

2. Durch absoluten Alkohol wird die Substanz aus ihrer Lösung gefällt.
3. Nach längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz.
4. Sie reagiert in bekannter Weise mit Benzoylchlorid und Natronlauge.
5. Sie gibt noch in starker Verdünnung die Furfurolreaktion.

Eigenschaften.

Weißes, mehlartiges Pulver, dessen weitere Eigenschaften beim Nachweise erwähnt sind.

G. Glykogen. Erythrodextrin.

Im Harn von Diabetikern, besonders nach dem Gebrauche von Karlsbader Wasser, beim Abnehmen und Verschwinden des Zuckers fanden sowohl E. Reichardt wie auch W. Leube dextrinartige mit Jod sich braunrot färbende Substanzen, die alkalische Kupferlösung erst nach längerem Kochen reduzierten. Reichardt hielt diese Substanzen für Dextrin, Erythrodextrin, Leube für Glykogen. v. Alfthan fand neuerdings im Harn von Diabetikern Glykogen, dessen Vorkommen im diabetischen Harn auch leichter erklärlich wird, wie das von Erythrodextrin.

Die Substanzen wurden aus Harn durch Fällen mit Alkohol, Lösung der Fällung mit Wasser und Wiederfällen mit Alkohol u. s. w. gewonnen. Siehe Nachtrag.

Eigenschaften.

Beide Substanzen sind weiße mehlartige Produkte, das Erythrodextrin ist hygroskopisch und wird bald feucht und klebend. Die spezifische Drehung des Glykogens ist nach H. Huppert $[\alpha]_D = 196,6^\circ$, die des Erythrodextrins nach Lintner und Düll 196° . Mit Jod färben sich beide kastanienbraun. Gefällt werden beide durch Barythydrat, Kalkhydrat, Bleiessig, starke Essigsäure, Phosphorwolframsäure (aus salzsaurer Lösung). Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geben sie reduzierende Zucker.

25. Reduzierende Substanzen. Reduktionsvermögen des Harnes.

Außer den angegebenen Kohlehydraten enthält jeder Harn, in vermehrter Menge ein konzentrierter (z. B. Fieberharn), mehr

oder weniger reduzierende Bestandteile, welche leicht Sauerstoff aufnehmen und binden und infolge dessen auch reduzierend auf eine alkalische Kupferlösung beim Erwärmen einzuwirken vermögen.

Zu diesen Stoffen zählen die Harnsäure, das Kreatinin, Glykuronsäureverbindungen, Alkaptonsäuren, Harnfarbstoffe, dann auch die nach dem Einverleiben von verschiedenen Medikamenten (S. 210) auftretenden Substanzen.

Man hat besonders in neuerer Zeit der Bestimmung des Reduktionsvermögens im Harn ein größeres Interesse zugewendet, da man durch diese Bestimmung ein Maß für den Grad der sich im Organismus abspielenden Oxydationen zu erhalten glaubte.

Methoden zum Nachweise reduzierender Substanzen und Bestimmung des Reduktionsvermögens.

1. Man kann hierzu die Oxydationsmethode mit Fehling'scher, Pavyscher oder Knappscher Lösung einerseits und die Gärprobe andererseits in Anwendung ziehen (S. 226 u. 233). Bestimmt man im Harn direkt — selbstredend darf hier der Harn nicht vorher mit Bleiessig oder Quecksilbernitrats behandelt werden, da dadurch ein Teil der reduzierenden Körper entfernt würde — nach einer der bekannten titrimetrischen Methoden aus dem Verbräuche an Kupfer oder Quecksilber den Traubenzuckergehalt und bringt den durch Gärung gefundenen wirklich vorhandenen Dextrosegehalt in Abzug, so ist der Rest den im Harn vorhandenen reduzierenden anderen Substanzen zuzuschreiben. Oder man bestimmt im Harn den Verbrauch an Kupfer oder Quecksilber, vergärt dann 100 ccm Harn mit einem Stückchen Preßhefe einen Tag lang und wiederholt im Filtrate des vergorenen Harnes die titrimetrische Prüfung. Der für die reduzierenden Stoffe allein verbrauchte Gehalt an Cu und Hg wird auf Zucker berechnet und vom Ergebnisse im Harn direkt in Abzug gebracht.

2. Nach H. Hélier.¹⁾

10 ccm Urin werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und darauf mit Permanganatlösung (6,36 g im Liter) bis zum Eintritte einer bleibenden Rosafärbung titriert. Die Zahl (n) der verbrauchten Kubikzentimeter KMnO_4 -Lösung drückt direkt

¹⁾ Compt. rend. 1899. 129. 58.

das Reduktionsvermögen (P) des Urins aus, wenn dieser normale Konzentration besitzt, d. h. 20 g Harnstoff pro Liter enthält. Finden sich im untersuchten Harn nur m gr. Harnstoff pro Liter vor, so ist $p = 20 \cdot \frac{n}{m}$. Es ist also noch eine volumetrische Harnstoffbestimmung nötig. Nach H. Hélier gab der Harn gesunder Personen Werte von 12—15 ccm; bei dem größten Teil der chronischen Krankheiten wird dieses Reduktionsvermögen überschritten, bei gewissen akuten ist es niedriger.

3. Nach L. Niemilowicz.¹⁾

a) Oxydation in saurer Lösung.

Prinzip (s. auch S. 178).

Hier werden die reduzierenden Körper des Harnes mit Ausschluß der Zuckergruppe bestimmt und zwar alle Körper, welche leichter als die Harnsäure reduzieren, alle, welche diesbezüglich mit der Harnsäure gleichwertig sind, die Harnsäure selbst quantitativ und von den anderen Körpern nur teilweise diejenigen, welche der Harnsäure in Bezug auf die reduzierende Wirkung am nächsten stehen und quantitativ reichlich vorkommen. Andere Körper, auch diejenigen, welche durch Chamäleonüberschüsse leicht oxydiert werden, kommen nicht in Betracht.

Ausführung (S. 178).

Nach diesem Verfahren bestimmt man die Nettooxydationszahl (S. 181) ($NTO\%$ für 100 ccm Harn). Dann bestimmt man die Purinkörper nach Denigès (S. 176 u. 179) und die Xanthinkörper nach der Oxydationsfiltratmethode (S. 178) und ermittelt auf diese Art die Harnsäure. Diese Menge in Milligrammen wird durch 7,4 dividiert; man bekommt auf diese Weise denjenigen Teil der NTO -Zahl, der der Harnsäure entspricht; diese Harnsäurezahl bezeichnet man mit UTO ; die Differenz zwischen NTO und UTO ist die Restoxydationszahl RTO ; diese Restoxydationszahl bezeichnet uns nun diejenige Menge an $\frac{1}{10}$ Normal-Chamäleonlösung, die für die Oxydation der anderen reduzierenden Körper der Harnsäurestufe notwendig ist.

b) Oxydation in alkalischer Lösung. L. Niemilowicz und Gittelmacher-Wilenko.²⁾

Prinzip.

Hier dient auch die Harnsäure als Grenzkörper; als Oxydationsmittel wird $\frac{1}{50}$ N. Ferricyankaliumlösung, als Indikator das Alizarin in 0,1 % alkoholischer Lösung verwendet.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1902. 35. 264.

²⁾ Ebenda. 1902. 36. 165.

Ausführung.

Man gibt in einen Evakuierkolben mit Seitentubus 100 ccm Harn und schließt die Flasche mit einem Kautschukstöpsel mit zwei Bohrungen. In einer Bohrung steckt der beinahe kapillar ausgezogene Ablauf einer graduierten Bürette mit $\frac{1}{50}$ Normal-Ferricyankaliumlösung, in der zweiten ein ebenfalls beinahe kapillar ausgezogenes Röhrchen, welches an dem Luftende mit Schlauch und Federklemme versehen ist. Man evakuiert den Kolben und setzt durch den Schlauch 5 ccm 30%iger Natronlauge, darauf langsam tropfenweise unter schnellem Umschwenken 15 ccm $\frac{1}{50}$ Normal-Ferricyankaliumlösung hinzu. (Man schließt hier die Luft auf die leicht oxydierbaren Körper aus.) Dann öffnet man den Kolben, filtriert 100 ccm vollkommen klar ab, gibt dieselben in ein Becherglas mit 7 ccm lichter Weite, setzt 1 ccm ganz klare 0,1%ige Alizarinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{50}$ -Ferricyankalium (aus einer anderen Bürette) so lange, bis die zwei Absorptionsstreifen des alkalischen Alizarins in rot und gelb gerade verschwunden sind.

Man setzt wieder 1 ccm Alizarinlösung hinzu und titriert auf dieselbe Art und wiederholt das noch einmal.

Man überzeugt sich, daß bei richtiger Ausführung der Analyse die gleiche Strecke bereits nach der ersten Oxydation erreicht wurde, so daß man die zweite und dritte Teilstrecke, die nur zur Kontrolle der ersten dienen und nicht mehr als um 0,1 ccm differieren dürfen, nicht der Bruttooxydationszahl zuzählen darf.

Man wiederholt, wenn ein Harn bei der Nachoxydation etwa 12 ccm $\frac{1}{50}$ Normal-Ferricyankaliumlösung braucht, nach der entsprechenden Verdünnung des Harnes diese Bestimmung und nimmt diese Zahl zur Basis der Berechnung. (Braucht der Harn zur Nachoxydation unter 5 ccm, so setzt man zur Oxydation im Vakuum nur 12 oder 9 ccm der Ferricyankaliumlösung zu, noch 3 bzw. 6 ccm Wasser und zieht im Filtrat nur 10 bzw. 7,5 ccm der Ferricyankaliumlösung in Rechnung.) Die Berechnung der Nettooxydationszahl (NTO)¹⁾ nimmt man in folgender Weise vor.

¹⁾ Die Zahlen aus saurer Lösung bezeichnet man mit ', die aus alkalischer mit ''.

Von den 15 ccm der zuerst zugesetzten Ferricyankaliumlösung sind im Filtrate 12,5 ccm vorhanden, dazu kommt die zum zweitenmale zugesetzte Menge. Summa der beiden = Bruttooxydationszahl ($BTO\cdot$). Hiervon zieht man die Alizarinoxydationszahl (0,8) ab und dann ist

$$BTO\cdot - 0,8 \cdot \frac{6}{5} = \frac{NTO\cdot\%}{5}.$$

$NTO\cdot\%$ ist diejenige Menge $\frac{1}{10}$ Normal-Ferricyankaliumlösung, die nötig ist, um 100 ccm Harn mit Alizarin als Indikator auf gleiche Strecke zu oxydieren und $NTO\cdot$ ist dieselbe Zahl auf die ganze Harnmenge bezogen.

Um Harnsäurezahl ($UTO\cdot$) und Restzahl ($RTO\cdot$) zu bestimmen, muß man das Verhältnis zwischen Harnsäure und dem Ferricyankalium kennen. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Ferricyankalium = 9,5 mg Harnsäure. Die Harnsäuremenge in Milligramm wird mit 9,5 dividiert; der Quotient ist $UTO\cdot$, die Differenz $NTO\cdot - UTO\cdot = RTO\cdot$.

Zur Bestimmung der in folgender Tabelle angegebenen Zahlen sind fünf Analysen nötig, die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl, der Xanthinkörper nach der Oxydationsfiltratmethode, der Harnsäure durch Kombination der letzteren mit der Methode nach Denigès, der sauren NTO' Zahl und der alkalischen $NTO\cdot$. Das übrige ist Berechnung.

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. $NTO\cdot$ = Nettooxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N. Ferricyankalium;
 9. $UTO\cdot$ = Harnsäureoxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N. Ferricyankalium;
 10. $RTO\cdot$ = Restkörperoxydationszahl in alkalischer Lösung in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N. Ferricyankalium;
 11. auf 100 NTO' entfallen UTO' und RTO' ;
 12. auf 100 $NTO\cdot$ entfallen $UTO\cdot$ und $RTO\cdot$;
 13. $\frac{NTO'}{N}$ } Diese Werte bezeichnet man als den kalorischen Verlust
 14. $\frac{NTO\cdot}{N}$ } an sauren, resp. alkalischen Restkörpern samt Harnsäure
- im Vergleich mit dem Gesamtstickstoffe des Harnes.

Wahl der Methode.

Die unter 1. angegebene Methode wird in allen Fällen ihren Zweck erfüllen.