

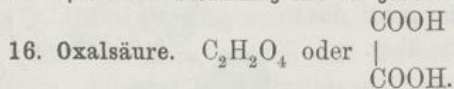
weise verdünnte Natronlauge zu, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot und geht allmählich in strohgelb über. Säuert man die gelb gewordene Flüssigkeit stark mit Essigsäure (Eisessig) an und erhitzt, so nimmt dieselbe zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung an; bei längerem Stehen bildet sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau (Reaktion Weyl-Salkowski). (Unterschied von Acetessigsäure, die sich durch vorheriges Kochen des Harns auch entfernen läßt.)

3. Fügt man zu einer Lösung oder zu Harn etwas wässrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Lösung oder der Harn sofort intensiv rot (Jaffé). Die Färbung bleibt länger bestehen. (Aceton zeigt nur rötlichgelbe, Kreatin eine gelbe, erst später in Rot übergehende Färbung.) Das Aceton kocht man am besten vorher weg.

Um aus dem Kreatininchlorzink reines Kreatinin darzustellen, löst man dasselbe in kochendem Wasser, zersetzt es durch Kochen mit fein verteiltem Bleioxydhydrat und entfärbt das Filtrat mit wenig Tierkohle. Beim Verdunsten bleibt das Kreatinin gemischt mit etwas Kreatin zurück, von dem es durch Ausziehen mit heißem absolutem Alkohol, in welchem Kreatin unlöslich ist, getrennt werden kann.

Wahl der Methode.

Zum qualitativen Nachweis im Harn direkt wendet man Methode 2, auch 3 an, für die quantitative Bestimmung eine der genannten Methoden.



Auch die Oxalsäure ist ein nie fehlender Bestandteil des Harns Gesunder, wenngleich nur geringe Mengen derselben nachzuweisen sind (bis 0,02 g in 24 Stunden). In Form des oxalsauren Kalkes findet sich dieselbe im Sedimente des alkalischen, häufig auch in dem des saueren Harnes, dann in den Harnsteinen.

Was die Ursache des Auftretens von Oxalsäure und oxalsaurem Kalk betrifft, so wird die Oxalsäure nach Lommel, Autenrieth und Barth zum allergrößten Teile, wenn nicht ausschließlich, im Organismus selbst gebildet. Cipollina¹⁾ fand

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1901. Nr. 20.

durch Versuche, daß die Milz, vielleicht auch die Leber und die Muskeln im stande sind, aus Harnsäure durch Oxydation Oxalsäure zu bilden. Das Vorkommen ist natürlich abhängig von den dem Organismus zugeführten Speisen, von denen eine große Reihe Oxalsäure oder oxalsauren Kalk fertig gebildet enthalten, welche ganz oder zum Teil als Kalkoxalat ausgeschieden werden. Solche Speisen sind Endivien, Tomaten, grüne Bohnen, Spargel, Kohl, Trauben, Äpfel, Honig u. s. w., auch oxalsäurehaltige Arzneimittel, wie Oxalsäure selbst, dann Rheum, Scilla, Senna, Baldrian u. s. w. erzeugen reichlicheres Auftreten von oxalsaurem Kalk im Harn. Ein anderer Teil der Oxalsäure wird erst im Körper aus Eiweiß oder aus Kohlehydraten gebildet, wobei dieselben zum Teil in Oxalate übergehen, statt sich vollkommen in Karbonate umzuwandeln; so wird nach dem Genuß von kohlensäurereichen Getränken (Champagner, Selterswasser), nach übermäßigem Zuckergenuß ein reichlicheres Auftreten von Oxalsäure — oxalsaurem Kalk — beobachtet.

In pathologischen Fällen tritt eine vermehrte Ausscheidung des oxalsauren Kalkes öfters ein, so besonders bei der Verlangsamung des Stoffwechsels in einer bestimmten Richtung, bei Störungen der Verdauungsorgane, bei nervösen Störungen, bei Ikterus, bei Lungentuberkulose. Vollkommen sicher gestellt ist eine vermehrte Oxalsäureausscheidung bei Diabetes mellitus, indem hier die stickstofffreien Substanzen sowohl unverbrannt als Zucker und unvollkommen oxydiert als Oxalsäure in den Harn übergehen können. Diese vermehrte Ausscheidung bezeichnet man als „Oxalurie“, wenngleich man diese Ausscheidung wohl nicht als eine selbständige, sondern nur als eine begleitende Krankheitserscheinung einer anderen Krankheit aufzufassen haben wird.

Eine lange andauernde Ausscheidung des Kalkoxalates kann auch in Störungen des Harnapparates und in Störungen der übrigen Systeme zu suchen sein; die übermäßige Produktion kann zur Bildung von Harnkonkretionen führen; auch in den sogenannten Nierensteinen ist diese Säure häufig enthalten.

Im Harnsedimente (s. d.) ist oxalsaurer Kalk ein häufiger Bestandteil; im normalen Harne kann sich sogar bei geringem Säuregrad desselben etwas Kalkoxalat beim Stehen ausscheiden;

ein nach Genuß der oben erwähnten Stoffe auftretender reichlicher Gehalt an diesen Krystallen ist ebenfalls ohne Bedeutung.

Darstellung und zugleich quantitativer Nachweis nach W. Autenrieth und H. Barth.¹⁾

Man versetzt die Tagesmenge Harn mit Chlorcalciumlösung im Überschuß, dann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, schüttelt gut durch und läßt über Nacht, d. h. 18—20 Stunden lang, stehen; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gießt man durch das Doppelfilter einer nicht zu kleinen Nutsche, gibt schließlich den Niederschlag darauf und spült mit wenig kaltem Wasser nach. Den gut abgesaugten Niederschlag bringt man in ein Becherglas und löst ihn in möglichst wenig heißer Salzsäure auf; es genügen gewöhnlich 30 ccm einer ca. 15%igen Säure. Die erhaltene Lösung schüttelt man in einer geräumigen mit Glasstopfen verschließbaren Flasche mit 4—5 Portionen von je 150 bis 200 ccm Äther, der 3% absoluten Alkohol enthält, tüchtig aus.

Die sämtlichen Ätherauszüge bringt man zunächst in einen trockenen Glaskolben und läßt sie etwa 1 Stunde lang ruhig stehen; allenfalls sich noch ausscheidende wässrige Tropfen trennt man von der Ätherlösung durch Filtrieren. Zum Äther gibt man 5 ccm Wasser, um beim Erhitzen die Bildung des Oxalsäurediäthyläthers zu verhindern, destilliert den Äther ab, schüttelt die rückständige Flüssigkeit, wenn nötig, mit wenig Blutkohle und filtriert wieder.

Das auf 3—5 ccm eingeeengte Filtrat versetzt man erst mit Chlorcalciumlösung, dann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, läßt einige Zeit absitzen und säuert mit verdünnter Essigsäure ganz schwach an. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hat, sammelt man das Calciumoxalat auf einem aschenfreien Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, verascht und glüht den Niederschlag in bekannter Weise.

Gefundenes CaO mit 1,6071 multipliziert = Oxalsäure.

Beurteilung.

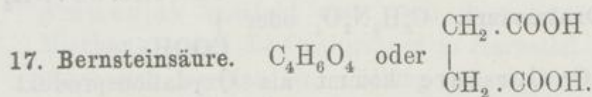
Die Vorzüge dieser Methode bestehen nach den Verfassern darin, daß man größere Mengen Harn in Arbeit nehmen kann, daß die Extraktion mit Äther aus einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung erfolgt und daß man nur die

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1902. 35. 330.

präformierte Oxalsäure bestimmt, da durch Vermeidung des Konzentrierens und Eindampfens des Harnes ein Übergang der Oxalsäure in die in Äther unlösliche Oxalursäure vermieden wird.

Eigenschaften der Oxalsäure.

Dieselbe kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in monoklinen Säulen, ist löslich in Wasser und Alkohol, läßt sich bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung auf 150° erhitzen, zerfällt aber, rasch und stärker erhitzt, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das charakteristische Salz, das Kalksalz, kristallisiert in zwei verschiedenen Kristallsystemen (monoklin und tetragonal) je nach der Darstellung. Beim langsamen Ausscheiden aus Lösungen (Harn) bestehen die Kristalle aus zierlichen, glänzenden und das Licht stark brechenden Quadratoktaedern, die mit Briefcouverten Ähnlichkeit haben. (S. Sedimente.)



Auch die Bernsteinsäure, Äthylendicarbonsäure, soll ein normaler Bestandteil des Harnes sein. Innerlich genommen geht dieselbe unverändert in den Harn über. Die in den gegorenen Getränken in geringen Mengen vorkommende Bernsteinsäure dürfte die Ursache für das Vorkommen dieser Säure im Harn bilden; nach reichlichem Spargelgenuß wurden große Mengen von Bernsteinsäure neben Ammoniak (aus dem Asparagin stammend) im Harn vorgefunden.

Darstellung.

Man gewinnt die Bernsteinsäure aus dem Harn, indem man denselben mit Baryt fällt, den Überschuß von Baryt durch Schwefelsäure entfernt und dann eindampft. Die konzentrierte Lösung wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Den Ätherrückstand reinigt man mit Salpetersäure, welche die Bernsteinsäure nicht angreift; der mit Wasser verdünnte braune Ätherextrakt wird zum Kochen erhitzt und während des Siedens tropfenweise so lange reine Salpetersäure hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch gelb gefärbt ist. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung kristallisiert die Bernsteinsäure leicht aus.