

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XV.

Über die Wirkung von Radiumemanation auf Mononatriumurat

von

E. v. Knaffl-Lenz und W. Wiechowski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1912.)

Im Verlauf einer ausführlich in der Zeitschrift für physiologische Chemie zum Abdruck gelangenden Untersuchung hatten wir Gelegenheit, mit dem Material des Institutes für Radiumforschung einige Versuche über den Einfluß von Radiumemanation und von durch α -Strahlen aktivierter Luft auf Uratlösungen auszuführen, welche deswegen von Interesse sind, als sie im Gegensatz zu den Mitteilungen von Gudzent ergeben haben, daß Uratlösungen gegenüber den genannten Einwirkungen sehr widerstandsfähig sind.

Gudzent¹ beobachtete folgendes: Wurde Luft, welche die Emanation einer Radiogenkerze mit sich führte, dauernd mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch eine Lösung von Mononatriumurat mit suspendiertem festem Salz geleitet, so nahm der Stickstoffgehalt von klar filtrierten Proben von der 40. Versuchsstunde ab dauernd zu. In dem Maße der Stickstoffzunahme nahm die nach der Methode von Krüger und Schmid bestimmte Harnsäure ab und nach zehntägiger Durchleitung war der Bodenkörper (0·5 in 1000 physiologischer Salzlösung) verschwunden und Harnsäure nur in Spuren vorhanden.

¹ XXVII. Kongreß für innere Medizin. Wiesbaden 1910, p. 539 u. f.

Daraus schloß Gudzent, daß harnsaures Natron unter dem Einflusse von Radiumemanation in leichter lösliche Körper umgewandelt und dann weiter bis zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werde.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Natriumurat (Präparat 2) war schön krystallisiert und rein, enthielt $80\cdot75\%$ Harnsäure. Die für Natriumurat + H_2O berechnete Harnsäure beträgt $80\cdot77\%$. Das Präparat wurde außerdem unmittelbar vor dem Versuche mit Wasser auf der Nutsche gewaschen. Es wurde im Überschuß in ausgekochtes destilliertes Wasser in Jenenserkolben eingetragen. Die Proben wurden entweder bei Zimmertemperatur rotiert oder standen unter öfterem Umschütteln bei 39° . Die Prüfung auf Zersetzung erfolgte in der Weise, daß von Zeit zu Zeit Proben entnommen, klar filtriert und in zwei abgewogenen Filtratsmengen einerseits der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt, andererseits die vorhandene Harnsäure durch Salzsäure gefällt, nach dem Einengen auf dem Goochtiigel gesammelt, gewaschen und gewogen wurde. Die aus dem Stickstoffgehalte berechnete Harnsäuremenge mußte im Falle einer Zersetzung einen höheren Wert ergeben als ihn die direkte Harnsäurebestimmung auswies. Außerdem wurde die Radioaktivität der Lösungen dauernd verfolgt.

Versuch 13.

Im folgenden Versuch wurde die Einwirkung von sehr großen Emanationsmengen auf Mononatriumurat geprüft.

28. Juli. Die nur mit sehr geringen Mengen Luft verunreinigte Emanation, die mit 86 mg Radium im Gleichgewicht stand, wurde in ein vollkommen evakuiertes Gefäß mit eingeschmolzenen Glasröhren übertragen, dazu eine dichte Suspension von vorher gewaschenem Mononatriumurat (Präparat 2) bis zum Druckausgleich zufließen gelassen und dauernd rotiert.

31. Juli. Eine Probe, durch Ansaugen entnommen, klar filtriert.

.4. HCl-Fällung ergab $48\cdot7\text{ mg}$ Harnsäure in 50 g Filtrat.

B. Kjeldahlbestimmung ergab 48.1 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

C. Aktivität unmeßbar groß (Fontaktometermessung).
Temperatur 27° .

Der Rest der entnommenen Probe stand in einer verschlossenen Flasche bis zum 14. August bei Zimmertemperatur. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

A. HCl-Fällung ergab 46.3 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

B. Kjeldahlbestimmung ergab 52.1 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

C. Aktivität 0.105 statische Einheiten pro Kubikzentimeter.

5. August. Entnahme wie oben.

A. HCl-Fällung ergab 42.5 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

B. Kjeldahlbestimmung ergab 48.3 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

C. Aktivität 13.19 statische Einheiten im Kubikzentimeter der Suspension.

Temperatur 26° .

Hierauf wurde die Rotation eingestellt und die Flasche in dem Brutschrank bei 40° aufbewahrt.

8. August. Aus dem Brutschrank genommen, 8 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, eine Probe wie vorher entnommen, hierauf wieder in den Brutschrank gestellt.

A. HCl-Fällung ergab 59.2 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

B. Kjeldahlbestimmung ergab 66.6 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

C. Aktivität 6.56 statische Einheiten im Kubikzentimeter Suspension.

13. August. Entnahme wie vorher.

A. HCl-Fällung ergab 53.0 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

B. Kjeldahlbestimmung ergab 62.1 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.

C. Messung mißlungen.

Temperatur 25° .

18. August. Entnahme wie vorher.

- A. HCl-Fällung ergab 46.7 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
- B. Kjeldahlbestimmung ergab 58.8 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
- C. Aktivität 1.06 statische Einheiten im Kubikzentimeter der Suspension.

23. August. Entnahme wie vorher.

- A. HCl-Fällung ergab 44.0 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
- B. Kjeldahlbestimmung ergab 54.9 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
- C. Aktivität 0.743 statische Einheiten im Kubikzentimeter der Suspension.

Es hatte also in 23 Tagen eine geringe Zersetzung des Urates stattgefunden, da im Verlauf des Versuches die schon ursprünglich vorhandene Differenz zwischen den Werten für Gesamtstickstoff (als Harnsäure gerechnet) und Harnsäure zugenommen hatte. Die Zersetzung betrug zirka 20% und hatte in der letzten Periode nicht zugenommen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit, d. h. zersetzte Harnsäuremenge pro 24 Stunden, war nicht konstant. Mindestens ein Teil dieser geringen Zersetzung fällt aber, wie der folgende Versuch ohne Emanation beweist, nicht der Wirkung der Radiumemanation zur Last.

Versuch 14.

13. August. 2 g frisch gewaschenen Mononatriumurates (Präparat 2) wurden in 1 l Wasser suspendiert, 3 Viertelstunden rotiert und bis zum 15. August bei 25° unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, vom 15. bis 21. August dauernd rotiert, vom 21. August an im Brutschrank (40°) gehalten.

Die Bestimmungen ergaben:

13. August. A. HCl-Fällung ergab 45.0 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
- B. Kjeldahlbestimmung ergab 47.1 mg Harnsäure in 50 g Filtrat.
Temperatur 25° .

16. August. *A.* HCl-Fällung ergab 43·6 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
B. Kjeldahlbestimmung ergab 44·1 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
Temperatur 25°.
Von da ab dauernd rotiert bis zum
21. August. *A.* HCl-Fällung ergab 42·2 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
B. Kjeldahlbestimmung ergab 43·0 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
Nach der Probeentnahme wieder in den Brutschrank gestellt.
25. August. Aus dem Brutschrank (40°) genommen. Nach 24stündigem Stehen bei 25° Probe entnommen.
A. HCl-Fällung ergab 55·7 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
B. Kjeldahlbestimmung ergab 56·9 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
9. September. Wie im vorhergehenden Versuche.
A. HCl-Fällung ergab 49·2 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
B. Kjeldahlbestimmung ergab 57·4 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
15. September. Aus dem Brutschrank (36°) genommen. Nach 48stündigem Stehen bei 25° Probe entnommen.
A. HCl-Fällung ergab 42·5 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.
B. Kjeldahlbestimmung ergab 56·4 *mg* Harnsäure in 50 *g* Filtrat.

Aus diesem Versuch ergibt sich, daß innerhalb 12 Tagen keine Zersetzung, von da ab eine Zersetzung bis 21% stattgefunden hat.

Ob der nach Abzug der normalen Zersetzung verbleibende Zersetzungsrest durch Emanation, beziehungsweise ihre Zerfallsprodukte oder indirekt zustande gekommen ist, läßt sich nicht entscheiden. Der Umstand aber, daß wir mit geringeren Emanationsmengen (0·4 bis 0·6 statische Einheiten pro Kubikzentimeter der Uratlösung) in mehreren Versuchen bei nahezu

gleich langer Dauer niemals eine Harnsäurezersetzung beobachten konnten (siehe die oben zitierte Mitteilung), erweckt den Verdacht, daß die hier gefundene Harnsäurezersetzung vielleicht durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt ist, welches sich infolge der Anwesenheit so enormer Emanationsmengen, wie sie in dem Versuche zur Anwendung kamen, wohl in größerer Menge gebildet haben kann. Es ist hier besonders auch darauf hinzuweisen, daß eine Zersetzung nur so lange beobachtet werden konnte, als erhebliche Emanationsmengen vorhanden waren und daß die weitere Zersetzung aufgehört hat, als die Emanation den immerhin noch hohen Sättigungsstromwert von 0·4 statischen Einheiten pro Kubikzentimeter, d. i. annähernd pro 1 *mg* Urat erreicht hat.

Eine solche indirekte Zersetzung könnte auch durch die infolge der Einwirkung der α -Strahlen auf die Luft veranlaßte Ozonbildung bedingt sein. Ozon oxydiert Harnsäure leicht zu Allantoin. Namentlich für die Art der Gudzent'schen Versuchsanordnung schien diese Annahme zutreffend. Gudzent saugt die durch eine Radiogenkerze erzeugte Emanation mittels Wasserstrahlpumpe dauernd durch die Uratlösungen. Hierbei können höchstens minimale Emanationsmengen zur Wirkung kommen, da die in der Zeiteinheit gebildete Menge selbst bei Anwendung von sehr viel Radiumsalz nur gering ist und eine Anreicherung in der Flüssigkeit bei ständigem Durchleiten nicht stattfindet. Es war daher anzunehmen, daß die von Gudzent beobachtete Wirkung nicht der Emanation zukam, sondern durch die Umwandlungsprodukte, welche aus den Luftgasen durch Radiumsalze entstehen, veranlaßt war. In der Tat riechen alle festen Radiumpräparate stark nach Ozon und dieser ist ein mächtiges Harnsäureoxydationsmittel.

Die folgenden Versuche zeigen aber, daß die durch α -Strahlung bedingte Ozonbildung, selbst wenn sehr viel Radium oder Emanation zum Versuche verwendet wird, doch zu gering ist, um selbst bei tagelanger Einwirkung eine merkliche Harnsäurezersetzung zu veranlassen. Ferner zeigt aber Versuch 16, daß bei dauerndem Durchsaugen von Luft, welche über ein festes Radiumsalz streicht, durch eine Flüssigkeit nur sehr geringe Aktivitäten daselbst angesammelt werden.

Versuch 10.

Reine Radiumemanation, die im Gleichgewicht mit 30 *mg* Radium stand, war in einem Glaskügelchen von einer solchen Wandstärke, daß α -Strahlen passieren konnten, unter Quecksilber eingeschlossen.¹ Das stark nach Ozon riechende Kügelchen war in einer Flasche von zirka 6 *cm* Durchmesser montiert, durch die mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein dauernder Luftstrom gesaugt wurde, der durch eine gesättigte Lösung von Mononatriumurat geleitet wurde.

Am 9. Juli bei Beginn des Versuches waren in 50 *g* Lösung 40·5 *mg* Harnsäure bei 29° Zimmertemperatur enthalten. Am 10. Juli ergab die Harnsäurebestimmung durch Fällung mit HCl 41·2 *mg* Harnsäure. Infolge des Durchsaugens der Luft hatte sich die Lösung konzentriert, trotzdem war kein Bodenkörper ausgefallen. Von da ab wurde eine Flasche mit Wasser vorgeschaltet, um die Wasserverdunstung in der Lösung zu verhindern.

Die Harnsäurebestimmungen ergaben in 50 *g* Lösung am 16. Juli 40·8 *mg*, am 22. Juli 39·7 *mg*.

Versuch 16.

Frisch gewaschenes Mononatriumurat (Präparat 2) wird in Wasser suspendiert und in einen Hartglaskolben mit doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel aufgenommen. Durch diese Suspension wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe dauernd Luft gesaugt, die über Radiumcarbonat streicht. Das aus den Mutterlaugen von Radiumchlorid durch Fällen mit Ammoncarbonat und Waschen durch Dekantation von Herrn Dr. Hönigschmid dargestellte Radiumcarbonat befand sich in einer Quarzschale unter einer doppelt tubulierten Glasglocke. Durch den oberen Tubus war ein Glasrohr bis nahe an die Oberfläche des trockenen Radiumcarbonates geleitet, im unteren Tubus ein Schliff mit Hahn, der Glas an Glas mittels Schlauches

¹ Vgl. Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, XI, S. C. Lind, Wiener Sitzungsber., 1911.

an den Kolben, der das harnsaure Salz enthielt, geschaltet war. Das Radiumpräparat entsprach 70 *mg* Radiumelement.

Die Menge des von der Suspension verdunstenden Wassers wurde durch Wägung auf einer analytischen Wage bestimmt und vor der Harnsäurebestimmung durch destilliertes Wasser ersetzt.

Beginn der Durchleitung am 24. September.

Gewicht des Kolbens samt Inhalt 684·5 *g*.

28. September. Gewicht des Kolbens 677·9 *g*. Die fehlenden 6·6 *g* Wasser werden ergänzt und eine Probe für die Bestimmungen entnommen. Hierauf wird die Durchleitung fortgesetzt. Gewicht des Kolbens nach der Entnahme 577 *g*.

A. HCl-Fällung ergibt 28·5 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

B. Kjeldahlbestimmung ergibt 28·7 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

C. Aktivität 0·0036 statische Einheiten pro Kubikzentimeter der Suspension.

Temperatur 21°.

7. Oktober. Gewicht des Kolbens 574·2 *g*. Die fehlenden 3 *g* Wasser ersetzt. Probe entnommen, Durchleitung fortgesetzt. Gewicht des Kolbens nach der Entnahme 474·5 *g*.

A. HCl-Fällung ergibt 26·0 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

B. Kjeldahlbestimmung ergibt 26·2 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

C. Aktivität 0·01 statische Einheiten pro Kubikzentimeter der Suspension.

Temperatur 19°.

13. Oktober. Gewicht des Kolbens 448·85 *g*. Die fehlenden 5·2 *g* Wasser ersetzt.

A. HCl-Fällung ergibt 28·2 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

B. Kjeldahlbestimmung ergibt 30·3 *mg* Harnsäure in 40 *g* des klaren Filtrates.

- C. Aktivität 0·004 statische Einheiten pro Kubikzentimeter der Suspension.
Temperatur 22°

Unsere Versuche haben danach ergeben, daß Natriumurat weder durch Emanation noch durch Produkte, welche ihre Strahlung aus Wasser oder Luft erzeugt, in irgend merklichem Grade zersetzt werde. Dieses Resultat konnte durch mehrere andere Versuche, die am angegebenen Orte mitgeteilt werden sollen, bestätigt werden. Worauf die abweichenden Befunde von Gudzent zurückzuführen sind, war uns unmöglich festzustellen. Ein Vergleich zwischen den von ihm und uns benützten Emanationsmengen ist nicht möglich, da er keine einzige Messung vorgenommen hat und eine genaue Reproduktion seiner Versuche nicht durchführbar war, weil eine Radiogenkerze nicht beschafft werden konnte. Zweifellos aber waren die von Gudzent verwendeten Emanationsmengen verschwindend klein gegenüber den in unseren Versuchen benützten.