

## Bemerkungen über das Congoroth als Index, insonderheit in Rücksicht auf den Harn.

Von Ernst Brücke.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1887.)

### I.

In der Sitzung unserer Classe vom 3. März d. J. habe ich versucht, aus dem Verhalten von Säureniederschlägen in Congorothlösungen gegen den Harn den Beweis abzuleiten, dass der letztere keine freie Säure enthalte, wie dieses schon Liebig lehrte.

Dr. C. Wurster hat in dem Centralblatte für Physiologie (Nr. 11, S. 240) gegen die Beweisführung geltend gemacht, dass nach seinen Untersuchungen auch Flüssigkeiten, welche freie Essigsäure, und zwar in beträchtlicher Menge, enthalten, wenn sie zugleich ammoniakhaltig sind, mit Congoroth ähnliche rothe Lösungen geben wie der Harn.

Ich habe in Nr. 26 desselben Blattes die Richtigkeit dieses Einwandes vollkommen anerkannt, zugleich aber gezeigt, dass die färbenden Substanzen beider Lösungen nicht identisch sind, dass nur die Ähnlichkeit in der Farbe der Flüssigkeiten uns hindert, sie zu unterscheiden.

„Man fülle“, sagte ich, „ein Reagirglas zur Hälfte mit Harn, ein zweites gleichweites ebenso mit einer verdünnten mit Essigsäure übersäuerten Lösung von Ammoniak in Wasser. Man färbe beide mit Congorothlösung, so dass sie möglichst gleich erscheinen. Ist dies erreicht, so trage man in beide Flüssigkeiten Magnesiumsulfat in Substanz ein. Sie verhalten sich dagegen sehr verschieden. Der Harn bleibt roth, die Ammoniumacetat mit Essigsäure enthaltende Lösung ändert ihre Farbe in Braunroth, wird endlich braun und trüb und scheidet bei längerem Stehen ein dunkles, fast schwärzliches Sediment aus. Die färbenden Substanzen in beiden Flüssigkeiten sind also nicht identisch, die höchst ähn-

liche Farbe der Lösungen hindert nur, sie zu unterscheiden. Man muss bei diesem Versuche die Ammoniaklösung stark sauer machen. Schon normales Ammoniumacetat röthet Lakmus, wenn auch schwach. Ausserdem aber existirt ein saueres Salz, und wenn die Essigsäure nur hinreichend wäre, dieses zu bilden, so würde ein negativer Erfolg bedeutungslos sein, denn nur freie Säure muss nach der Regel Congoroth verändern. Die saueren Salze müssen in dieser Richtung erst einzeln untersucht werden.“

Auf die eben beschriebene Betrachtung gestützt, habe ich nun versucht, ob man die Anwendbarkeit des Congoroths als Index erweitern könne.

Zunächst stellte ich saueres essigsauerer Ammoniak dar. Die Lösung des neutralen Acetats wurde so lange eingedampft, bis sie sich in der Kälte dicht mit Krystallnadeln durchsetzte, so dass das Ganze als zusammenhängender Kuchen ausgeleert werden konnte. Nachdem die Mutterlauge abgesaugt war, wurde aus den Krystallen eine verdünnte Lösung bereitet. Sie verhielt sich mit Congoroth gefärbt dem Magnesiumsulfat gegenüber ähnlich, wie ich es vorhin von den übersäuerten Ammoniaklösungen beschrieben habe. Da man dem saueren Acetat zwei Moleküle Säure auf eines des normalen Salzes zuschreibt, so neutralisirte ich aus der graduirten Pipette Ammoniak mit Essigsäure unter Anwendung von Lakmus und, sobald die blaue Farbe in die rosenrothe umgeschlagen war, setzte ich noch einmal eine der verbrauchten fast gleiche Menge von Essigsäure hinzu. Die Flüssigkeit verhielt sich wie die Lösung der Krystalle des saueren Acetats, wenn ich aber nach dem Neutralisiren eine im Vergleiche zu der verbrauchten nur geringe Menge von Essigsäure zusetzte, so blieb die Wirkung aus.

Die Menge musste indessen sehr gering sein; war sie etwas grösser, so trat die Wirkung, wenn auch verspätet, auf.

Eine Lösung von sauerem Ammoniumacetat ist relativ unempfindlich gegen weiteren Zusatz nicht nur von Essigsäure, sondern auch von anderen, selbst stärkeren Säuren. Die Unempfindlichkeit ist um so grösser, je grösser die Menge des gelösten Acetats ist.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung schon bemerkt, dass concentrirte Kochsalzlösung der Congorothreaction abträglich sei,

auch andere Salze verhalten sich ähnlich, aber durch Aussalzen mittels Magnesiumsulfat kann man sich überzeugen, ob das Congoroth, trotz der rothen Farbe der Flüssigkeit, doch verändert ist oder nicht. Das Vertrauen auf dies Verfahren erleidet aber eine Einschränkung. Es kann nämlich durch einzelne sogenannte Neutralsalze in der That ein Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure, beziehungsweise, wenn die Säuremenge gering ist, die ganze Säure, unwirksam gemacht werden. Gewöhnliches schwefelsaures Natron bläut bekanntlich rothes Lakmuspapier und dem entsprechend verhält es sich auch gegen Congoroth.

Ist nun beispielsweise ein Natronsalz in der Flüssigkeit, in welche man Magnesiumsulfat einträgt, so kann sich dabei so viel Natriumsulfat bilden, dass dadurch das Aussalzen der saueren Congorothverbindung gehindert wird. Ähnliches muss von allen Salzen erwartet werden, die im reinen Zustande, wenn auch erst nach längerer Einwirkung, rothes Lakmuspapier bläuen.

Eigenthümlich ist das Verhalten von normalem Ammoniumsulfat, welches Lakmus röthet. Wenn man eine Lösung von Congoroth im Wasser mittels einer sehr geringen Menge  $\text{ClH}$  violett bis blau macht, so kann man sie durch einen mässigen Zusatz von Ammoniumsulfat röther machen, wenn man dagegen in die rothe wässrige Lösung Ammoniumsulfat in Substanz und in beträchtlicher Menge einträgt, so wird das Congoroth im Sinne der sauren Beschaffenheit des Sulfats verändert.

Sauereressigsauerer Ammon ist keineswegs das einzige saure Salz, welches Congoroth verändert. Sauererweinsauerer Ammon thut dies noch in viel auffallenderer Weise. Man erhält damit ein schönes und tiefes Violett. Ebenso verhält sich saurerweinsauerer Kali. Das Congoroth eignet sich deshalb auch nicht dazu, Wein auf freie Säure zu untersuchen. Die Farbe wird indessen, so viel ich gesehen habe, nur violett, nicht blau; ja das sauererweinsauerer Kali bietet einen gewissen Schutz gegen die bläuende Eigenschaft der Säuren. Einer solchen violetten Lösung gegenüber bleibt eine Quantität Chlorwasserstoffsäure unwirksam, welche eine reine Lösung von Congoroth in Wasser sofort blau machen würde. Es ist mir dies umsomehr aufgefallen, als eine wässrige Lösung von Weinsäure eine rein wässrige Congorothlösung schon bei mässigem Zusatz blau macht. Die Erscheinung mag damit

zusammenhängen, dass das saure Salz mit dem Congoroth eine schwerer lösliche Verbindung bildet, welche dann der Zersetzung einen grösseren Widerstand entgegensetzt.

Da sich der Einfluss der Salze bei der Anwendung des Congoroths so störend erweist, so habe ich gesucht, denselben zu vermindern, indem ich mit viel Wasser verdünne und behufs des Erkennens der Farbe durch eine viel dickere Schicht hindurch sehe, als sie ein Reagirglas bietet. Es ist klar, dass ich dann die Menge des Congoroths, welche auf die Masseinheit der Flüssigkeit kommt, entsprechend vermindern muss. Als Beispiel dieses Verfahrens diene folgendes. Man giesst in ein Reagirglas, das zum dritten Theile mit Wasser gefüllt ist, etwas Ammoniak und färbt mit Congoroth. Dann setzt man Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit darnach riecht und stark sauer rangirt. Sie ist noch immer roth, zwar etwas bräunlicher als eine Congorothlösung in reinem Wasser, aber doch bei gleich tiefer Farbe kaum davon zu unterscheiden. Nun giesst man die Flüssigkeit in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss von etwa 12 Ctm. Durchmesser, das auf einem Blatte weissen Papiers steht und bringt die Farbe durch Hinzutröpfeln von etwas Congorothlösung auf ein liches Rosenroth. In einem daneben stehenden gleich weiten Gefässe färbt man mittels Congoroth destillirtes Wasser bis zum selben Sättigungsgrade der Farbe. Dann sieht man deutlich, dass dasselbe nicht den Stich zum Purpur, zum Violettroth, annimmt wie die Lösung in dem anderen Gefässe.

Diese Versuche, so wie alle früher beschriebenen, müssen mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser angestellt werden. Das Wasser muss auch in dicker Schicht nach Zusatz von Nesslerischem Reagens vollkommen klar und farblos bleiben. In meinem Laboratorium wird seit vielen Jahren dem zu destillirenden Wasser Weinsäure zugesetzt, um das sich bildende Ammoniak nicht in das Destillat übergehen zu lassen.

## II.

Wenden wir uns nun zu dem Verhalten des Harns gegen Congoroth. Ich ziehe dabei nur stark saure Harne in Betracht, theils solche, welche ein Sediment aus sauren harnsauren Salzen, ein sogenanntes *Sedimentum latericium* ausscheiden, theils solche,

welche schon in den ersten 24 Stunden freiwillig Harnsäure in Krystallen absetzen.

Wird solcher Harn mittels einer wässerigen Congorothlösung stark gefärbt und dann schwefelsauere Magnesia in Substanz eingetragen und kräftig geschüttelt, so bleibt die Flüssigkeit roth, während eine sauer gemachte Lösung von Ammoniumacetat unter denselben Umständen unter den Augen des Beobachters braun wird und das im ersten Theile beschriebene Sediment absetzt. Nach Stunden oder Tagen senkt sich auch beim Harne aus der rothen Flüssigkeit eine Wolke herab, die zwar noch roth ist, aber dunkler und dunkler wird, je mehr sie sich zusammenballt. Leert man die Flüssigkeit auf ein Filtrum, so bleibt auf demselben ein sehr dunkler Rückstand, der aber da, wo er das Papier in dünnerer Lage bedeckt, immer noch roth ist, während das in gleicher Weise behandelte saure Ammoniumacetat einen schwärzlichen Filtrerrückstand gibt, der beim Waschen mit Wasser, indem er sich theilweise löst, erst flohfarben oder violett, dann purpurfarben und erst dann roth wird.

Da diese Niederschläge des Harns keinem der in anderen Flüssigkeiten durch Säure oder durch saure Salze erzeugten Niederschläge völlig gleichen, so könnte zunächst Zweifel erhoben werden, ob sie mit der sauren Beschaffenheit des Harns überhaupt etwas zu thun haben. Ich glaube dies aber doch vertreten zu können.

Etwas Niederschlag bildet sich in jeder nicht zu verdünnten Lösung von Congoroth in Wasser, wenn sie mit schwefelsauerer Magnesia gesättigt wird, aber in den stark sauren Harnen waren die Niederschläge reichlicher und dunkler als in den schwach sauren, und wenn zu den ersteren ein Parallelversuch angestellt wurde, bei dem ich dem Harne so viel Natronlauge zusetzte, dass sich ein Theil des Kalkes als unlösliches Phosphat ausschied, so war der Niederschlag auch weniger reichlich und lichter.

Ein Morgenharn eines anscheinend gesunden Menschen, der schon innerhalb der ersten 24 Stunden Harnsäure in Krystallen ausschied, bildete bei der beschriebenen Behandlung einen reichlicheren und dunkleren Niederschlag, als ein damit verglichener von einem reichlichen *Sedimentum latericium* abfiltrirter Fieberharn. Es scheint aber nicht allein die Menge, sondern auch die

Art der in Action tretenden Säure in Betracht zu kommen. Das reichlichste, dunkelste und am schnellsten nach dem Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia auftretende Sediment zeigte ein Harn, der allerdings gegen Lakmus sehr stark sauer reagirte, aber beim Stehen keine Harnsäure absetzte.

Wenn also der Zusammenhang zwischen Säuregrad und Niederschlag wohl kaum bezweifelt werden kann, so sind wir doch nach dem, was im ersten Abschnitte dieser Mittheilung über die Wirkung einiger saurer Salze gesagt ist, durchaus nicht in der Lage, aus diesen Versuchen auf freie Säure zu schliessen. Die Resultate können eben sowohl durch saure Salze hervorgerufen sein.

Einige Harne habe ich mittels der oben beschriebenen Verdünnungsmethode untersucht, aber mit durchaus negativem Erfolge. Das Glas, welches den Harn enthielt, neigte nie mehr, wohl aber weniger zum Purpurroth, als die reine verdünnte Congorothlösung. Die an sich gelbe Farbe des Harns, wenn auch die färbende Kraft desselben nur gering ist, ist dieser Art der Untersuchung ungünstig.

Wenn man übrigens mit Congoroth lebhaft gefärbten Harn so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis er sich verdunkelt, aber im Reagirglase noch mit braunrother Farbe durchsichtig ist, und dann die Verdünnungsprobe macht, und noch nach Bedürfniss Congoroth hinzufügt, so sieht man den Stich zum Purpur deutlich, nur ist die Farbe weniger schön, wegen der Absorption, welche der Harn auf die kurzwelligen Strahlen ausübt. Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn man der als Vergleichslösung dienenden reinen Congorothlösung so viel unvermischten Harn hinzusetzt, als man für den Versuch verbraucht hat. Die gelbe Farbe des Harns ist also kein absolutes Hinderniss für das Verfahren, sondern nur ein relatives.