

Zur Analyse der Galaktose.

Von

Dr. **Albert Fernau**, k. k. Adjunkt.

(Aus dem Zentrallaboratorium der Medikamenteneigenregie im Allgemeinen
Krankenhaus in Wien.)

(Der Redaktion zugegangen am 21. April 1909.)

In seinem Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. II, S. 53, beschreibt Tollens seine Untersuchungsmethode behufs Nachweises von Galaktose und quantitativer Bestimmung der aus ihr erhältlichen Schleimsäure derart: 5 g Substanz und 60 ccm Salpetersäure von 1,15 spezifischem Gewicht werden in einem Becherglase von 5,7 ccm, welches sich im Wasserbade befindet, so lange erwärmt, bis die Höhe der Flüssigkeit auf ein Drittel reduziert ist. Am folgenden Morgen hat sich bei Gegenwart von Galaktose Schleimsäure abgeschieden, welche mit wenig mehr als 10 ccm Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und mit dem Filter gewogen wird. Auf diese Weise erhält man nach Tollens aus Galaktose nahe 75% ihres Gewichtes an Schleimsäure.

Dr. Bauer, Assistent an der Klinik Neuber in Wien (Wiener medizinische Wochenschrift 1906, S. 52), führt die quantitative Schleimsäurebestimmung aus Galaktose in ähnlicher Weise durch. Dr. Bauer läßt die 60 ccm Flüssigkeit auf 20 ccm eindampfen und die Schleimsäure einige Stunden in der Kälte abscheiden. Dann wird die Schleimsäure auf ein Filter gebracht, gewaschen und gewogen. Wie viel Waschwasser verwendet werden darf, darüber fehlt jede Angabe. Aus reiner Galaktose erhält man nach Bauer 70—75% Schleimsäure. Auch wenn man 65—70% Schleimsäure erhält, sei das Präparat noch verwendbar.

Zum Nachweis der Galaktose im Harn läßt Dr. Bauer

(Diese Zeitschrift, 1907, S. 159) 100 ccm Harn nach Zusatz von 20 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 auf 20 ccm eindampfen und nach dem Erkalten die abgeschiedene Schleimsäure «wiederholt» mit Wasser waschen. Eine Begrenzung der Waschwassermenge ist nicht gefordert.

Wie ich durch eine Reihe von Schleimsäurebestimmungen aus Handelspräparaten von Galaktose feststellte, erhält man nach der Originalmethode Tollens sowohl aus reiner, sowie aus glukosehaltiger Galaktose zu hohe Zahlen für Schleimsäure. 25 ccm Waschwasser oder «wenig mehr als 10 ccm» genügen nicht, um den mindestens 3 g betragenden Schleimsäureniederschlag von der Weinsäure, Oxalsäure, resp. Zuckersäure zu befreien, und man wird daher durch Mitwägen dieser Säure erheblich glukosehaltige Präparate fälschlich für fast rein beurteilen. Mit Rücksicht darauf, daß bei der ungenügenden Waschwassermenge, auch wenn man noch so haushälterisch arbeitet, Salpetersäure im Niederschlage bleibt und das gewogene Papierfilter beim Trocknen stark angegriffen wird, können quantitative Bestimmungen nur in einem mit Asbest beschickten Röhrchen oder Goochtiigel ausgeführt werden. Auch läßt sich der Niederschlag im Goochtiigel bedeutend leichter auswaschen.

Die vage Angabe, daß die Flüssigkeit auf ein Drittel einzudampfen sei, führt je nach der Menge der zurückbleibenden Reaktionsmasse zu erheblichen Differenzen.

Galaktose aus dem Handel $[\alpha]_{20}^D = + 74,4^\circ$, demnach ca. 10% Glukose enthaltend, gab folgende Zahlen:

	Gefundene Schleimsäure in %			
I. Bei Eindampfen auf 20 ccm	62,5	62,6	61,8	
II. » » » 10 »	71,4	70,2	70,6	70,9
III. » » zum dicken Brei	73,0	73,4		

Ferner wurden Versuche mit verschiedenen Waschwassermengen ausgeführt. Die erste Zahl A bedeutet das Gewicht, auf welches eingedampft wurde (10 ccm des Breies wiegen nämlich durchschnittlich 15—16 g), die zweite B die Wassermenge, welche dem erkalteten Brei zugesetzt wurde, die dritte Zahl C das Waschwasser.

Chemisch reine Galaktose aus Muster D
durch Umkrystallisieren gewonnen.

	A.	B.	C.		Schleim- säure	$[\alpha]_{20}^D = + 81,3^\circ$
I.	15	+ 25	+ 50		3,64 g	72,8%
II.	15	+ 40	+ 50		3,63 »	72,6%
III.	15	+ 10	+ 25	(nach Tollens,	3,83 »	76,6%
IV.	15	+ 10	+ 35	Annalen, 1885, S. 223)	3,70 »	74,0%
Muster K. $[\alpha]_{20}^D = + 80,2^\circ$						
V.	15	+ 15	+ 50		3,49 g	69,8%
VI.	15	+ 15	+ 50		3,50 »	70,0%
VII.	15	+ 50	+ 50		3,51 »	70,2%
VIII.	15	+ 50	+ 40		3,62 »	72,4%
IX.	20	+ 50	+ 50		3,46 »	69,2%
X.	20	+ 50	+ 100		3,27 »	65,4%
XI.	15	+ 50	+ 100		3,32 »	66,4%
XII.	15	+ 10	+ 25	(nach Tollens, Annalen, 1885)	3,66 »	73,2%
Muster D. $[\alpha]_{20}^D = + 73^\circ$						
XIII.	15	+ 15	+ 60		3,10 g	62,0%
XIV.	15	+ 15	+ 60		3,08 »	62,6%
XV.	20	+ 50	+ 50		3,08 »	61,6%
XVI.	20	+ 80	+ 50		3,07 »	61,4%
XVII.	15	+ 50	+ 50		3,15 »	63,0%
XVIII.	15	+ 10	+ 25	(nach Tollens,	3,68 »	73,6%
XIX.	15	+ 10	+ 25	Annalen, 1885)	3,64 »	72,8%

Aus dieser Versuchsreihe können folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Wassermenge, welche dem erkalteten Brei zugesetzt wird, darf ohne wesentliche Beeinflussung des Resultates zwischen 15 und 50 ccm schwanken.

25 ccm Waschwasser reichen nicht hin, um die Nichtschleimsäuren aus dem Niederschlag auszuwaschen. Schon ein Mehr von 10 ccm an Waschwasser führte bei Versuch IV zu um 2,6%, bei Versuch VIII zu um 2,2% niedrigen Werten. Die Löslichkeit von Schleimsäure in kaltem Wasser ist 1:300, 10 ccm Wasser lösen demnach nur 0,034 g, auf 5 g bezogen

= 0,68% Schleimsäure. Es müssen also andere leichtlösliche Säuren ausgewaschen sein.

Folgende Modifikation der Methode Tollens möchte ich als die zweckmäßigste vorschlagen, um wenigstens Vergleichswerte zu erhalten:

5 g Galaktose werden in einem tarierten Becherglase von ca. 150 ccm Fassungsraum mit 60 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,15, übergossen und in einem Ludwischen Wasserbadeinsatz auf 15—16 g Inhalt eingedampft. Nach dem Erkalten des Breis setzt man 40 ccm Wasser zu und stellt 12 Stunden beiseite. Hierauf bringt man den Niederschlag auf einen bei 100° getrockneten und gewogenen Goochtiigel, wäscht mit 50 ccm Wasser und trocknet im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Reine Galaktose gibt nach dieser Arbeitsweise stets über 70% Schleimsäure.

Was die Beurteilung betrifft, so könnte als Norm gelten, daß Handelspräparate als genügend rein zu bezeichnen sind, wenn nach dieser modifizierten Methode Tollens 70% Schleimsäure zur Wägung gebracht wurden. Es handelt sich um Vergleichswerte bei Einhaltung derselben Untersuchungsmethode, um eine Art quantitativer Identitätsreaktion, die nur in Verbindung mit der Polarisierung ein absolut sicheres Urteil über die Reinheit der Galaktose zuläßt. Die rascheste Orientierung ist durch Polarisierung möglich. Nur ist der dazu nötige Laurentsche Apparat kostspielig. Reine Galaktose muß in 10-gewichtsprozentiger wässriger Lösung (spez. Gew. 1,04) im 100-mm-Rohr + 8,45 g drehen, woraus sich das spezifische Drehungsvermögen 81,2 berechnet.

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{100 \cdot x}{l \cdot d \cdot p} = \frac{84,5}{1,04} = 81,2^\circ$$

Die Lösung muß heiß bereitet werden, weil frische Galaktoselösung Multirotation und erst nach 24stündigem Stehen oder durch Aufkochen der Lösung normale Drehung zeigt.

Entsprechend der Löslichkeit der Schleimsäure 1:300 kann man für 50 ccm Waschwasser 0,166 g = 3,3% Schleimsäure den oben gefundenen Resultaten zurechnen. Ich möchte

noch bemerken, daß Milchzucker in keinem der untersuchten Handelspräparate vorhanden war, die Polarisation blieb auch nach 3stündigem Erhitzen mit 2%iger Schwefelsäure dieselbe.

Dr. Bauer machte nämlich die diagnostisch interessante Beobachtung, daß Patienten, die an Cirrhose der Leber oder an icterus catarrhalis leiden, nach Darreichung von 20 g Galaktose ca. 1 g, auf 40 g Galaktose ca. 4 g Galaktose ausscheiden. Gesunde Menschen und Patienten mit anderen Krankheiten scheiden auf Zufuhr von 20 g Galaktose keine oder nur sehr wenig derselben aus (Wiener medizinische Wochenschrift 1906, Nr. 52).

Für den positiven Ausfall dieser physiologischen Versuche ist eine fast glukosefreie Galaktose nötig. Beschwerden Herrn Dr. Bauers über den hohen Glukosegehalt der Handelsgalaktose und dadurch bedingter negativer Ausfall der Versuche veranlaßten diese Arbeit.
