

1.  $V$  = Harnvolumen;
2.  $H$  = Harnsäure in Grammen;
3.  $X$  = Xanthinkörper in Grammen;
4.  $N$  = Stickstoff in Grammen;
5.  $NTO'$  = Nettooxydationszahl in saurer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Chamäleon;
6.  $UTO'$  = Harnsäureoxydationszahl in saurer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Chamäleon;
7.  $RTO'$  = Restkörperoxydationszahl in saurer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Chamäleon;
8.  $NTO'$  = Nettooxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Ferricyankalium;
9.  $UTO'$  = Harnsäureoxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Ferricyankalium;
10.  $RTO'$  = Restkörperoxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  n-Ferricyankalium;
11. auf 100  $NTO'$  entfallen  $UTO'$  und  $RTO'$ ;
12. auf 100  $NTO'$  entfallen  $UTO'$  und  $RTO'$ ;
13.  $\frac{NTO'}{N}$  } Diese Werte bezeichnet man als den kalorischen Verlust an sauren oder
14.  $\frac{NTO'}{N}$  } alkalischen Restkörpern samt Harnsäure im Vergleiche mit dem Gesamtstickstoffe des Harnes.

#### Beurteilung.

Das unter I erwähnte Verfahren kann im wesentlichen seinen Zweck erfüllen. Die Methoden, bei denen die Prüfung des Rückstandes des vergorenen Harnes auf reduzierende Nichtzuckerstoffe empfohlen wird, sind fehlerhaft; durch die Hefe können störende und verunreinigende und reduzierende Stoffe in den Harn gelangen. Auch andere empfohlene Reagentien, Methylenblau usw. erfüllen hier nicht ihren Zweck.

Das von Niemilowicz und Gittelmacher-Wilenko angegebene Verfahren wird wohl kaum praktische Verwendung finden.

#### 25. Inosit. (Cyclose. Dambose.) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ oder $C_6H_6(OH)_6$ .

Der von Scherer entdeckte Inosit ist als Hexaoxyhexahydrobenzol aufzufassen und ist kein Zucker. Im normalen Harn soll er nach F. Hoppe-Seyler und nach E. Starkenstein in Spuren vorhanden sein, etwas reichlicher nach ganz übermäßigem Trinken. F. Rosenberger fand ihn im normalen Menschenharn. Er kommt ferner vor bei Albuminurie, bei Diabetes insipidus und mellitus, bei pathologischen Zuständen, bei denen eine vermehrte Harnausscheidung vorhanden ist. Man spricht dann auch von einer Inositurie. Nach Starkenstein ist die Inositurie aber als keine besondere Stoffwechselstörung anzusehen. Starkenstein fand im Liter des normalen Harnes etwa 0,8 g. Chemische Beziehungen zu den Kohlenhydraten (Hexosen) sind zurzeit nicht als sicher, vielleicht als wahrscheinlich zu betrachten, nach E. Starkenstein hätte der Inosit solche zum Phosphorstoffwechsel. Inosit ist im Pflanzenreiche in den Vegetabilien als Phytin (Inosithexaphosphorsäureester) weit verbreitet, das durch Fermente der tierischen Gewebe in Phosphorsäure und Inosit gespalten wird.

#### Darstellung.

Der Inosit muß aus dem Harn abgeschieden werden, wenn er erkannt werden soll.

Man konzentriert nach Boedeker und Cooper-Lane<sup>1)</sup> mehrere Liter Harn, nachdem zuerst vorhandenes Albumin abgeschieden ist, bis auf den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1861. 117. 118.

vierten Teil, fällt dann mit Barytwasser aus, filtriert und versetzt das Filtrat mit so viel Bleiessig, als noch ein Niederschlag entsteht. Den Bleiessig-niederschlag läßt man zwei Tage stehen, filtriert ihn, wäscht ihn mit wenig Wasser aus, suspendiert den Niederschlag in Wasser und zerlegt ihn durch Schwefelwasserstoff. Man filtriert das Schwefelblei ab, wäscht es aus, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und läßt an einem kühlen Orte stehen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Harnsäurekrystalle werden abfiltriert, das Filtrat wird möglichst konzentriert und kochend mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gefällt. Entsteht eine starke, dem Glase anhaftende Fällung, so gießt man die heiße alkoholische Lösung ab; bei dem Ausfallen eines flockigen, nicht klebrigen Niederschlages filtriert man die heiße Lösung durch einen erwärmten Trichter und läßt das Filtrat erkalten.

Sind nach 24 Stunden Inositskrystalle ausgeschieden, so filtriert man und spült die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol ab. Man löst dann auch zweckmäßig den auf Zusatz von heißem Alkohol erhaltenen Niederschlag in wenig kochendem Wasser, fällt nochmals mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol und gießt wieder ab.

Sind aber keine Krystalle von Inosit ausgeschieden, so versetzt man das klare, kalte alkoholische Filtrat nach und nach unter Umschütteln mit Äther, bis eine milchige Trübung entsteht, und läßt 24 Stunden stehen. Wenn Äther in hinreichender Menge zugesetzt worden ist (zuviel Äther schadet nicht), ist aller Inosit in Form schöner perlmutterglänzender Blättchen abgeschieden.

Ähnlich verfahren auch P. Mayer<sup>1)</sup> und E. Starkenstein.<sup>2)</sup>

Nach letzterem wird der von Eiweiß befreite Harn erst mit Bariumnitrat, dann mit Silbernitrat ausgefällt und das Filtrat durch Zusatz von Natriumphosphat und Natronlauge vom Silber, von den alkalischen Erden usw. befreit; dann wird das gewonnene Filtrat nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure mit neutralem Bleiacetat behandelt; das Filtrat wird mit Bleiessig und Ammoniak gefällt und der mit Wasser angeschüttelte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Bleisulfidniederschlage verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, kocht die Lösung mit guter Blutkohle und verdampft das farblose und klare Filtrat nach Zusatz von Eisessig fast zur Trockne. Man löst den Rückstand nochmals in wenig konzentrierter Essigsäure und fügt absoluten Alkohol oder besser Methylalkohol hinzu. Den nach einiger Zeit abgeschiedenen Inosit kann man auf einem gewogenen Filter sammeln, mit Äther auswaschen, trocknen und wägen.

Nachweis.

1. Dampft man eine kleine Menge Inosit in einer kleinen Porzellanschale mit etwas Salpetersäure bis fast zur Trockne ein, bringt vor-

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. 1907. 2. 398.

<sup>2)</sup> Zeitschr. exp. Pathol. Therap. 1909. 5. 378; Zeitschr. physiol. Chem. 1909. 58. 162; Biochem. Zeitschr. 1910. 30. 56.

Nachweis, Unterscheidung und Trennung der verschiedenen im Harn vorkommenden Zuckerarten und der durch verschiedene chemische und physikalische Reaktionen und Eigenschaften das Vorhandensein von Zucker verräthenden Stoffe.

|                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Das zu prüfende eventuelle Harn reduziert Fehling'sche und Wiesmuth'sche; es können vorhanden sein: |                                                                                                                                                                                                            |
| Von Zuckerarten:<br>Harnzucker (Glykose, Dextrose), Lävulose,<br>Lactose, Maltose                   | Von anderen Stoffen:<br>Pentosen, Glykuronidverbindungen, Alkaptone, die verschiedenen 8, 200 genannten normalen <sup>1)</sup> und anormalen Harnbestandtheile, Stoffe nach dem Einnehmen von Medikamenten |

Es wird in der Seite 282 u. 300 angegebenen Weise vorgehen:

| a) Die Gärung verläuft positiv, der Gärückstand reduziert nicht mehr                                                                    | b) Die Gärung verläuft positiv, der Gärückstand reduziert | c) Die Gärung verläuft negativ, der Gärückstand reduziert                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Es können vorhanden sein:                                                                                                               | Es sind vorhanden:                                        | Es können vorhanden sein:                                                                                                                                              |
| Dextrose oder Lävulose oder Maltose.<br>Probe von Seliwanoff im Harn direkt vorgenommen positiv, im verdünnten Harn negativ = Lävulose. | Dextrose oder Lävulose oder Maltose.                      | Lactose, Pentosen, Glykuronidverbindungen, Alkaptone, die verschiedenen normalen <sup>1)</sup> und anormalen Bestandtheile, Stoffe nach dem Einnehmen von Medikamenten |

Probe von Seliwanoff im Harn direkt negativ = Dextrose oder Maltose.

Trennung dieser beiden:

N-Gehalt des Ozeons der Dextrose = 16,7%.

N-Gehalt des Ozeons der Maltose = etwa 10,0%.

Polarisation des Maltose in Pyridinalkohol = Rechtsdrehung.

Polarisation des Glykose in Pyridinalkohol = Linksdrehung.

Maltose soll Barfoed'schen Reagens nicht reduzieren.

Lävulose könnte neben Dextrose vorhanden sein; das kann der Fall sein, wenn die durch die titrimetrische oder gewichtsanalytische Bestimmung gefundenen Zuckerwerte mit den durch die Polarisation gefundenen nicht übereinstimmen, da die Linksdrehung der Lävulose die Rechtsdrehung der Dextrose beeinflusst, doch s. S. 332. Dies kann auch durch Glykuronid- und  $\beta$ -Oxybuttersäure erfolgen; der Gärückstand wird dann Linksdrehung zeigen; s. bei Trennung der Glykuronidverbindungen und der  $\beta$ -Oxybuttersäure.

| Polarisation des Gärückstandes                                                                       | Polarisation des Gärückstandes                                                                       | Polarisation des Gärückstandes                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Es ergibt sich eine Rechtsdrehung = Lactose (nur im Fruchtharn s. c).                                | Es ergibt sich eine Rechtsdrehung = Lactose (nur im Fruchtharn s. c).                                | Es ergibt sich keine Änderung der Polarisationsebene                                                                                 |
| Es ergibt sich eine Linksdrehung = Glykuronidverbindungen, $\beta$ -Oxybuttersäure. (Nachweis s. c). | Es ergibt sich eine Linksdrehung = Glykuronidverbindungen, $\beta$ -Oxybuttersäure. (Nachweis s. c). | Anwesenheit von Pentosen, Alkaptone, sauren usw.                                                                                     |
| Pentosen, Alkaptone (s. c).                                                                          | Pentosen, Alkaptone (s. c).                                                                          | Im Gärückstand, im Harn direkt Blausäure Probe positiv, Reduktion von Fehling'scher Lösung = Pentose.                                |
|                                                                                                      |                                                                                                      | Harn reduziert Fehling'sche Lösung, Ammoniakalische Silberlösung, schwärzt sich beim Stehen an der Luft von obenher = Alkaptoneharn. |

<sup>1)</sup> Harn mit hohem Harnsäuregehalt kann stark reduzieren; ein 0,10% Harnsäure enthaltender Harn u. B. ebenso stark, wie einer mit 0,2% Glykose.

Nimmt man unmittelbar nach der Erledigung der Reduktionsproben die Polarisation des Harnes vor,  
so ist folgendes zu beachten:

| Polarisationswerte<br>der in Betracht kommenden<br>Zucker.                                                                                                                                                                                 | Der Harn zeigt Rechtsdrehung.<br>Es können vorhanden sein:<br>Dextrose, Maltose, Lactose                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Der Harn zeigt Linksdrehung.<br>Es können vorhanden sein:<br>Lävulose, Glykuronsäureverbin-<br>dungen, $\beta$ -Oxybuttersäure                             | Polarisationswerte<br>der in Betracht kommenden<br>Zucker.                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Dextrose, Glykose.<br>Spez. Drehungsvermögen<br>$[\alpha]_D = +52,74^\circ$ .<br>1 g Glykose in 100 ccm Was-<br>ser im 200 mm-Rohr<br>= +1,0548°.<br>1° Drehung im 200 mm-Rohr<br>= 0,9434 g Dextrose $\left(\frac{1}{1,0548}\right)$ . | NB! Durch gleichzeitige Anwesenheit von Dextrose und Lävulose, oder von<br>Glykuronsäureverbindungen, von $\beta$ -Oxybuttersäure wird die Polarisation beeinflusst;<br>die abgelesene Drehung entspricht dann nicht dem wahren Gehalte an Zucker.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                            | 4. Lactose, Milchzucker.<br>Spez. Drehungsvermögen<br>$[\alpha]_D = +52,53^\circ$ .<br>1 g Lactose in 100 ccm Was-<br>ser im 200 mm-Rohr<br>= +1,0506°.<br>1° Drehung im 200 mm-Rohr<br>= 0,9518 g Lactose $\left(\frac{1}{1,0506}\right)$ . |
| 2. Lävulose.<br>Spez. Drehungsvermögen<br>$[\alpha]_D = -92^\circ$ .<br>1 g Lävulose in 100 ccm Was-<br>ser im 200 mm-Rohr<br>= -1,84°.<br>1° Drehung im 200 mm-Rohr<br>= 0,543 g Lävulose $\left(\frac{1}{1,84}\right)$ .                 | Man muß vergären:<br>Die Vergärung fällt im rechtsdrehend. Harn<br>positiv aus negativ aus<br>Dextrose, Maltose.<br>Trennung wie oben.<br>Der Gärrückstand<br>zeigt Rechtsdreh-<br>ung = Lactose.<br>Nachweis dieser<br>siehe oben.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | positiv aus negativ aus<br>Es kann vorhanden<br>sein Lävulose.<br>Seliwanoffsche<br>Probe im Harn<br>direkt tritt ein;<br>im vergorenen<br>bleibt sie aus. | 5. Maltose (Anhydrid).<br>Spez. Drehungsvermögen<br>$[\alpha]_D = +136,5^\circ$ .<br>1 g Maltose in 100 ccm<br>Wasser im 200 mm-Rohr<br>= +2,73°.<br>1° Drehung im 200 mm-Rohr<br>= 0,366 g Maltose $\left(\frac{1}{2,73}\right)$ .          |
| 3. Saccharose.<br>Spez. Drehungsvermögen<br>$[\alpha]_D = +66,5^\circ$ .<br>1 g Saccharose in 100 ccm<br>Wasser im 200 mm-Rohr<br>= +1,33°.<br>1° Drehung im 200 mm-Rohr<br>= 0,7518 Rohrzucker $\left(\frac{1}{1,33}\right)$ .            | NB! Lävulose neben Dextrose (bei 1 Teil Dextrose und 1,8 Teil Lävulose würde<br>sogar die Polarisation $\pm 0$ sein) ist nachgewiesen, wenn die quantitative Bestimmung des<br>Zuckers einen höheren Wert ergibt, als die polarimetrische und wenn die Isolierung der<br>Lävulose durch eines der angegebenen Verfahren erfolgen kann (S. 332). Dextrose neben<br>Glykuronsäureverbindungen oder $\beta$ -Oxybuttersäure ist vorhanden, wenn die Gär-<br>probe einen höheren Wert ergibt, als die polarimetrische Bestimmung und wenn der<br>Gärrückstand links dreht. |                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                              |
| Nach der Inversion dreht die<br>Lösung (1 g in 100 ccm)<br>= -0,461°.                                                                                                                                                                      | Optisches Verhalten der Osazone nach C. Neuberg. <sup>1)</sup><br>0,2 g Osazon in einer Mischung von 4 ccm reinem Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol im 100 mm-Rohr polarisiert:<br>Glykose-Phenylosazon = -1° 30' Maltose-Phenylosazon = +1° 30' Methylphenyl-Lävuloseosazon = +1° 40'<br>Lactose- " = $\pm 0^\circ$ $\delta$ -Galaktose- " = +0° 48'                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                            | 1) Berl. Bericht, 1899. 32. 3384.                                                                                                                                                                                                            |

sichtig Spuren Ammoniak hinzu und befeuchtet mit Chlorcalciumlösung, so entsteht beim vorsichtigen Verdunsten des Schaleninhaltes bis zur Trockene eine rosenrote Färbung. Bildung von rhodizonsaurem Kalk, von Salzen des Tetraoxychinons und der Rhodizonsäure (J. Scherer<sup>1)</sup>, L. Maquenne.<sup>1)</sup>)

Nach E. Salkowski<sup>2)</sup> bringt man je einen Tropfen der Inositolösung, der Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), der Chlorcalciumlösung in einem Porzellanschälchen zusammen, gibt einen Tropfen einer 1%igen Platinchloridlösung hinzu und verdampft zur Trockene; es tritt die rosarote Färbung ein, die an der Luft orange wird.

#### Beurteilung.

Kohlenhydrate geben diese Reaktion nicht. Nach Boedecker soll man den Ammoniakzusatz überhaupt unterlassen, da leicht Mißfärbung eintreten kann. Löst man den Rückstand nach der Behandlung mit Salpetersäure in wenig Wasser und gibt Strontiumacetat hinzu, so entsteht nach Seidel<sup>3)</sup> Violettfärbung des festen Beschlages.

Die Probe nach Salkowski soll viel sicherer sein.

2. Fügt man zu einer konz. Lösung von Inosit in einer Porzellanschale — man verdunstet die Lösung bis fast zur Trockene — einen Tropfen neutraler Quecksilbernitratlösung, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der bei vorsichtigem Erwärmen rot wird; die Farbe verschwindet beim Erkalten, kommt aber beim gelinden Erwärmen wieder (Gallois).<sup>4)</sup>

#### Beurteilung.

Zucker und Eiweiß müssen entfernt, Mercurinitrat darf nicht im Überschusse vorhanden sein; die Probe ist dann eine sichere.

#### Eigenschaften.

Der Inosit bildet meist blumenkohlartig gruppierte rhomboedrische, durchsichtige Krystalle, die an trockener Luft schnell verwittern; er löst sich in Wasser mit süßem Geschmacke und ist in starkem Alkohol und Äther unlöslich; in Essigsäure löst er sich leicht und krystallisiert daraus besonders schön. Seine Lösungen sind optisch inaktiv; er gibt mit Phenylhydrazin keine Verbindung und gärt mit Bierhefe nicht. Alkalische Kupfer- und Wismutlösung, auch Knappsche Lösung, werden nicht reduziert. Aus wässriger Lösung wird er nicht durch neutrales, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt. Er schmilzt bei 217°, nach anderer Mitteilung bei 225°.

#### 26. Chondroitinschwefelsäure. $C_{18}H_{26}NO_{13} \cdot SO_3 \cdot OH$ .

Die Chondroitinschwefelsäure, eine Ätherschwefelsäure, ist nach K. A. H. Moerner<sup>5)</sup> in nur kleinen Mengen, nach Ch. Pons zu 0,08—0,09 g in der Tagesmenge, im Harne vorhanden. Von ersterem wurde sie als normaler Bestandteil des Harnes zuerst nachgewiesen. Ihr kommt eine gewisse

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1852. 81. 375; Maquenne, Compt. rend. 1887. 104. 225. 297. 1719; Bull. d. la Soc. chim. 1887. 47. 290; 1887. 48. 58.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 1911. 69. 479.

<sup>3)</sup> Dissertat. Dorpat. 1884.

<sup>4)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1865. 4. 264.

<sup>5)</sup> Skand. Archiv Physiol. 1895. 6. 378