

# Ueber die Einwirkung der bei Sauerstoffmangel im Harne ausgeschiedenen Milchsäure auf polarisirtes Licht und die Rotationswerthe activer Milchsäuren im Allgemeinen.

Von

F. Hoppe-Seyler und Tr. Araki.

Die folgenden Untersuchungen sind zunächst zu dem Zwecke unternommen, um festzustellen, ob die von dem einen von uns<sup>1)</sup> aus dem Harne von Thieren, welche unter der Einwirkung von hochgradigem Sauerstoffmangel sich befinden, dargestellte Milchsäure nur die sog. Rechtsmilchsäure sei oder ob auch daneben andere Milchsäure ausgeschieden werde. Die Abwesenheit von optisch activer  $\beta$ -Oxybuttersäure in diesen Harnen war bereits festgestellt<sup>2)</sup>, und die Anwesenheit anderer optisch wirksamer in Aether löslicher Stoffe nicht anzunehmen; so schien von vornherein die gestellte Aufgabe eine leicht zu bewältigende zu sein. Sie hat uns dennoch längere Zeit beschäftigt, weil bei ihrer Bearbeitung sich neue Fragen darboten, ohne deren Beantwortung ein einigermaßen gesichertes Urtheil nicht zu erwarten war.

Gleich bei dem Beginne der Untersuchungen ergab sich eine nicht geringe Veränderlichkeit der Rotationswerthe in ihrer Abhängigkeit von den Concentrationsgraden der Lösungen, die allerdings nach den bekannten grundlegenden Bestim-

<sup>1)</sup> Araki, diese Zeitschrift, Bd. 19, S. 422—475.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst, Bd. 18, S. 1.

mungen von Wislicenus<sup>1)</sup> zu erwarten war. Soweit es für unseren Zweck nöthig erschien, haben wir für concentrirtere und verdünntere Lösungen der freien Rechtsmilchsäure, ihrer Zink-, Calcium- und Lithium-Verbindungen die Rotationswerthe bestimmt mittelst eines Landolt'schen Circumpolarisationsapparates aus der Werkstätte von Fr. Schmidt und Haensch, Berlin.

Da bekanntlich die Salzlösungen der im freien Zustande rechtsdrehenden Milchsäure Linksdrehung zeigen, schien es von Interesse, die Beziehungen der Atomgewichte der Metalle zu dieser optischen Einwirkung gerade der Milchsäure als dem optischactiven Körper von möglichst einfachem Bau des Molecöls kennen zu lernen. Es schien nicht unmöglich, dass bei dem Uebergang der freien rechtsdrehenden Milchsäure in das linksdrehende Salz diese seltene und auffallende Einwirkung bei noch nicht sehr stark verdünnter Lösung hervorgerufen werde durch die je nach der Grösse des Atomgewichtes des Metalls grössere oder geringere Belastung der Hydroxylgruppe im Carboxyl. Bei einem vorläufigen Versuch mit den Paralactaten des Lithiums etc. fand sich, dass die Lösung des Lithiumparalactats recht starke Linksdrehung herbeiführte, stärker als das Zinksalz bei gleicher Concentration. Wir haben diese Versuche deshalb nicht fortgesetzt, aber durch sie vortreffliche Eigenschaften des Lithiumparalactats kennen gelernt, die uns zu statten kamen. Die sämmtlichen Lactate des Lithiums krystallisiren sehr schön und zwar wasserfrei, sind in Wasser leicht, weniger in Alkohol löslich. Dampft man auf dem Wasserbade die alkoholische oder wässerige Lösung ein, so krystallisirt das Salz bei genügender Concentration aus, unter fortwährendem eigenthümlichen Spritzeln die Krystalle ausscheidend. Auch die siedend eingedampfte wässerige Lösung gibt unter diesem Spritzeln nur Krystalle, keinen amorphen Rückstand. Optischinactive, rechts- und linksdrehende Lithiumlactate verhalten sich in dieser Hinsicht anscheinend gleich. Bei langsamem Erkalten gesättigter Lösungen kann man ziem-

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 167, S. 302–346, 1871.

lich grosse, d. h. lange und breite, anscheinend rechtwinkelige, stark doppeltbrechende aber nicht dicke Krystalltafeln erhalten, ähnlich dem Cholesterin im Aussehen. Zur Analyse der Krystalle wurden die bei  $115^{\circ}$  getrockneten Portionen in der Platinschale verbrannt und das Carbonat in Sulfat übergeführt als solches gewogen. Es wurde gefunden:

	In inactivem Lithiumlactat:				Im Paralactat:			Berechnet:
Li	7,18	7,21	7,25	7,28 %	7,28	7,26	7,29 %	7,29 %

	Bei der Verbrennung im inactiven Lactat:		Im Paralactat:		Berechnet:
C	37,13 %		37,63	37,44 %	37,50 %
H	5,38 »		5,19	5,15 »	5,20 »

Die Darstellung der Paralactatlösung und der freien activen Milchsäure ging stets von den Zinksalzen aus, deren völlig farblose Lösungen in verschiedenen Concentrationen stets zuerst untersucht wurden. Zu ihrer dann folgenden Ueberführung in freie Milchsäure wurden die sehr concentrirten Lösungen mit starker Phosphorsäurelösung im Ueberschuss versetzt und mehrmals mit grösseren Aetherquantitäten ausgeschüttelt, nach Abtrennung der Aetherlösungen, Abdestilliren des Aethers wurden die Lösungen mit Wasser verdünnt, bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade von Aether befreit, vorsichtig concentrirt und die Verdünnungsgrade hergestellt, in welchen die optische Untersuchung stattfinden sollte, nachdem vorher durch reine geglühte Thierkohle Trübungen völlig entfernt waren, welche sonst ebenso wie gelbliche Färbungen der Untersuchung höchst nachtheilig sind. Nach der optischen Untersuchung geschah die spec. Gewichtsbestimmung im Pycnometer, zuletzt die Bestimmung des Gehaltes an freien Milchsäuren in abgewogenen Portionen durch Ueberführung in das Zinksalz und Bestimmung des Gewichts vom krystallisirten getrockneten Lactat.

Die Lösungen der Lactate von Calcium ebenso vom Lithium, aus der Lösung der freien Säuren durch Eindampfen mit überschüssigem Carbonat gewonnen, beim Lithium nach Krystallisation mit siedendem Alkohol extrahirt und zur Krystallisation gebracht, wurden aus den krystallisirten Salzen

dargestellt, auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, dann über Nacht erkalten gelassen. Die Rotationswinkel wurden, wenn möglich, in 500 mm. langem Rohre gemessen. Bei den concentrirten Lösungen reichte jedoch oft die disponible Quantität der Lösung nicht zur Füllung dieses langen Rohres (50 cbcm.) hin; dann wurde im 200 mm. langen Rohre die Messung ausgeführt. Die Bestimmungen (wenigstens 20 Einzelmessungen für jede Bestimmung) geschahen in bekannter Weise, unmittelbar vor- oder nachher die Bestimmung des O-Punktes.

Da die gefundenen Drehungswerthe bei sämtlichen Lösungen sich abhängig erwiesen haben von dem Gehalte der letzteren an activem Lactat in der Weise, dass die beobachteten Drehungswinkel bei verschiedenen Verdünnungen einer und derselben Verbindung in anderem Verhältniss standen, als die Procentgehalte an activer Substanz, ist der Werth  $[\alpha]_D$  für Lösungen der Paralactate kein constanter, sondern nur gültig für die betreffende Concentration. Um die Curven zu finden, welche durch die Verhältnisse der Concentration zur gefundenen Drehung dargestellt werden, würden viel zahlreichere Bestimmungen nöthig gewesen sein, als wir sie ausgeführt haben. Damit wenigstens eine Vergleichung der Rotationswirkungen der Paralactate verschiedener Metalle übersichtlich sich darstelle, haben wir der Angabe der bei jeder untersuchten Verbindung sich ergebenden  $[\alpha]_D$ -Werthe für die Salzverbindung noch die ihnen entsprechende Werthe für die in ihnen enthaltene Menge  $C_3H_5O_3$  beigefügt. Durch diese Herauslösung des Metallatomgewichts aus der spec. Drehungsgleichung werden wenigstens vergleichbare Werthe für gleiche Concentrationen verschiedener Metallverbindungen zur Darstellung gebracht und zugleich die verschiedenen Einwirkungen der Metalle auf die Drehungsgrösse klargestellt. Ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Stärke der Rotation wurde nicht beobachtet ausser etwa in der verdünnten Lösung der Rechtsmilchsäure, doch muss auch dieser als sehr zweifelhaft angesehen werden, da die gefundenen Differenzen auch allenfalls anders erklärt werden können und keine weitere Beobachtungen in der Richtung von uns gemacht sind.

Der grossen Freundlichkeit von Herrn Dr. H. Thierfelder in Berlin verdanken wir ein sehr reines und schön krystallisirtes Präparat von linksmilchsaurem Zink, dargestellt in Culturen von Vibrionen in Pepton- und Zuckerlösungen. Leider ging ein bedeutender Theil einer concentrirten Lösung des Zinklinks lactates durch Zerspringen des 500 mm. langen Beobachtungsrohres aus unbekannter Ursache verloren. Die unten zu schildernden Resultate stimmen grossentheils, abgesehen vom Vorzeichen, so gut mit den für die entsprechenden Rechts lactate gefundenen Werthe überein, dass wir nicht glauben können, dass dieser allerdings sehr beklagenswerthe Verlust die Resultate ungünstig beeinflusst habe.

### I. Lösungen freier Rechts- und Linksmilchsäuren.

	Spec. Gew. der Lösung.	Freie Säure in 100 chem. gr.	Länge des Be- obach- tungs- rohres. mm.	Tem- pera- tur bei der Mes- sung.	Gefundene Drehung.	Berechnet für 100 mm. Schicht.	Spec. Drehung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> .
A. Rechts- milchsäure aus Fleisch- extract dar- gestellt.	1. 1,0907 (15,2°)	39,850	200	11,5°	+ 2,8225°	+ 1,411°	+ 3,541°
			200	11,5°	+ 2,7760°	+ 1,388°	+ 3,483°
	2. 1,05383 (14,0°)	22,902	200	11,5°	+ 1,1590°	+ 0,580°	+ 2,530°
			500	16,0°	+ 0,8972°	+ 0,180°	+ 1,565°
	3. 1,02726 (13,4°)	11,194	500	10,5°	+ 1,0645°	+ 0,217°	+ 1,888°
			200	13,0°	+ 0,3860°	+ 0,193°	+ 1,671°
B. Links- milchsäure Vibrionen- gährung, Pep- ton u. Glucose.	4. 1,03484 (20,8°)	12,429	200	23,3°	- 1,174°	- 0,587°	- 4,727°
			5. 1,01918 (20,6°)	6,565	200	23,6°	- 0,770°

Die für die aus Fleischextract dargestellte Rechtsmilchsäure gefundenen Rotationswerthe zeigen eine ausserordentlich starke Veränderlichkeit und zwar starke Abnahme der spec. Rotation mit der Erniedrigung der Concentration der Lösung. Bei einem Gehalte von ungefähr 40 Procent Milchsäure in der Lösung entspricht der erhaltene Werth ziemlich genau dem von Wislicenus bei einem Gehalte der Lösung von 32,8 gr. trockener Rechtsmilchsäure für 100 cbcm. gemessenen Winkel von  $[\alpha]_D = + 3,46^\circ$ .

Bei der Abnahme der Concentration der Lösung von 39,8 gr. auf 11,2 gr. in 100 cbcm. fällt die spec. Drehung auf  $1,6-1,9^\circ$ , also ungefähr auf die Hälfte und wird hier also schon so gering, dass die Messung der Drehung zur quantitativen Bestimmung nicht mehr benutzt werden kann.

Ganz abweichend von diesen Werthen zeigt die Linksmilchsäure nicht allein bei 12 gr. Säure in 100 cbcm. Lösung eine fast 3mal so starke Linksdrehung als die Rechtsmilchsäure bei gleicher Concentration nach rechts, sondern es steigt sogar die spec. Drehung bei weiterer Verdünnung auf fast  $6^\circ$  bei 6,5 gr. Säure in 100 cbcm., während die Rechtsmilchsäure bei solcher Verdünnung ohne Zweifel einen sehr geringen Rotationswerth ergeben wird. Dies Verhalten der Linksmilchsäure bedarf weitere Prüfung.

Durchaus andere Verhältnisse ergeben die Untersuchungen der Salze beider optischactiven Milchsäuren. Das Calciumsalz in wässriger Lösung haben wir nur von der Rechtsmilchsäure in 2 Lösungen geprüft. Die spec. Rotation ist gering und die Bestimmung des trockenen Salzes aus gewogenen Lösungsportionen macht einige Schwierigkeiten, insofern beim nicht ganz langsamen Trocknen im Luftbad die Masse schmilzt und die amorphe Substanz jetzt sehr langsam trocknet. Die in 2 Versuchen gefundenen Werthe stehen dem von Wislicenus gemessenen sehr nahe. Die Zunahme der spec. Rotation mit Erniedrigung der Concentration ist deutlich erkennbar.

## II. Lösungen von rechtsmilchsaurem Calcium.

No.	Spec. Gew. der Lösungen.	Calcium- lactat in 100 cbcm. Lösung. gr.	Milch- säure in 100 cbcm. Lösung. gr.	Länge des Beobach- tungsrohres.	Gefundene Drehung.	Für 100 Millim. Rohrlänge gefundene Drehung.	Spec. Drehung für Calcium- lactat.	Spec. Drehung für C H O
1.	1,0317 ( $20,4^\circ$ )	6,2514	5,1617	500 ( $12,0^\circ$ )	$-1,204^\circ$	$-0,241^\circ$	$-3,852^\circ$	$-4,65^\circ$
2.	1,0207 ( $19,3^\circ$ )	4,1373	3,4161	500 ( $11,8^\circ$ )	$-1,0465^\circ$	$-0,209^\circ$	$-5,059^\circ$	$-6,12^\circ$

### III. Lösungen von Rechts- und Linkszinklactat.

Ueber die spec. Rotationen der Rechts- und Linkszinklactate liegen eine Reihe von Bestimmungen vor, besonders sind von Wislicenus eine Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration des Zinkrechtslactates in dieser Richtung untersucht<sup>1)</sup>.

Unsere Bestimmungen der Drehungen der Rechts- und Linkslactate haben folgende Werthe ergeben:

Spec. Gew. der Lösungen.	Zink- lactat in 100 cbcm. Lösung. gr.	Milch- säure in 100 cbcm. Lösung. gr.	Länge des Beobach- tungsrohres.	Gefundene Drehung.	Für 100 Millim. Rohrlänge gefundene Drehung.	Spec. Rotation $[\alpha]_D$	
						für Zinklactat.	für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.
104969 (18,8°)	9,0783	6,7231	500 (12,5°)	-2,979°	-0,5958°	-6,563°	-8,862°
104735 (25,0°)	8,2927	6,1413	200 (23,0°)	-1,101°	-0,5505°	-6,638°	-8,964°
104327 (18,2°)	8,3000	6,1466	500 (16,8°)	-2,713°	-0,5426°	-6,537°	-8,828°
103641 (24,0°)	6,5313	4,8369	200 (25,6°)	-0,894°	-0,4470°	-6,844°	-9,242°
103183 (19,0°)	5,8944	4,3652	500 (14,6°)	-2,012°	-0,4024°	-6,827°	-9,218°
102224 (22,2°)	4,1830	3,0978	500 (18,0°)	-1,580°	-0,3159°	-7,552°	-10,198°
103789 (23,4°)	6,8740	5,0907	200 (26,8°)	+0,941°	+0,4705°	+6,843°	+9,240°
101948 (21,0°)	3,3375	2,4716	200 (27,6°)	+0,501°	+0,2505°	+7,506°	+10,135°

Es ergeben sich in guter Uebereinstimmung die Werthe:

Bei Gehalt in 100 cbcm. von Lactat 9,08—8,3 gr. spec. Drehung für Zinklactat 6,64°—6,54°.

Bei Gehalt in 100 cbcm. von Lactat 6,87—5,89 gr. spec. Drehung für Zinklactat 6,84°—6,83°.

Bei Gehalt in 100 cbcm. von Lactat 4,18—3,34 gr. spec. Drehung für Zinklactat 7,55°—7,51°.

Zinkrechts- und Linkslactat zeigen bei gleichem Procentgehalte ungefähr gleiche spec. Drehung. Mit Abnahme der Concentration steigt die spec. Drehung.

Das Zinkrechtslactat der No. 3 und 6 war aus Fleischextract, das Lactat der No. 2 und 4 aus Kaninchenharn bei CO-Vergiftung und von No. 1 und 5 aus Kaninchenharn bei

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 167, S. 326, 1873.

dem Athmen einer sauerstoffarmen Luft gewonnen. Die von Wislicenus gefundenen spec. Drehungen zeigen entsprechende Zunahme bei der Abnahme der Concentration, aber die gefundenen Werthe sind etwas höher als die von uns gefundenen.

No.	Spec. Gew.	Trockenes Zinklactat in 100 cbcm. Lösung.	Ablenkung in 100 Millim. langer Schicht.	$[\alpha]$ für trockenes Salz.
2a.	1,0642	13,98 gr.	— 1,02 <sup>0 1)</sup>	— 7,30 <sup>0</sup>
1a.	1,0359	9,60 »	— 0,70 <sup>0</sup>	— 7,29 <sup>0</sup>
2b.	1,0328	6,51 »	— 0,51 <sup>0 1)</sup>	— 0,783 <sup>0</sup>
2c.	1,0290	5,36 »	— 0,455	— 0,849 <sup>0</sup>
1d.	1,0262	4,75 »	— 0,40	— 0,843 <sup>0</sup>
3b.	1,0251	4,58 »	— 0,40 <sup>0</sup>	— 0,873 <sup>0</sup>

Die wahrscheinliche Ursache der Differenzen zwischen den Bestimmungswerthen von Wislicenus und den unserigen sind unten besprochen.

#### IV. Lösungen von Rechts- und Linkslithionlactat.

No.	Spec. Gew. der Lösungen.	Lithion- lactat in 100 cbcm. Lösung. gr.	Milch- säure in 100 cbcm. Lösung. gr.	Länge des Rohres.	Gefundene Drehung.	Für 100 Millim. Rohrlänge gefundene Drehung.	Spec. Rotation	
							für Lithion- lactat.	für C H
1.	1,09295 (25,0 <sup>0</sup> )	23,9650	22,4670	200 (25,8 <sup>0</sup> )	— 4,313 <sup>0</sup>	— 2,1565 <sup>0</sup>	— 8,998 <sup>0</sup>	— 9,508 <sup>0</sup>
2.	1,04771 (22,0 <sup>0</sup> )	11,5878	10,8635	200 (22,6 <sup>0</sup> )	— 2,662 <sup>0</sup>	— 1,331 <sup>0</sup>	— 11,486 <sup>0</sup>	— 12,272 <sup>0</sup>
3.	1,04294 (21,4 <sup>0</sup> )	9,9946	9,3699	200 (20,6 <sup>0</sup> )	— 2,110 <sup>0</sup>	— 1,095 <sup>0</sup>	— 10,953 <sup>0</sup>	— 11,684 <sup>0</sup>
4.	1,03872 (15,5 <sup>0</sup> )	9,5458	8,9473	200 (12,2 <sup>0</sup> )	— 2,140 <sup>0</sup>	— 1,070 <sup>0</sup>	— 11,209 <sup>0</sup>	— 11,568 <sup>0</sup>
5.	1,03184 (22,6 <sup>0</sup> )	7,6092	7,1321	200 (22,4 <sup>0</sup> )	— 1,868 <sup>0</sup>	— 0,934 <sup>0</sup>	— 12,277 <sup>0</sup>	— 13,000 <sup>0</sup>
6.	1,02251 (22,5 <sup>0</sup> )	5,1268	4,8063	200 (20,4 <sup>0</sup> )	— 1,277 <sup>0</sup>	— 0,623 <sup>0</sup>	— 12,162 <sup>0</sup>	— 12,972 <sup>0</sup>
7.	1,02085 (14,5 <sup>0</sup> )	4,9841	4,6716	500 (11,6 <sup>0</sup> )	— 2,968 <sup>0</sup>	— 0,594 <sup>0</sup>	— 11,912 <sup>0</sup>	— 12,700 <sup>0</sup>
8.	1,03677 (17,0 <sup>0</sup> )	9,1203	8,5484	200 (12,8 <sup>0</sup> )	+ 2,171 <sup>0</sup>	+ 1,086 <sup>0</sup>	+ 11,905 <sup>0</sup>	+ 12,701 <sup>0</sup>
9.	1,02967 (23,0 <sup>0</sup> )	7,0897	6,6466	200 (21,1 <sup>0</sup> )	+ 1,848 <sup>0</sup>	+ 0,925 <sup>0</sup>	+ 13,041 <sup>0</sup>	+ 13,911 <sup>0</sup>
10.	1,02120 (17,6 <sup>0</sup> )	5,0997	4,7800	500 (12,8 <sup>0</sup> )	+ 3,300 <sup>0</sup>	+ 0,660 <sup>0</sup>	+ 12,940 <sup>0</sup>	+ 13,803 <sup>0</sup>
11.	1,01609 (22,5 <sup>0</sup> )	3,7140	3,4820	200 (21,4 <sup>0</sup> )	+ 0,940 <sup>0</sup>	+ 0,470 <sup>0</sup>	+ 12,655 <sup>0</sup>	+ 13,488 <sup>0</sup>

<sup>1)</sup> Die in dem Text der Arbeit a. a. O. S. 332 stehenden Zahlen — 1,20<sup>0</sup> statt 1,02<sup>0</sup> und — 0,61<sup>0</sup> statt 0,51<sup>0</sup> beruhen ohne Zweifel auf Druckfehlern.



Die Werthe für die spec. Rotationen sind nicht allein bei gleichem Lactatgehalt, sondern auch bei gleichem  $C_3H_5O_3$ -Gehalt wesentlich höher als die in den Lösungen von Zinklactat gefundenen. Auch die Lithiumparalactatlösungen zeigen bei Abnahme der Concentration Zunahme der spec. Rotation. Bei einem Gehalt an Lithionsalz in 100 cbcm. Lösung

von 24 gr. Paralactat war $[\alpha]_D$ für Milchsäure $\equiv$	$- 9,6^\circ$ .
12—9,5 gr. » » » » » » $\equiv$	$- 12^\circ$ circa.
9—3,7 » » » » » » $\equiv$	$\pm 13-14^\circ$ circa.

In diesen verdünnteren Lösungen des Lithiumlactats wurden bestimmte gradweise Aenderungen der spec. Rotation mit Abnahme der Concentration nicht mehr nachgewiesen<sup>1)</sup>. Links- und Rechtslithionlactat scheinen gleiche spec. Rotationen für gleiche Lösungsconcentrations zu besitzen.

In der obigen Tabelle, welche die Resultate der Untersuchungen der Lithiumparalactate enthält, sind die Lösungen No. 1, 2 und 5 von einem aus Fleischextract dargestellten Paralactat angefertigt, während die unter No. 3 und 6 verzeichneten Lösungen ein Präparat enthielten, welches aus Kaninchenharn bei CO-Vergiftung dargestellt war, und die Lösungen No. 4 und 7 aus Harn von Kaninchen, welche eine sehr sauerstoffarmen Luft athmeten, dargestelltes Präparat enthielten. Die spec. Rotationswerthe der Präparate verschiedener Herkunft zeigen in diesen Lösungen von mässiger und geringerer Concentration genügende Uebereinstimmung ebenso mit den Lösungen der rechtsdrehenden Lithiumsalze der Linksmilchsäure. Von den spec. Rotationen der Lithiumparalactatlösungen sind bis jetzt, soviel uns bekannt, keine Messungen ausgeführt.

Durch die Uebereinstimmung der gefundenen Rotationen der Zink- und Lithiumsalze der Paramilchsäure von vierfach verschiedener Herkunft ist nun wohl als bewiesen anzusehen, dass diese für die Lösungen verwendeten Präparate so verschiedener Herkunft übereinstimmend in ihrer chemischen Structur anzusehen sind, weil aber bezüglich der Zinkparalactate

<sup>1)</sup> Oudemans-Landolt'sches Gesetz. Vergl. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. 1894, S. 98—109.

geringere Rótionen für bestimmte Lösungsconcentrationen gefunden sind, als sie von Wislicenus erhalten wurden, kann man doch einen Verdacht nicht unterdrücken, dass geringe Beimengungen inactiver Substanzen in unseren Präparaten gleichmässig enthalten seien. Bei dem Auskochen der Zinksalze mit absolutem Alkohol und bei fractionirten Krystallisationen hatte sich keine derartige Beimengung auffinden lassen. Bei dem fractionirten Auflösen von Lithiumrechtsparalactat aus Fleischextract schienen die letzten Portionen geringere Löslichkeit in Alkohol zu haben, als die zuerst aufgelösten. Diese letzten Antheile einer Quantität Paralactat, welche bei der fractionirten Lösung in starkem Alkohol noch ungelöst geblieben waren, wurden wieder in freie Milchsäure und diese in das Zinksalz übergeführt, von letzterem ziemlich concentrirte wässrige Lösung hergestellt, auf Wasserbad erhitzt und erkalten lassen, dann in 500 mm. langem Rohr die Drehung etc. bestimmt. Es ergab sich, dass die Lösung von 1,037945 spec. Gew. enthaltend 7,0775 gr. trockenes Rechtsparalactat oder seiner Mischung mit inactiver Substanz eine Drehung =  $-2,445^{\circ}$  berechnet für 100 mm. Rohrlängen =  $0,489^{\circ}$  und hiernach eine spec. Rotation  $[\alpha]_D = 6,911$  erkennen liess. Dieser Werth specifischer Rotation entspricht der oben angeführten so vollkommen, dass ein Gehalt an schwerer löslichem inactivem Lactat nicht nachgewiesen ist. Wir halten hiermit durchaus nicht den Beweis für erbracht, dass unsere Präparate ganz frei von inactivem Lactat oder anderen Verunreinigungen gewesen seien, sind aber überzeugt, dass die Entscheidung sich nur dann sicher wird erbringen lassen, wenn eine so grosse Quantität von Rechtszinklactat zur Disposition steht, dass mehrfache fractionirte Fällungen und Krystallisationen gemacht werden können.

Mischungen von Paralactat und inactivem Lactat haben wir interessante Gelegenheit gehabt kennen zu lernen. Der Eine von uns hat früher<sup>1)</sup> bereits geschildert, dass nach Injection von gährungsmilchsaurem Natron in wässriger Lösung unter die Haut von Thieren, während dieselben in der CO-

<sup>1)</sup> Araki, diese Zeitschrift, Bd. XIX, S. 455.

Vergiftung sich befinden, reichliche Mengen von Milchsäure in den Harn übergehen. Da bei CO-Vergiftung Paramilchsäure im Harne ausgeschieden wird, wie es von Münzer und Palma<sup>1)</sup> jetzt auch am Menschen nachgewiesen ist, musste es als wahrscheinlich angesehen werden, dass nach subcutaner Injection von optischinactivem Lactat im Harne der Thiere bei CO-Vergiftung eine Mischung von activem und inactivem Lactat ausgeschieden werde. Drei Versuche, welche von uns an Kaninchen in dieser Richtung angestellt sind, haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen. Nach dieser Injection würde vom ersten Kaninchen 50 ccm. Harn ausgeschieden, aus dem 1,57 gr. reines Zinklactat dargestellt wurde. Das zweite Kaninchen lieferte in 80 ccm. Harn 1,785 gr. reines Zinklactat, das dritte in 110 ccm. Harn 3,743 gr. reines Zinklactat. Diese 3 Portionen wurden, jede für sich, der Untersuchung unterworfen. Sie ergaben folgende Resultate:

	Spec. Gew. der Lösung.	In 100 ccm. trocknes Lactat. gr.	Rohr- länge. mm.	Beobachtete Rotation.	Für 100 Millim. Rohrlänge.	$[\alpha]_D$ für Zinklactat.	Im krystalli- sirten Lactat Krystall- wasser. Gew. %.
1. Portion	1,01656	2,950	200	-0,2535°	-0,1267°	-4,296°	15,96
2. Portion	1,01859	3,321	500	-0,906°	-0,1812°	-5,456°	15,65
3. Portion	1,02256	4,072	500	-0,869°	-0,1738°	-3,684°	15,92

Sowohl diese Rotationswerthe als auch der Krystallwassergehalt ergaben unzweifelhaft, dass diese Zinksalze Mischungen optischactiver und inactiver Zinklactate darstellten. Dieselben enthielten nur zur Hälfte bis zu  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes Paralactat.

Aus den mitgetheilten Versuchen und Messungen ergibt sich:

1. Dass die Paralactate des Zink, Calcium und Lithium in ihrer Rotationseinwirkung auf polarisirtes Licht

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Heilkunde, Bd. 15, 1894.

abhängig sind von der Concentration ihrer Lösungen, so dass der Werth derselben  $[\alpha]_D$  steigt mit Erniedrigung der Concentration. Für gleiche Gewichte im Cubikcentimeter enthaltener Milchsäure ist dieser Werth am niedrigsten bei dem Calciumlactat, am höchsten bei dem Lithiumlactat.

2. Dass die Lithiumsalze wegen ihrer Leichtlöslichkeit, leichten Trocknens, schöner Krystallisation und relativ starker spec. Drehung sich für Circumpolarisationsbestimmungen der Milchsäure gut eignen.
3. Dass die Lösungen der optischactiven Lactate aus Kaninchenharn bei Sauerstoffmangel der Thiere, durch Vergiftung mit CO oder durch Athmen sauerstoffarmer Luft bewirkt, bei ungefähr gleicher Concentration der Lösungen unter einander, sowie mit den Paralactaten des Fleischextractes gut übereinstimmende Werthe der Rotation zeigen.
4. Im Harne von Kaninchen, welche einige Zeit in der Vergiftung mit CO erhalten werden, findet sich nach subcutaner Injection von wässriger Lösung gährungsmilchsauren Natriums eine Mischung von Rechtsmilchsäure und inactiver Milchsäure. Die optischinactive Milchsäure kann sonach jedenfalls zum Theil der Umwandlung im Organismus zu Paralactat entgehen und im Harne unverändert zur Ausscheidung gelangen.