

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. Scherer¹⁾, L. Maquenne.¹⁾

Nach E. Salkowski²⁾ bringt man je einen Tropfen der Inosidlösung, 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 Seidel³⁾ 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).⁴⁾

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. Moerner⁵⁾ 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

¹⁾ 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.

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1911. 69. 479.

³⁾ Dissertat. Dorpat. 1884.

⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1865. 4. 264.

⁵⁾ Skand. Archiv Physiol. 1895. 6. 378

Bedeutung insoferne zu, weil sie in angesäuerten eiweißhaltigen Flüssigkeiten mit dem Eiweiß Niederschläge erzeugt. Nach K. A. H. Moerner enthält jeder Harn, wenn auch nur Spuren, Serumalbumin, das nach Zusatz von Essigsäure mit der Chondroitinschwefelsäure die bekannte Fällung erzeugt, die wir als sogenanntes Nucleoalbumin bezeichnen (s. Nucleoalbumin).

Die im normalen Harn vorkommende Menge ist größer, als vom gleichzeitig vorhandenen Eiweiß gebunden werden kann. Man gibt deswegen bei ihrer Isolierung etwas Serum zum Harn.

Nachweis und Darstellung nach K. A. H. Moerner.

Zum Nachweis und zur Gewinnung der nicht dialysablen Chondroitinschwefelsäure wird der Harn, der normale oder eiweißhaltige, dialysiert, um die die Fällung hindernden Salze zu entfernen und zwar solange gegen fließendes Wasser, bis er nur noch geringe Mengen Chloride enthält. Der Rückstand von der Dialyse wird mit einer geringen Menge Blutserum (1,5 ccm auf 1 Liter Harn) oder mit Serumalbumin (0,25 g) und mit wenig Essigsäure bis zu 0,1–0,2% versetzt. Man läßt zum Abscheiden der Verbindung der Chondroitinschwefelsäure mit dem Eiweiß stehen oder man schüttelt zum Erreichen dieses Zweckes die Flüssigkeit mit Chloroform und sammelt den nach 1–2tägigem Stehen abgeschiedenen Niederschlag auf einem Filter. Den Niederschlag löst man in schwachem Ammoniak und untersucht die Lösung, ob sie beim Erwärmen mit Salzsäure Schwefelsäure und Chondrosin liefert. Man prüft die Lösung durch Zusatz von wenig Chlorbarium auf Schwefelsäure, bringt die klar gebliebene oder die trüb gewordene Flüssigkeit nach dem Filtrieren auf einen Salzsäuregehalt von 2,5–5% und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Die freigewordene Schwefelsäure hat sich in der braun gewordenen Flüssigkeit als Bariumsulfat abgeschieden. Das Chondrosin wird dadurch erkannt, daß das vom Bariumsulfat abgeschiedene Filtrat nach dem Zusatze von stark alkalischer Fehlingscher Lösung bis zur alkalischen Reaktion beim Erwärmen Kupferoxydul abscheidet. Es muß neben dem positiven Ausfall der Reduktion auch die Anwesenheit von Schwefelsäure nachgewiesen sein, wenn auf die Gegenwart von Chondroitinschwefelsäure geschlossen werden will, da das in gleicher Weise aus dem Harn zu gewinnende Mucoïd auch Kupferlösung reduziert, jedoch keine Schwefelsäure enthält.

Um ausgefallenes Bariumsulfat nicht zu übersehen, zumal bei ausgeschiedenem Eiweiß, empfiehlt es sich in zweifelhaften Fällen, die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch zu machen, wodurch das Eiweiß in Lösung gebracht und gelöstes Bariumsulfat abgeschieden wird. Schwefelsäure und ausgeschiedenes Kupferoxydul ermittelt man unter Umständen quantitativ.

Ch. Pons¹⁾ hat ein ähnliches Verfahren angegeben.

Den Gehalt der Chondroitinschwefelsäure an Schwefel kann man nach Schmiedeberg zu 5,7% annehmen.

¹⁾ Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. u. Patholog. 1907. 9. 393.

Eigenschaften.

Die freie Säure ist leicht zersetzlich und läßt sich schwer oder nicht in reinem Zustande darstellen; sie zeigt in wässriger Lösung Linksdrehung; in solcher wird sie nur durch Bleiessig, Zinnchlorür, Quecksilberoxydulnitrat (nicht durch andere Metallsalze), gefällt. Verdünnte Essigsäure, wie Mineralsäuren geben keine Fällung; nur durch Zusatz von einem größeren Volumen Eisessig fällt die Säure in Flocken aus, die sich bei Wasserzusatz sofort wieder lösen. Aus Lösungen, die Eiweiß oder Leim enthalten, wird durch die Essigsäure (kein Überschuß) die oben erwähnte Verbindung ausgefällt.

Bei Gegenwart von Salzsäure zerfällt die Chondroitinschwefelsäure wie eine Ätherschwefelsäure in Schwefelsäure und in Chondroitin, eine einbasische Säure, das bei weiterem Erhitzen mit verdünnter Säure in Chondrosin gespalten wird, eine Fehlingsche Lösung stark reduzierende Substanz vom Charakter einer Aminosäure, die rechtsdrehend ist.

27. Nucleinsäure.

Nach K. A. H. Moerner findet sich Nucleinsäure ebenfalls in sehr kleinen Mengen im Harn; sie enthält etwa 10% Phosphor und ist frei von Schwefel. Sie läßt sich in ähnlicher Weise, wie die Chondroitinschwefelsäure abscheiden. Auch diese Säure gibt mit Eiweißkörpern bei dem Ansäuern mit Essigsäure Fällungen. Zum weiteren Nachweis der Nucleinsäure dient ihre Eigenschaft, durch Hydrolyse mit Mineralsäuren Phosphorsäure und Purinbasen abzuspalten.

Einen Teil der abgeschiedenen Nucleinsäure-Eiweißverbindung schmilzt man mit Soda und Salpeter und prüft in der salpetersauren Lösung mit molybdänsaurem Ammonium auf Phosphorsäure.

Zum Nachweis der Purinbasen wird nach Moerner der in der angegebenen Weise aus Harn erhaltene Niederschlag, die Eiweißverbindungen der Chondroitinschwefelsäure und der Nucleinsäure enthaltend, mit 0,1 normaler Schwefelsäure erhitzt, die neutralisierte Lösung mit Bleiessig gefällt, das im Überschuß zugesetzte Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft. In diesem wird mit ammoniakalischer Silberlösung auf Purinbasen geprüft; ein entstandener Niederschlag wird nach dem Auswaschen in wenig Salpetersäure ($D = 1,1$) gelöst; beim Erkalten scheiden sich Nadeln aus. Außer der Phosphorsäure muß der Nachweis der Purinbasen erbracht sein, wenn man Nucleinsäure als vorhanden ansehen will.

28. Phenole. (Oxybenzole.)

Im Harn kommen regelmäßig aromatische Substanzen vor, die entweder unter normalen Verhältnissen bei der Darmfäulnis aus den Eiweißstoffen (durch bakterielle Zersetzung dieser) entstehen oder Benzolderivaten der Pflanzennahrung entstammen. Im vermehrten Zustande treten diese Stoffe auf, wenn die Bedingungen für die Wirkung der Fäulnisfermente besonders günstig sind, sowohl innerhalb des Darmes, als auch bei Fäulnisprozessen außerhalb des Darmes (z. B. bei eitrigen Geschwüren, Carcinomen usw.). Diese durch die geschilderten Prozesse gebildeten Stoffe, Phenol, Kresol (die drei isomeren Kresole), Brenzkatechin, Indol (Skatol), kommen nicht als solche im Harn vor, weil sonst der Organismus sehr bald großen Schaden nehmen müßte, da diese Stoffe für ihn Gifte sind. Die genannten Substanzen werden vielmehr vor ihrem Eintritte in den Organismus in der Leber (und