Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbaryum.

Von

Dr. Adolf Jolles.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. A. d. Jolles in Wien.)

Geelmuyden hat im Jahre 1892 in dieser Zeitschrift über die Fällung der Harnsäure durch Chlorbaryum eine ausführliche Abhandlung publicirt ¹⁾, deren Ergebniss dahin geht, dass Chlorbaryum die Harnsäure aus dem Harn zum grössten Theile ausfällt. Geelmuyden glaubt, dass durch entsprechende Modification diese Fällbarkeit für quantitative Zwecke brauchbar gemacht werden könnte.

Ich habe mich nun, angeregt durch diese Arbeit, ebenfalls mit der Fällung der Harnsäure durch Chlorbaryum beschäftigt. Bei reiner Harnsäure waren wohl die Differenzen nicht erheblich; hingegen bin ich bei der Fällung der Harnsäure aus neutralisirten Harnen zu ganz unbefriedigenden Resultaten gelangt. Ganz abgesehen von den sich ergebenden erheblichen Differenzen, hat es mich hierbei merkwürdig berührt, dass Geelmuyden nicht versucht hat, die mit Chlorbaryum aus neutralisirten Harnen erhaltenen Fällungen auch als Harnsäure zu identificiren, sondern, dass er sich damit begnügt hat, den Stickstoff des Niederschlages nach Kjeldahl zu bestimmen und hieraus die Harnsäure zu berechnen. Meiner Ansicht nach ist es nicht zulässig, aus dem Stickstoffgehalte einer Fällung aus einem so complicirten Gemisch, wie es der Harn darstellt, durch einfache Multiplication die exacte Menge eines Bestandtheiles bestimmen zu wollen, ohne die Abwesenheit anderer Stickstoffsubstanzen sicher zu constatiren.

Dass der durch Chlorbaryum in neutralen Harnen entstehende Niederschlag — wenn überhaupt — nur einen Bruchtheil der vorhandenen Harnsäure enthält, habe ich, wie folgt, bewiesen.

Wenn der Niederschlag die Harnsäure enthält, so muss er auch die Eigenschaft der Harnsäure besitzen, nach Oxydation mit Permanganat in der von mir angegebenen Weise ²⁾ den Stickstoff quantitativ durch Bromlauge zu entwickeln. Selbst wenn ich dies bestätigt gefunden hätte, so wäre damit noch immer der Beweis für die alleinige Anwesenheit

¹⁾ Diese Zeitschrift **31**, 166.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **29**, 222—248.

der Harnsäure nicht erbracht, da Purinbasen, Säureamide, und andere Verbindungen das gleiche Verhalten zeigen. Nun haben aber meine Versuche solche Differenzen zwischen vorhandenem und durch Bromlauge entwickeltem Stickstoff ergeben, dass ein Vorkommen der Harnsäure in erheblichen Mengen im Niederschlage ganz ausgeschlossen erscheint.

Hier mögen einige kleine Beleg-Analysen folgen:

I. 100 cc Harn wurden neutralisirt und mit 10 cc 20procentiger Chlorbaryumlösung versetzt; nach zweistündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, hierauf mit verdünnter Chlorbaryumlösung ausgewaschen, dann mit warmem Wasser in ein Becherglas gespritzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach erfolgter Oxydation wurde das Oxydationsproduct filtrirt, ausgewaschen, und im Filtrate der Stickstoff mit Bromlauge bestimmt.

Es resultirten hierbei:

2 cc Stickstoff bei 17° C. und 748 mm Barometerstand.

Von demselben Harne wurde die Harnsäure quantitativ sowohl nach der Hopkins-Folin'schen Methode ¹⁾, sowie nach meiner Methode volumetrisch bestimmt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Harnsäure (nach Folin) 0,4934 g pro Liter

Harnsäure volumetrisch 13,6 cc Stickstoff bei 18° C. und 740 mm Barometerstand, entsprechend 0,4639 g « «

Während also nach der volumetrischen Harnsäure-Bestimmung 13,6 cc Stickstoff gefunden wurden, sind aus dem Baryt-Niederschlage nur 2 cc Stickstoff erhalten worden.

Zur Controle wurde das Filtrat vom Chlorbaryum-Niederschlage mit essigsaurem Ammon versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht, nach 24 stündigem Stehen filtrirt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und hierauf nach Folin mit $\frac{1}{20}$ Normal-Permanganatlösung titirt.

Es wurden verbraucht 12,6 cc Permanganatlösung, woraus, auf Harnsäure berechnet, 0,459 g Harnsäure resultiren.

II. In einer Harnprobe wurde die Harnsäure quantitativ nach Hopkins-Folin und volumetrisch bestimmt. Alsdann wurde in dem nach Geelmuyden erhaltenen Baryt-Niederschlage die Harnsäure nach erfolgter

1) Diese Zeitschrift 37, 137.

Oxydation des Niederschlages volumetrisch bestimmt, und überdies in einer vierten Probe in dem Barytniederschlage der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Es resultirten folgende Zahlen:

- a) Harnsäure nach Hopkins-Folin 0,4324 g pro Liter.
- b) Harnsäure volumetrisch (13,6 mg Stickstoff) 0,4108 « « «
- c) Mit Chlorbaryum gefällt, ausgewaschen, Niederschlag oxydirt und der Stickstoff volumetrisch bestimmt. Es wurden 3,74 cc Stickstoff bei 18° C. und 738 mm Barometerstand erhalten, entsprechend 0,1256 « « «
- d) Stickstoff im Chlorbaryumniederschlage nach Kjeldahl: gefunden 51,47 mg Stickstoff pro 100 cc Harn, also 0,5147 « « «

(Es wurden 15 cc Säure = 34,4 Lauge vorgelegt. Zurücktitrirt 4,7 cc Lauge, somit sind verbraucht worden 30,7 cc Lauge. Titer: 209,32 cc Lauge = 351 mg Stickstoff.)

Aus diesen Analysen geht hervor, dass nach I höchstens etwa $\frac{1}{7}$, nach II etwa $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs in Form von Harnsäure gefunden wurde. Fast noch bedenklicher erscheint es, dass aus dem Niederschlage ein mehrfach höherer Harnsäuregehalt gegenüber der Folin'schen Bestimmung resultirt, wenn man nach dem Verfahren von Geelmuyden einfach aus dem gefundenen Stickstoffe des Niederschlages die Harnsäure berechnet.

Ich glaube daher vor der Verwendung des Chlorbaryums als Fällungsmittel für Harnsäure im Harne entschieden warnen zu müssen.