

7. Béla v. Ondrejovich¹⁾ säuert 5 ccm Harn mit 5 Tropfen 50%iger Essigsäure an und bringt von einer 0,2%igen Methylenblaulösung soviel hinzu, daß das Ganze eine ausgesprochen blaue Farbe annimmt; meist genügt 1 Tropfen; dann gibt man 4 Tropfen Jodtinktur zu. Die rote Mischung wird, wenn Acetessigsäure vorhanden ist, in einer Minute wieder blau oder grün, anderenfalls behält sie ihre rote Farbe.

Die Methode beruht darauf, daß Acetessigsäure in saurer Lösung Jod bindet, sie wird zu Monojodacetessigsäure

Das Verfahren, das durch Salicylsäure, Azeton, β -Oxybuttersäure, Milchsäure usw. nicht beeinflusst wird, wird verschieden beurteilt. Formaldehyd im Harn behindert das Eintreten der Reaktion.

8. Ein von V. Arregino u. E. D. Garcia²⁾ angegebenes Verfahren beruht auf der von Pechmann und Duisberg aufgefundenen Bildung von Methylumdehiferon durch Kondensation von Acetessigsäure und Resorcin und der dabei auftretenden azurblauen Fluorescenz.

50 ccm Harn werden nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Der auf 2—3 ccm eingengte Auszug wird mit 0,1 g Resorcin und 2 ccm Salzsäure versetzt. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs setzt man etwas warmes Wasser zu und hierauf Ammoniak. Eine eintretende Fluorescenz soll noch 0,00001 g Acetessigsäure oder deren Abkömmlinge im Kubikzentimeter anzeigen.

Das Verfahren ist demnach nicht für Acetessigsäure allein ausschlaggebend.

Weitere Nachweise empfehlen W. H. Hurtley³⁾, G. Favrel.⁴⁾

Wahl der Methode.

Man verwende die unter 1 und 2 angeführten Verfahren; bei 2 auch die von Utz empfohlene Riegler'sche Probe; bei 1 veräume man nicht die Ausschüttelung des sauren Harnes mit Äther.

Quantitative Bestimmung der Acetessigsäure S. 122.

Eigenschaften.

Die Acetessigsäure ist eine farblose, stark saure, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbare Flüssigkeit, die wie ihre Salze in freiem Zustande und in konz. Lösung unbeständig ist und leicht in Aceton und Kohlensäure zerfällt. In verdünnten Lösungen ist sie haltbarer.

5. Milchsäure. Oxypropionsäure. $C_3H_6O_3$ oder $CH_3.CH.OH.COOH$.

Von den beiden isomeren Oxypropionsäuren, der Äthylen- und der Äthylidenmilchsäure, kommt nur letztere im Organismus vor, die in den drei bekannten Modifikationen der i-Milchsäure, Gärungsmilchsäure, der d-Milchsäure (Fleisch- oder Paramilchsäure) und der l-Milchsäure existiert, von denen die letzte im Organismus aber noch nicht vorgefunden wurde. Von den beiden ersten soll die Gärungsmilchsäure nur im gärenden diabetischen Harn vorgefunden worden sein, während sonst die Fleischmilchsäure, allerdings nur unter pathologischen Verhältnissen, zu finden ist. Die in allen Organen vorkommende Milchsäure ist nach neueren Untersuchungen nur die d-Milchsäure. (Moriya.) Im normalen Harn scheint die Milchsäure stets zu fehlen; sie entsteht, wenn Sauerstoffmangel im Organismus eintritt, wenn die Leber infolge Erkrankung das milchsaure Ammonium nicht in Harnstoff umzuwandeln vermag. Beim Vorhandensein von Milchsäure ist eine Verringerung des Harnstoffes zu beobachten.

¹⁾ Deutsch. med. Wochenschr. 1912. 38. 1413.

²⁾ Andl. d. I. Soc. Quimic. Argent. 7. 421; Pharm. Ztg. 1920. 65. 674.

³⁾ Lanzet 1913. IV. 26; Münch. med. Wochenschr. 1913. 60. 1955.

⁴⁾ Annal. Chim. anal. appl. 1922. [2]. 4. 337.

Die d-Milchsäure oder Fleischmilchsäure wurde bei akuter Phosphor- und Kohlenoxydgasvergiftung, auch bei anderen Vergiftungen (Strychnin, Blausäure, Morphin, Cocain), bei Trichinose, bei Diabetes, bei akuter gelber Leberatrophie, überhaupt bei besonders schweren Leberkrankheiten (Carcinomen), auch im Harn von Epileptikern nach einem Anfälle (so auch wieder von K. Inouye und T. Saiki) und nach starken körperlichen Anstrengungen im Harn vorgefunden.

Darstellung und Nachweis.

Der Harn wird im Wasserbade eingedampft und der Rückstand wiederholt mit 95%igem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung destilliert man den Alkohol ab, säuert den Sirup mit Phosphorsäure stark an und schüttelt wiederholt mit größeren Mengen Äther aus, um der Entstehung von Emulsionen vorzubeugen. — (Ich fand folgendes Vorgehen bequem und gut. Der nach dem Entfernen des Alkohols verbliebene sirupartige Rückstand wurde mit Phosphorsäure angesäuert und dann nach Zusatz von etwas grobkörnigem Sand mit Gips vermischt und verrieben, bis eine trockene, pulverige Masse erhalten war; diese wurde in einer Papierpatrone im Soxhlet'schen Extraktionsapparate ausgezogen. Man bekommt hierbei keine Emulsion, erhält alle Milchsäure in Lösung und braucht wenig Äther. Man kann sich auch verschiedener zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Lösungsmitteln [Äther usw.] angebotener Apparate bedienen [Apparate nach Partheil-Rose, Schwarz, Lind, S. 139]; der Harn wird in diesen direkt oder nach dem Eindicken mit Äther ausgezogen.) Der nach dem Abdestillieren des klaren Äthers verbleibende Rückstand wird mit Barytwasser neutralisiert, diese Lösung wird filtriert, auf ein kleines Volumen eingedunstet und das Bariumsalz mit absolutem Alkohol ausgefällt. Das Lactat wird gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, hierauf mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure digeriert und von neuem mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. (Der im Wasser gelöste Ätherückstand kann auch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Blei oder frisch gefälltem Bleioxydhydrat erhitzt und das nach dem Erkalten [nach Salkowski soll man heiß filtrieren] gewonnene Filtrat durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Das Filtrat vom Bleisulfid wird nach der Konzentration mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.) Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Milchsäure wird mit Wasser aufgenommen, Zinkcarbonat hinzugegeben, digeriert und das Filtrat zur beginnenden Krystallisation verdunstet; die nach 24—48 Stunden ausgeschiedenen, auf einer Tonplatte (Biskuiteller) abgesaugten Krystalle werden mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und wieder aus Wasser auskrystallisiert. Die Krystallform, der Metallgehalt, besonders aber der Gehalt an Krystallwasser geben Anhaltspunkte zur Identifizierung als Milchsäure. Das milchsaure Zink bildet beiderseits abgestumpfte Keile. Die fleischmilchsauren Salze drehen links; die spezifische Drehung des Zinksalzes $(C_3H_5O_3)_2 \cdot Zn + 2H_2O$ beträgt = $-6,06^\circ$ (doch s. Eigenschaften).

Es empfiehlt sich, um sich nicht durch andere Säuren (aromatische Oxyssäuren) etwa Milchsäureanwesenheit vortäuschen zu lassen, das Krystallwasser des Zinksalzes zu bestimmen; dieses Salz krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 115° entweichen. Man läßt die mit wenig absol. Alkohol gewaschenen, dann wieder aus Wasser umkrystallisierten Krystalle an einem staubfreien Platze lufttrocken werden und bestimmt in einer abgewogenen Menge durch Trocknen bei 115° bis zur Gewichtskonstanz das Krystallwasser; dieses beträgt 12,89 (12,86) %/. Das getrocknete, also wasserfreie Salz wird sehr vorsichtig verbrannt, der Rückstand soll 33,42 % Zinkoxyd, entsprechend 26,84 % Zink, hinterlassen.

Das Zinksalz der Gärungsmilchsäure enthält nach seiner Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 18,18 % Krystallwasser, aber auch das mit Alkohol aus wässriger Lösung ausgefällte fleischmilchsaure Zinksalz, also das δ -milchsaure Zinksalz hat 3 Mol. Wasser. (Daher Vorsicht!) Die Gärungsmilchsäure ist optisch inaktiv.

F. Araki¹⁾ empfiehlt zur weiteren definitiven Bestätigung, daß wirklich ein milchsaures Salz vorliegt, einen Teil des Zinklactats mit 3 Teilen Wasser und 1 Teil konz. Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf etwa 150° zu erhitzen und auf die Spaltungsprodukte, Ameisensäure und Aldehyd zu prüfen. Diese Reaktion hat Erlenmeyer²⁾ schon empfohlen. Man neutralisiert die Lösung, destilliert den Aldehyd ab (gut kühlen) und prüft das Destillat auf Aldehydanwesenheit (mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird rot, ammoniakalische Silberlösung beim Vorhandensein von freiem Alkali wird geschwärzt). Den Kolbenrückstand säuert man mit verdünnter Schwefelsäure stark an und destilliert diesmal die Ameisensäure über, deren Nachweis sich S. 127 angegeben findet.

Außer dem Nachweise in Form des Zinksalzes, des Gehaltes an Krystallwasser, an Zink in diesem, sind noch Reaktionen empfohlen, die mit der Lösung der isolierten Milchsäure anzustellen sind. Ausschlaggebend bei der Beurteilung bleiben der Nachweis der Krystallform, des Krystallwassers usw.

E. Ohlsson³⁾ läßt 100–200 ccm Harn nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und nach Sättigung des Harnes mit Ammoniumsulfat mit Amylalkohol ausschütteln und aus dieser Lösung die Säure durch Schütteln mit 20–30 ccm 30 % iger Sodalösung ausziehen.

1. Die Uffelmannsche Probe.⁴⁾

Eine wässrige, durch etwas Eisenchlorid violett gefärbte Phenollösung (1 Tropfen Eisenchlorid, 6 Tropfen acid. carbol. liquefact., 30,0 Wasser) wird durch Milchsäure gelb.

Beurteilung.

Die Methode ist gar nicht einwandfrei, da die Reaktion einerseits andere Stoffe (Essigsäure, Buttersäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Alkohol, Zucker u. a.) auch geben, andererseits sie wieder stören. Dem Phenol kommt keine Bedeutung bei der Reaktion zu; sie verläuft ohne Phenol ebenso.

2. Probe nach A. Ch. Vournasos.⁵⁾

Die Lösung der Milchsäure wird nach dem Alkalischemachen mit 10 % iger Kalilauge einige Minuten gekocht und mit 1–2 ccm einer Lösung von 1 g Jod und 0,5 g Jodkalium in 50 ccm Wasser und

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1895. 19. 434.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868. 343.

³⁾ Skand. Archiv Physiol. 1916. 33. 231.

⁴⁾ Zeitschr. klin. Mediz. 1885. 8. 392.

⁵⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1902. 15. 172.

0,5 g Methylamin versetzt. Es wird aufgekocht, wobei das entstehende Jodoform mit Methylamin die Isonitrilverbindung von bekanntem Geruche gibt.

Beurteilung.

Die Probe ist empfindlich. Acetonkörper müssen natürlich vorher entfernt sein (Abdampfen bei schwach saurer Reaktion). W. Croner und W. Cronheim¹⁾ verwenden an Stelle von Methylamin Anilin. Es entsteht Phenylisonitril.

3. Probe nach W. M. Fletscher und F. G. Hopkins.²⁾

5 ccm konz. Schwefelsäure, ein Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung und einige Tropfen der Milchsäurelösung werden gemischt; das Reagenzglas bringt man 1—2 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad, kühlt rasch ab und gibt 2—3 Tropfen einer alkoholischen Thiophenlösung (10—20 Tropfen : 100 ccm Alkohol) hinzu. Man bringt das Glas wieder ins siedende Wasserbad. Es entsteht eine kirschrote Farbe, wenn Milchsäure vorhanden ist, die auch nach dem sofortigen Abkühlen bestehen bleibt.

Beurteilung.

Empfindliche Reaktion.

4. Der von J. Boas³⁾ angegebene Nachweis beruht auf der Oxydation von Milchsäure zu Aldehyd durch Erhitzen der Lösung mit Schwefelsäure (5 ccm) und etwas Braunstein in einem Destillationsapparate. Das übergehende Aldehyd wird in alkalischer Jodlösung oder in Nessler's Reagens aufgefangen. — Bildung von Jodoform oder rotbraunem Aldehydquecksilber.
5. Nach W. Thomas⁴⁾ gibt Milchsäure mit mäßig verdünnter Chromsäurelösung im Wasserbade erwärmt eine rotbraune Färbung.

Quantitative Bestimmung nach O. v. Fürth und D. Charnass.⁵⁾

Prinzip.

Die isolierte Milchsäure wird in einem besonderen Apparate in schwefelsaurer Lösung mit $\frac{1}{20}$ n-Permanganatlösung zu Aldehyd oxydiert $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; dieser wird nach M. Ripper titriert; das Verfahren von Ripper beruht darauf, daß eine Aldehydlösung mit einer Kaliumhydrosulfatlösung von titrimetrisch ermitteltem Gehalte versetzt wird; es erfolgt eine Bindung der Sulfite durch den Aldehyd; der Sulfitüberschuß wird auf jodometrischem Wege bestimmt. Ein Mol. Aldehyd bindet ein Mol. des Hydrosulfits.

$\text{SO}_2 + \text{J}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{10}$ Aldehyd oder $\frac{0,0044}{2} = 0,0022$ g Aldehyd.

Ausführung.

1. Isolierung der Milchsäure nach F. N. Schulz.⁶⁾

250 ccm Harn — eiweißhaltiger wird durch Aufkochen mit verdünnter Essigsäure vom Eiweiß befreit — werden mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann erst über freier Flamme, weiter auf dem Wasserbade zum dicken Sirup eingedampft. Der Rückstand wird mit 15 ccm 10%iger Salzsäure gut verrieben und 2—2½ Stunden in einem besonders für die Extraktion breiiger

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1905. 42. 1080.

²⁾ Journ. of Physiol. 1907. 35. 247.

³⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1893. 19. 940.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1907. 50. 540.

⁵⁾ Biochem. Zeitschr. 1910. 26. 199.

⁶⁾ Neubauer-Huppert, Analyse des Harnes. VI. Aufl. C. W. Kreidel, Wiesbaden 1910.

Massen konstruierten Extraktionsapparate mit Äther extrahiert (Fig. 30). Dann wird der Äther in dem zur Extraktion benutzten Kolben mit etwa 30 ccm ammoniakhaltigem Wasser versetzt und der Äther vollständig entfernt. Man dampft zweckmäßig fast bis zur Trockene ein, um allen Äther zu beseitigen. Die so erhaltene Flüssigkeit dient zur Milchsäurebestimmung nach v. Fürth und Charnass. (Der Äther muß ganz rein sein.)

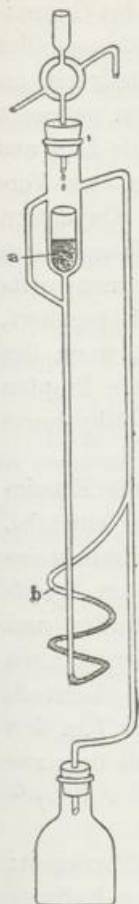


Fig. 30.

2. Milchsäurebestimmung.

Hiezu findet der Apparat¹⁾ Fig. 31 Anwendung.

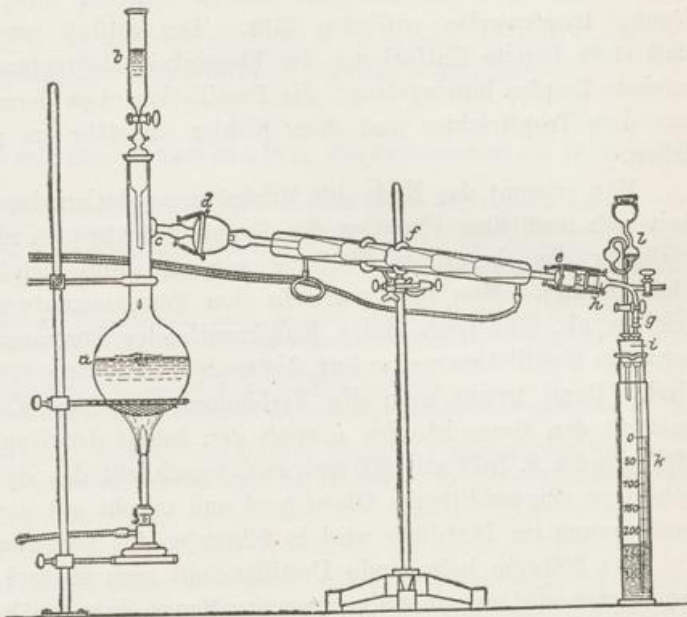


Fig. 31.

Der Kolben *a* wird mit 300 ccm verdünnter Schwefelsäure (am besten 1%ig) und mit der zu analysierenden Milchsäurelösung beschickt. Die Menge der Milchsäure soll zweckmäßigerweise 0,4 g nicht überschreiten.

Sodann wird der Tropftrichter *b* durch Ansaugen (mit Hilfe eines in seine obere Öffnung eingepaßten Gummistopfens mit Schlauchansatz) von unten her mit einer $\frac{1}{20}$ n-Kaliumpermanganatlösung bis zum Beginne seiner 50 ccm fassenden Teilung gefüllt und dabei darauf geachtet, daß sich unterhalb des Glashahnes nicht etwa Luftblasen befinden. Der gefüllte Tropftrichter wird fest in den für ihn bestimmten, leicht gefetteten Glasschliff eingesetzt und der Verschuß durch Einhängen der Spiralfeder versichert.

Jetzt wird der Meßzylinder *k* mit etwa 50 ccm Wasser beschickt, der Gummistopfen *i* eingesetzt, der Vorstoß *h* eingefügt, dieser mit dem Kühler *f*

¹⁾ Apparat liefert die Glasbläserei von H. Gareis, Wien IX. Hörlgasse.

und der letztere durch das Ansatzrohr *c* mit dem Destillationskolben verbunden. Nunmehr setzt man noch den Kugeltrichter *l*, dessen Kugeln zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind, in die für ihn bestimmte Bohrung des Gummistopfens *i* ein und überzeugt sich endlich von dem genauen Verschlusse aller Verbindungen und dem Funktionieren der Kühlung. Die Flüssigkeit im Destillationskolben *a* wird vorsichtig angeheizt und zum Kochen gebracht (Drahtnetzunterlage). Man setzt das Kochen so lange fort, bis alle Luft aus dem Apparate vertrieben ist und die Flüssigkeit der Vorlage in dem Vorstoße *h* zurückzusteigen beginnt. Erst dann wird mit der Oxydation begonnen, und zwar in der Weise, daß man, während die Flüssigkeit im Destillationskolben in mäßigem Sieden erhalten wird, die Permanganatlösung tropfenweise zufließen läßt. Der Zufluß wird derart reguliert, daß stets bereits Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat, wenn der nächste Tropfen hineingelangt, die Destillation etwa derart, daß die Tropfen aus dem Tropftrichter und dem Kühler ungefähr im gleichen Rhythmus fallen.

Man erkennt das Ende der Milchsäureoxydation daran, daß die Flüssigkeit sich nach dem Einfallen der Permanganattropfen nicht mehr entfärbt, vielmehr eine braunrote Färbung annimmt und sich trübt (Braunsteinabscheidung). Man liest nunmehr den Permanganatverbrauch am Tropftrichter ab, läßt noch einige Kubikzentimeter Permanganat zufließen und setzt die Destillation weiter fort, bis noch etwa weitere 100 ccm übergegangen sind. Dann trennt man die Verbindung zwischen Kühler und Vorstoß, entfernt den Gummistopfen *i*, spült den Inhalt des Kugeltrichters *l* in den Meßzylinder *k*, füllt auf 300 ccm auf, verschließt den Zylinder mit dem zugehörigen eingeschliffenen Glasstöpsel und mischt gut durch. Die Aldehydbestimmung im Destillate wird in folgender Art vorgenommen.

Das 300 ccm betragende Destillat teilt man in drei gleiche Portionen; jede dieser wird mit einer abgemessenen Menge einer annähernd $\frac{1}{10}$ n-Kaliumhydrosulfitlösung (bereitet durch Auflösen von 6 g Kaliumhydrosulfit in 1 Liter Wasser) versetzt und zwar muß dieser Zusatz so bemessen sein, daß aller im Destillate vorhandene Aldehyd gebunden werden kann und dann noch ein nicht allzu kleiner Sulfitüberschuß übrig bleibt.

Ein Maß für die Menge vorhandener Milchsäure bietet der Verbrauch an Permanganat bis zur Beendigung der Oxydation. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Milchsäure erfordert zur Oxydation in saurer Lösung 1 ccm $\frac{1}{10}$ O oder 2 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄; je 1 ccm $\frac{1}{10}$ Milchsäure liefert je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Aldehyd, dieser bindet 2 ccm $\frac{1}{10}$ n-KHSO₃ und diese wiederum 2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod. Der schließliche Verbrauch an ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod bei der Titration nach Ripper sollte also theoretisch gleich sein der Zahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄, die zur Oxydation der Milchsäurelösung gebraucht wird; die Werte decken sich zwar nicht ganz, der Permanganatverbrauch gibt aber eine gute Orientierung über die zu erwartende Aldehydmenge.

Die mit dem Bisulfitüberschusse versetzten aldehydhaltigen Destillate läßt man nunmehr nach kräftigem Umschütteln mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit stellt man den Titer der angewandten Bisulfitlösung fest, indem man mehrere abgemessene Mengen mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung titriert.

Dann werden die drei Proben des Destillates nach Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert.

Berechnung.

Die drei gefundenen Werte (für je 100 ccm Destillat) werden zusammengezählt, daraus wird die gesamte Jodmenge und daraus wieder die Milchsäure berechnet.

Z. B. für die 100 ccm Destillat wurden jedesmal 20 ccm Bisulfitlösung, die 18,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entsprechen, vorgelegt; zum Zurücktitrieren waren 7,4, 8,1 und 8,1 ccm n/10-Jod nötig; es wurden demnach verbraucht 10,8, 10,1 und 10,1 ccm n/10-Jodlösung, für die 300 ccm Destillat zusammen 31,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod = $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Aldehyd, demnach $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{n}{10}$ Milchsäure = 0,0045 g Milchsäure; $31,0 \cdot 0,0045$ g = 0,1395 g Milchsäure.

Beurteilung.

Die Ausbeute beträgt nach dieser Methode etwa 90%. Das Verfahren wird von W. Dapper¹⁾ als brauchbar empfohlen.

Ein Verfahren zur Milchsäurebestimmung gibt J. Schneyer²⁾ an, das sich auf das von R. Meissner³⁾ für die Bestimmung von Milchsäure in Organextrakten empfohlene gründet; es beruht darauf, daß Milchsäure und milchsaure Salze, mit dem 5–6fachen Gewichte Schwefelsäure versetzt, bei gelindem Erwärmen Kohlenoxyd entwickeln. 1 Mol. Milchsäure = 1 Mol. Kohlenoxyd.

M. Polonowski⁴⁾ bringt Bemerkungen zur kolorimetrischen Bestimmung der Milchsäure im Urin. Der Urin wird mit Eiweißlösung und durch Fällung mit Natriummetaphosphat in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung geklärt und entfärbt, 1 ccm des Filtrates mit 5 ccm konz. Schwefelsäure und 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Kodeinlösung versetzt und die erhaltene gelbe Lösung kolorimetrisch mit Proben verglichen, die 0,01–0,1 g Milchsäure enthalten und in gleicher Weise behandelt wurden.

Siehe noch: K. Ishihara, Biochem. Zeitschr. 1913. 50. 468; A. Bellet, Bull. Soc. Chim. de France. 1913. [4] 13. 565; Chem. Centralbl. 1913. 84. II: 458 — M. E. Maver, Journ. Biol. Chem. 1917. 32. 71.

Eigenschaften.

Die d-Milchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol, Äther löslichen Sirup; sie verflüchtigt sich in sehr geringen Mengen mit Wasserdämpfen. Die freie Säure (Fleischmilchsäure) dreht rechts; die spezifische Drehung steigert sich mit der Konzentration; so betrug diese Drehung $[\alpha]_D$ nach F. Hoppe-Seyler und T. Araki⁵⁾ bei 39,8 g in 100 ccm = + 3,5°, bei 11,2 g in 100 ccm = + 1,7°. Umgekehrt ist dies bei den Lösungen der Salze, die in verdünnter Lösung stärker drehen, als in konzentrierter, z. B. 8,3–9,1 g Zinksalz in 100 ccm = – 6,58°, 4,18 g in 100 ccm = – 7,55°. Die fleischmilchsauren Salze drehen links. Das Zinksalz krystallisiert in glänzenden Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Fleischmilchsäure gibt die Liebensche Jodoformprobe nicht, wie die Gärungsmilchsäure; letztere, auch in Salzen, ist optisch inaktiv.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1913. 51. 398.

²⁾ Ebenda. 1915. 70. 294.

³⁾ Ebenda. 1914. 68. 175.

⁴⁾ Compt. rend. soc. d. biol. 1920. 83. 475; Chem. Centralbl. 1920. 91. II. 69; Pharm. Centralh. 1921. 62. 44.

⁵⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1895. 20. 365.

Nach C. Neuberg¹⁾ trifft die Angabe, daß die d-Milchsäure (Fleischmilchsäure) mit Jod und Alkalihydrat kein Jodoform gibt, nicht zu.

6. Aminosäuren.

Unter dem Namen Aminosäuren faßt man gewisse bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe (Proteine) entstehende Spaltungsprodukte zusammen; die verschiedenen Eiweißstoffe enthalten die gleichen Aminosäuren, wenn auch hie und da die eine oder die andere Aminosäure fehlt.

Solche Aminosäuren sind unter anderen in der aliphatischen Reihe das Glykokoll, das Alanin, die Aminoisovaleriansäure, das Leucin, die Asparaginsäure, die Glutaminsäure, das Lysin, das Arginin, das Cystin und Cystein, zwei schwefelhaltige Aminosäuren; in der aromatischen Reihe sind das Phenylalanin und das Tyrosin zu nennen.

Ob Aminosäuren im normalen Harn ausgeschieden werden, dafür liegt, wie Abderhalden bemerkt, kein einwandfreier Beweis vor, höchstens Spuren von Aminosäuren könnte der normale Harn enthalten. Aus normalem Harn wurde mit Sicherheit Glykokoll isoliert. (Embden, Reese, Marx, A. v. Reuss.) Nach den Ergebnissen der Arbeiten von W. Henriques und S. P. L. Sörensen kommen sowohl Aminosäuren, als auch Polypeptide als normale Bestandteile im Menschenharn vor, so daß also jeder Harn kleine Mengen freier Aminosäuren enthält; der Aminosäurenstickstoff soll etwa 0,5–2,0% des gesamten Stickstoffes im Harn betragen. Aminosäuren werden gewöhnlich abgebaut, desamidiert, das abgespaltene Ammoniak dient zur Harnstoffbildung.

Häufig erscheinen Aminosäuren, manchmal in recht großer Menge, unter pathologischen Verhältnissen im Urin; so finden sich bei der akuten Leberatrophie Leucin und Tyrosin, bei der Cystinurie tritt Cystin auf; beträchtliche Mengen von Aminosäuren wurden bei Pneumonie besonders zur Zeit der Krise, bei Diabetes, Typhus, bei Leukämie und vor allem im Harn von Gichtkranken (hier Glykokoll) vorgefunden.

Die biologische Bedeutung dieser Aminosäuren ist noch wenig erforscht.

Die Aminosäuren sind, da sie in ihrem Moleküle die Carboxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthalten, zugleich Säuren und Basen. Nach der Zahl der eingetretenen Aminogruppen unterscheidet man Mono-, Di- und Poly-Aminosäuren.

Als Säuren geben sie mit Metalloxyden und Metallhydroxyden Salze, in ihren alkoholischen (absoluter Alkohol) Lösungen durch Einleiten von Salzsäuregas Ester. (Th. Curtius.)

Als Basen geben sie mit Säuren Salze, werden durch die meisten Alkaloidreagenzien gefällt und liefern mit Benzoylchlorid, β -Naphthalinsulfochlorid und Phenylisocyanat in alkalischen Lösungen zu ihrer Isolierung und Kennzeichnung wichtige Verbindungen.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1912. 43. 500.