

Kleinere Mittheilungen.

Von

Prof. E. Salkowski.

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.)
(Der Redaction zugegangen am 30. September 1887.)

I. Hat das Kreatinin basische Eigenschaften?

Schon früher¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Angabe, welche dem Kreatinin stark alkalische Reaction zuschreibt, unrichtig ist und dass eine etwa vorhandene alkalische Reaction auf Verunreinigung mit alkalisch reagirenden Aschenbestandtheilen beruht, welche aus verschiedenen Quellen stammen können, namentlich aus dem bei der Darstellung angewendeten Baryumcarbonat. Diese meine Angabe hat keine allgemeine Anerkennung gefunden: so zählt Bunge²⁾ das Kreatinin noch unter den Mitteln auf, welche dem Organismus zur Tilgung der in ihm entstehenden Säuren zu Gebot stehen.

Dieser Umstand veranlasst mich, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Auf's Neue muss ich behaupten, dass möglichst reines Kreatinin nur minimal alkalisch reagirt und dass auch diese minimale alkalische Reaction nur auf Verunreinigung mit Aschenbestandtheilen beruht, welche ganz zu vermeiden nicht möglich zu sein scheint, sowie weiterhin, dass das Kreatinin keine Säure bindet, ebensowenig wie etwa das Leucin.

113 Milligr. Kreatinin wurden in Wasser gelöst, die Lösung tropfenweise mit $\frac{1}{4}$ Normalschwefelsäure versetzt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. IV, S. 133.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. IX, S. 62.

Wenn das Kreatinin in der That Säure bindet, würde die angewendete Quantität 1 chem. Normalsäure oder 4 chem. $\frac{1}{4}$ Normalsäure bis zum Eintritt neutraler Reaction (für Lacmus oder Rosolsäure) erfordern. Thatsächlich genügte dagegen ein Tropfen der $\frac{1}{4}$ Normalsäure, um der Lösung neutrale, 2 bis 3 Tropfen, um ihr ausgeprägt saure Reaction zu ertheilen. Von einer Bindung von Säure kann also nicht die Rede sein.

Dieses Ergebniss legt den Gedanken nahe, dass auch die Angabe, das Kreatinin vermöge Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben, unrichtig sein möchte. Zur Prüfung derselben habe ich eine Anzahl von Versuchen angestellt. Da mein Vorrath an völlig reinem Kreatinin gering war, wendete ich nur kleine Mengen desselben an und entsprechend wenig Chlorammonium. Die Quantität des ausgetriebenen NH_3 wurde colorimetrisch mit Nessler'schem Reagens bestimmt. Allerdings sind die so erhaltenen Werthe nur approximative, bei den geringen Mengen Ammoniak, um die es sich handelte, verdienen sie aber doch mehr Vertrauen, wie die etwa durch eine acidimetrische Bestimmung ermittelten.

Es war zunächst zu untersuchen, wieviel Ammoniak aus verdünnten Lösungen von Chlorammonium beim Destilliren unter möglichst gleichen Bedingungen entweicht. Zu dem Zweck wurden 10 chem. einer Lösung, die in jedem Cubikcentimeter 1 Milligr. NH_3 als NH_4Cl enthält, mit 90 chem. Wasser der Destillation unterworfen. Die Destillation geschah in einem Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen, der sich direct in ein Rohr verlängert. Auf diesem Wege wurde ein Fehler durch etwaige Absorption von Ammoniak durch den Kork vermieden.

Nachdem etwa $\frac{3}{4}$ des Kolbeninhaltes überdestillirt war, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat auf 110 chem. verdünnt¹⁾, der NH_3 -Gehalt des Destillates ergab

¹⁾ Auf 110 chem. verdünne ich stets, um mich zuerst über den NH_3 -Gehalt des Destillates orientiren zu können, ohne das Volumen des Destillates unter 100 zu bringen, was für manche Fälle wünschenswerth ist.

sich colorimetrisch zu 0,396 Milligr., somit waren 3,96% des Chlorammonium zersetzt.

Versuch II. 10 chem. Chlorammoniumlösung, 0,113 gr. Kreatinin, 90 chem. Wasser. Die angewendete Quantität Kreatinin hätte somit, als Base wirkend, 1,7 mal so viel NH_3 austreiben können, als in der Flüssigkeit vorhanden war. Es wurde zunächst etwa $\frac{3}{4}$ abdestillirt, dann ebenso verfahren, wie bei Versuch I. Das Destillat enthielt 1,1 Milligr. NH_3 . Nunmehr wurde weiter destillirt bis auf wenige Tropfen. Das Destillat enthielt 0,99 Milligr. NH_3 ; somit sind im Ganzen ausgetrieben 2,09 Milligr. NH_3 oder 20,9% des vorhandenen NH_3 .

Es lagen nun ausser der directen Einwirkung des Kreatinins auf das Chlorammonium noch mehrere Möglichkeiten zur Erklärung dieses Ergebnisses vor: 1. es konnte bei so weit getriebener Destillation auch aus der Chlorammoniumlösung allein mehr NH_3 entweichen: 2. es konnte das Kreatinin an sich durch Zersetzung Ammoniak geliefert haben; 3. es konnte der Aschengehalt des Kreatinins an der Ammoniakentwicklung betheiligt sein.

Zur Prüfung dieser Möglichkeiten wurden folgende weitere Versuche angestellt.

Versuch III. 10 chem. Chlorammoniumlösung, 90 chem. Wasser bis auf wenige Tropfen destillirt. Der Ammoniakgehalt des Destillates betrug 0,44 Milligr. = 4,4%.

Versuch IV. 0,113 Kreatinin + 100 Wasser bis auf wenige Tropfen abdestillirt. Das Destillat ist fast ammoniakfrei, es enthielt nur 0,02 Milligr. NH_3 , also eine Quantität, die durchaus vernachlässigt werden kann.

Versuch V. 0,113 gr. Kreatinin in der Platinschaale bei gelinder Temperatur verascht, die kaum sichtbare Asche mit 90 chem. Wasser in den Kolben gespült, alsdann 10 chem. Chlorammoniumlösung hinzugesetzt, bis auf wenige Tropfen abdestillirt. Der NH_3 -Gehalt des Destillates betrug 0,66 Milligr., somit waren 6,6% des vorhandenen Chlorammonium zersetzt.

Nach diesen Versuchen ist somit die erste und zweite Möglichkeit ausgeschlossen, die dritte bis zu einem gewissen

Grade wirksam, an einer directen Einwirkung des Kreatinins auf das Chlorammonium aber nicht zu zweifeln.

Auffallenderweise ist somit das Kreatinin, trotzdem ihm alkalische Reaction mangelt, im Stande, eine, wenn auch quantitativ sehr beschränkte, Einwirkung auf Chlorammonium auszuüben.

Es lag nahe, zu vermuthen, dass auch andere stickstoffhaltige Körper, welche Salze bilden, speciell die Amidosäuren, eine gleiche Wirkung auf Chlorammonium haben könnten. Ein Versuch mit Leucin bestätigte diese Vermuthung jedoch nicht.

Selbstverständlich beanspruchen die ermittelten Resultate keine allgemeine Gültigkeit als Zahlenwerthe, ich zweifle nicht daran, dass die Zahlen bei verschiedenen Versuchen in Folge geringer, selbst unbeabsichtigter Differenzen in den Versuchsbedingungen etwas wechseln werden. Es genügt mir, aus den Versuchen zu schliessen, dass das Kreatinin eine gewisse, beschränkte Einwirkung auf Ammonsalz bei Siedetemperatur ausübt.

Steht nun dieses auch fest, so ist es doch auf der anderen Seite auch möglich, durch einen Ueberschuss von Ammoniak Kreatininchlorzink zu zersetzen. Versetzt man eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Kreatininchlorzink mit Ammoniak im Ueberschuss, erhitzt die Lösung zum Sieden und erhält sie einige Zeit darin, so trübt sie sich bald unter Ausscheidung von grösstentheils pulverigem Zinkoxyd (dieser Niederschlag ist nicht etwa Kreatininchlorzink, sondern in der That Zinkoxyd). Filtrirt man ab und erhitzt die Lösung auf's Neue, so scheidet sich wiederum Zinkoxyd ab etc. Schliesslich aber kommt man zu einem Punkt, wo die auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllte Lösung sich beim Kochen nicht mehr trübt. In diesem Zeitpunkt reagirt die Lösung neutral und enthält nur noch Spuren von Zink gelöst, sie enthält dagegen Chlorammonium und Kreatinin. Dampft man sie ein, zieht mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den alkoholischen Auszug zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt Chlorzinklösung hinzu, so scheidet sich sofort Kreatininchlorzink krystallinisch aus-

— ein Beweis, dass die Lösung nicht salzsaures Kreatinin enthielt, sondern Kreatinin selbst.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt, dass das Kreatinin nicht im Stande ist, Säuren unter Aufhebung oder auch nur Beeinträchtigung ihrer sauren Reaction zu binden.

II. Ueber die Farbenreactionen des Eiweiss.

Seitdem es feststeht, dass ein Theil des Eiweissmolecüls in die Reihe der aromatischen Substanzen gehört, haben die lange bekannten Farbenreactionen des Eiweiss ein erhöhtes Interesse gewonnen, da dieselben zum Theil ohne Zweifel mit der aromatischen Gruppe des Eiweiss im Zusammenhang stehen.

Alle bisher aus dem Eiweiss durch Fäulnisszersetzung dargestellten aromatischen Substanzen lassen sich ohne Zwang in 3 Gruppen theilen, die Phenolgruppe (I.), in welche das Tyrosin, die aromatischen Oxyssäuren, das Phenol, Kresol gehören, die Phenylgruppe (II.), zu welcher man die Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure zu rechnen hat, und die Indolgruppe (III.), welche das Indol, Skatol und die Skatolcarbonsäure umfasst. Mag man nun annehmen, dass diese Gruppen schon im Eiweissmolecül präformirt sind, oder mag man es mit Maly¹⁾ für wahrscheinlich erachten, dass im Eiweiss nur eine aromatische Gruppe präformirt ist, und die erwähnten Gruppen nur mit grosser Leichtigkeit aus dem Eiweiss entstehen, in jedem Fall ist die Frage berechtigt, auf welche der drei Gruppen die einzelnen Farbenreactionen zu beziehen sind. Bereits vor mehreren Jahren habe ich hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt, von einer Publication aber mit Rücksicht auf eine in den Sitzungsberichten der Jen. Gesellsch. für Med. und Naturw., 1885, S. 122, erschienene Abhandlung von Krukenberg «über das Zustandekommen der sogenannten Eiweissreactionen», welche gleichfalls hauptsächlich die Farbenreactionen behandelt, Abstand genommen. Bei näherer Erwägung erscheint mir aber jetzt doch die Mittheilung meiner Versuchsergebnisse nicht überflüssig.

1) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch., Bd. 9, III. Abth., S. 151.