowsky, переводъ А. Я. Щербакова. 1884 г., стр. 338.  
 217) Pavy. Virchow-Hirsch's Jahresber. 1884 г., 244.  
 218) Kral. Pharm. Centralbl. 35, 411.  
 219) Knapp. Ann. d. Chem. и Pharm. 154, 252.  
 220) Knapp. Ibidem.  
 221) Lensen. Anleitung. z. quantitat. u. qualitat. Analys. d. Harns. Huppert и Thomas. 1890 г., стр. 481.  
 222) Pillitz. Ibidem.  
 223) Brumme. Ibidem.  
 224) Soxhlet. Journ. f. prakt. Chem. 21, 300.  
 225) Pillitz. Anleitung. z. qualitat. u. quantitat. Analys. d. Harns Huppert и Thomas. 90 г., стр. 482.  
 226) W. Müller и Hagen. Pflüger's Archiv. 1878, 569 и 1880 г., 220.  
 227) Hoppe-Seyler. Учение о мочѣ Leube и Salkowsky, переводъ А. Я. Щербакова. 1884 г., стр. 341.  
 228) Sachsse. Chem. Centralblatt. 1877 г., 471.  
 229) Soxhlet. Loco citato.  
 230) G. Johnson. Jahresber. f. Chem. 1883 г., 1649.  
 231) Luther. Loco citato.  
 232) Posner и Epstein. Anleitung zur Harnanalyse Loebisch'a. 1893 г., стр. 222.  
 233) Will. Archiv d. Pharmac. 1887 г., 812.  
 234) Laves. Archiv d. Pharmac. 1893 г., 367.  
 235) Listing. Annal. Liebig's. Bd. 96, p. 87.  
 236) Neuschler. Canstatt's Jahresber. 1858 г., стр. 72.  
 237) Reddon. Loco citato.  
 238) Черниковъ. Ztschr. Fresenius'a. 1867 г., стр. 502.  
 239) W. Müller. Pflüger's Archiv. 33, 211.  
 240) Leo. Chem. Ztg. 79, 234.  
 241) Wendriner. Jahresber. Thier. Chem. 1889 г.

- 242) Bornträger. Archiv d. Pharm. 1890 г., стр. 293.  
243) Jolles. Loco citato.  
244) Roberts. The Lancet. 1862 г., 21.  
245) Манассениъ. Archiv f. klin. Med. 1877 г., 72.  
246) Antweiler и Breitenbend. Arch. f. Wissensch. Heilk. 1864 г., 256.  
247) W. Müller. Loco citato.  
248) Roberts. Loco citato.  
249) Манассениъ. Loco citato.  
250) W. Müller. Loco citato.  
251) Antweiler и Breitenbend. Loco citato.  
252) Jaksch. Loco citato.  
253) Jolles. Loco citato.  
254) Einhorn. Deutsch. med. Wochenschr. 1888 г., 620.  
255) Antweiler. Breitenbend. Loco citato.  
256) Fleischer. Chem. Centralbl. 1888 г., 62.  
257) Flückiger. Ztschr. f. physiolog. Chem. 1885 г., 33.  
258) Salkowsky. Centralbl. f. d. Med. Wiss. 1886 г., 33.  
259) Munk. Virchow's Archiv. 1884 г., 70.  
260) Moritz. Anleitung zur Harnanalyse Loebisch. 1893 г.

3 r