

XXXI.

(Aus dem pharmakologischen Institut der Kgl. Universität Palermo).
Direktor: Prof. V. Cervello.

Das phosphorwolframsaure Natrium als Reagens auf Harnsäure und sonstige reduzierende Körper.

Von

Dr. Carlo Cervello, Assistent.

In den *Nouveaux Remèdes* 1909, Nr. 7, veröffentlichten A. Richaud und Bidot eine Mitteilung unter dem Titel „Über eine neue Farbreaktion der Ferrosalze und einige Anwendungen dieser Reaktion“.

Sie berichten, daß sie bei Untersuchung des Urins auf Peptone mit dem Phosphorwolframreagens wahrnahmen, daß, wenn entsprechend den Angaben sämtlicher Arbeiten über Urologie ein mittelst Ammoniumsulfat von den Albumosen befreiter Harn mit einigen Tropfen des genannten Reagens versetzt wird, konstant ein Präzipitat erhalten wird, welches in Natronlauge löslich ist.

Sie dachten nun, daß es zur Ausschaltung der Fehlerquelle, die sie beobachtet hatten, ausreichend sein würde, den Urin nach Zusatz des Phosphorwolframreagens alkalisch zu machen. Bei Ausführung dieser Reaktion sahen nun Richaud und Bidot zu ihrer Überraschung in dem Urin eine prächtige Blaufärbung auftreten, die durchaus mit derjenigen der Fehlingschen Flüssigkeit vergleichbar war.

Die Reaktion wurde dann mit verschiedenen Urinen teils von gesunden Individuen, teils von kranken wiederholt und mit sämtlichen Urinen war die Reaktion positiv, weshalb die Verfasser dachten, es müsse sich um eine spezifische Reaktion des Urins handeln.

Infolgedessen suchten sie festzustellen, auf welchem Bestandteil des Harns die Reaktion beruhte, und kamen zu dem Schluß, daß sie keinem der normalen in verhältnismäßig hoher Menge im Harn vorkommenden Bestandteile zuzuschreiben sei.

Daher lenkten sie ihre Aufmerksamkeit auf jene Bestandteile, die normalerweise durch den Harn ausgeschieden werden, aber sich darin nur in sehr geringer Menge finden, und geleitet durch die erhaltene Blaufärbung, welche an Berliner-Blau erinnerte, dachten sie sofort an Eisen.

Sie versuchten die Reaktion an einer stark verdünnten Ferrosulfatlösung und sahen die schöne Blaufärbung auftreten; sie nahmen Eisenchlorid: die Reaktion war negativ.

Darauf griffen sie wieder zu den Eisenoxydulverbindungen und erhielten die Reaktion bei sämtlichen ausgeführten Proben, während sie sahen, daß diese Verbindungen nach der Oxydation zu Eisenoxydverbindungen sie nicht mehr geben.

Es handelt sich also, bemerken die Autoren, um eine spezielle Reaktion der Ferrosalze, zu deren Erzielung es genügt, die zu untersuchende Flüssigkeit mit einigen Tropfen des Phosphorwolframreagens zu versetzen und tüchtig mit Natronlauge alkalisch zu machen.

Berücksichtigt man jedoch, wie äußerst gering die im normalen menschlichen Urin enthaltenen Eisenmengen sind, so muß es wundernehmen, wie der Urin mit dem Natriumphosphorwolframat so scharfe und empfindliche Reaktionen geben kann. Und diese Verwunderung empfanden auch die Autoren, so daß sie vermuteten, der Eisengehalt des Urins möchte größer sein als man allgemein annimmt.

Die vielen Forscher, die sich mit der Bestimmung des Eisens im Urin beschäftigt haben, haben stets äußerst niedrige Werte gefunden. Wenn man nun auch die höheren Zahlen annehmen wollte, wie die von Hamburger (10—15 Milligramm in 24 Stunden), so bekäme man in dem Urin einen Eisengehalt von 0,008 ‰, was 0,040 g Ferrosalz, z. B. Ferrosulfat, pro Mille gleichkommt.

Bei diesem Grad der Konzentrierung, welcher bereits sehr hoch erscheint, wenn man berücksichtigt, daß derselbe mit dem Gesamteisengehalt des Urins in Zusammenhang steht, tritt die Reaktion nicht ein und zu ihrer Einleitung ist eine Steigerung der Konzentrierung auf 0.3 ‰ notwendig.

Wenn man demnach auch annehmen wollte, daß die gewöhnlich im Harn sich vorfindende Ferrosalzmenge größer ist als man glaubt, so besteht doch zwischen den von Hamburger angegebenen höchsten Zahlen und denjenigen, welche gefunden werden müßten, um auf die Ferrosalze die Reaktion zurückzuführen, welche der Urin mit dem Natriumphosphorwolframat gibt, ein derartiger Unterschied,

daß die Vermutung Richaud und Bidots absolut nicht annehmbar ist.

Worauf aber beruht alsdann diese Reaktion?

Durch diese Eigentümlichkeiten der letzteren war ich trotz der Behauptung der Autoren, daß sie, wie bereits erwähnt, dieselbe mit keinem der normalen in verhältnismäßig hoher Menge im Urin vorkommenden Bestandteile erhalten haben wollen, überzeugt, daß sie gerade von einem derselben abhängen müsse. Ich erhielt in der Tat eine glänzende Reaktion mit der Harnsäure in alkalischer Lösung (Natriumurat), indem ich in diesem und den folgenden Versuchen eine 10 prozentige Lösung von Natriumphosphorwolframat verwendete.

Von letzterem stellte ich alsdann verschiedene Lösungen von wachsender Verdünnung her und sah die Reaktion stets bis zu der Verdünnung von 1:20000 eintreten. Darüber hinaus ging ich nicht, da es offenbar nicht notwendig war.

Die von Richaud und Bidot mit dem Phosphorwolframreagens im Urin beobachtete Reaktion hängt also von der Harnsäure ab, was in Anbetracht meiner Beobachtungen und in Anbetracht, daß im Urin die Harnsäure sich normalerweise im Verhältnis von zirka 0,4 ‰ vorfindet, uns erklärt, warum die Reaktion konstant mit solcher Schärfe in sämtlichen Urinen zur Beobachtung kommt.

Doch ist es möglich, daß sich an dieser Reaktion, aber in geringeren Proportionen, auch andere normale Bestandteile des Urins beteiligen, welche in bezug auf das Reagens die nämlichen Eigenschaften wie die Harnsäure besitzen, wie ich später zeigen werde.

Was die Deutung dieser Reaktion anbelangt, so besteht sie, meiner Ansicht nach, in einer Reduktionerscheinung. Es ist ja bekannt, daß die Lösungen der Wolframate mit Reduktionsmitteln intensive Blaufärbung geben: in unserem Fall, nämlich bei dem Urin, wird das reduzierende Agens durch die Harnsäure dargestellt.

Dafür, daß es sich um eine Reduktionerscheinung handelt, sprechen weiter folgende Tatsachen:

1. Das Phosphorwolframreagens gibt dieselbe Färbung mit anderen stark reduzierenden Körpern, wie Traubenzucker, Hydroxylamin, Morphin usw.
2. Die Blaufärbung, welche die Ferrosalze mit dem Phosphorwolframat geben, geht unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes langsam zuerst in grün und dann ins rötliche über infolge Bildung von niederen Wolframoxyden und die durch die Harnsäure gegebene entfärbt sich unter dem nämlichen Einfluß allmählich.

3. Die Körper, welche die beschriebene Reaktion mit dem Phosphorwolframat geben, geben sie ebenfalls, wenn schon bedeutend schwächer, mit den Lösungen der molybdänsauren Salze, welche sich bekanntlich den Reduktionsmitteln gegenüber, wie die analogen Wolframsalze verhalten.

Wie man sieht, ist also das Natriumphosphorwolframat kein spezielles Reagens auf Harnsäure, sondern ein Reagens auf viele Körper und wahrscheinlich auf alle diejenigen, welche eine reduzierende Wirkung ausüben.

Ich werde auf diesen Gegenstand und die praktischen Anwendungen, die sich aus dieser Reaktion ableiten lassen, zurückkommen. Indessen kann ich schon jetzt darauf hinweisen, daß dieselbe zum raschen und leichten Erkennen der Steine aus harnsauren Salzen verwertbar ist. Läßt man auf ein ganz kleines, fein zerstoßenes Stückchen Harnstein einen Tropfen des Phosphorwolframreagens und dann einige Tropfen Natronlauge fallen, so tritt sofort die charakteristische Blaufärbung auf.
