

Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin. (Erste Mitteilung.)

Von

Rudolf Adler und Oskar Adler.

(Der Redaktion zugegangen am 26. Januar 1904.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, im Harn von Diabetikern Fruchtzucker nachzuweisen, machten wir die Beobachtung, daß eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Harnen bei der Seliwanoffschen¹⁾ Probe eine Rotfärbung ergab, wie sie für den positiven Ausfall der Probe angegeben wird. Da uns aber der weitere Gang der Untersuchung solcher Harne keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Lävulose bot, so war es klar, daß ein anderer mit der Lävulose nicht identischer Körper einen positiven Ausfall der Seliwanoffschen Probe vortäuschte.²⁾

Um in diese Sache Klarheit zu bringen, wurde nun das reiche uns zur Verfügung stehende Material diabetischer Harne³⁾ systematisch mit Resorcin und Salzsäure behandelt, und es war, wie erwähnt, sehr oft eine intensive Rotfärbung zu konstatieren, ohne daß ein Grund vorlag, etwa vorhandenen Fruchtzucker hierfür verantwortlich zu machen.

Gleichzeitig untersuchten wir in derselben Weise eine größere Anzahl frisch entleerter Harne von Gesunden: in keinem der untersuchten Fälle trat die Rotfärbung auf.

Bemerkenswert ist folgende von uns gemachte Beobachtung: Während im frisch entleerten normalen Harn die Rotfärbung beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure nicht auftritt, ergibt

¹⁾ Th. Seliwanoff, Ber. d. chem. Ges., Bd. 20, S. 181, 1887.

²⁾ Zu bemerken ist, daß die mit Salzsäure allein auftretende Rotfärbung mancher Harne berücksichtigt werden muß.

³⁾ Die Arbeit wurde in unserem Laboratorium in Karlsbad ausgeführt.

derselbe Harn nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur bei der gleichen Behandlung eine intensive Rotfärbung. In Anbetracht dieser Tatsache lag nun der Gedanke nahe, daß nicht ein pathologischer Bestandteil des Harns, sondern ein allerdings im frisch entleerten normalen Harn nicht vorkommender, sondern erst bei der Zersetzung des Harns entstehender Körper für das Auftreten der Rotfärbung verantwortlich zu machen sei.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, jenen Körper, welcher die Rotfärbung verursacht, aufzufinden. Durch eine Reihe von Versuchen, die wir der Kürze halber übergelassen, hat sich uns ergeben, daß es die salpetrige Säure ist, welche im Harn beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure die Rotfärbung hervorruft.

Als Beweis hierfür spricht folgendes:

1. In Harnen, die bei der angegebenen Behandlung die Rotfärbung aufweisen, läßt sich stets salpetrige Säure nachweisen. Vertreibt man dagegen in diesen Harnen die salpetrige Säure durch Kochen mit einigen Tropfen einer Säure (Essigsäure, Salzsäure etc.), so tritt die Rotfärbung bei der Resorcinreaktion nicht mehr ein.

2. Frisch entleerte normale Harnen, in denen salpetrige Säure nicht nachweisbar war, zeigten bei der Resorcinreaktion keine Rotfärbung; dagegen ergeben dieselben Harnen nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur eine deutliche Nitrit- und Resorcinreaktion. Versetzt man aber frisch entleerten Harn mit Chloroform, so treten diese Reaktionen auch nach längerem Stehen nicht ein.

3. Versetzt man frischen Harn, der die Rotfärbung bei der Resorcinreaktion nicht gibt, mit einer Spur Nitrit, so ergibt derselbe eine intensive Rotfärbung bei der Resorcinreaktion. Größere Mengen Nitrit zugesetzt, zeigen nicht die gleiche Eigenschaft.

Was die Resorcinreaktion anlangt, so führen wir dieselbe in folgender Weise aus:

Etwa 10 ccm Harn werden mit einer Messerspitze Resorcin und etwa 3 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Hierauf wird

bis zum Kochen erwärmt, worauf bei Gegenwart von Nitrit im Harn die Rotfärbung auftritt. Durch darauffolgendes Abkühlen wird die Färbung deutlicher. — Mitunter verschwindet die Färbung bald nach ihrem Auftreten. Selbst durch minimale Spuren von Nitrit wird die Rotfärbung hervorgerufen.

Der bei der Reaktion auftretende Farbstoff läßt sich leicht in Äther ausschütteln. Zur besseren Abscheidung des Äthers empfiehlt sich hernach der Zusatz von einigen Tropfen Alkohol.

Fügt man dem über der Flüssigkeit stehenden Äther einige Tropfen Ammoniak hinzu, so geht das Rot in Rotviolett über. Durch einen Überschuß von Ammoniak wird der Äther entfärbt.

Bezüglich des Vorkommens der salpetrigen Säure sei aus Huppert, Analyse des Harns, 1898, S. 37 f. angeführt:

«Im frischen Harn kommt nur Salpetersäure vor, salpetrige Säure wurde von Schönbein, von Röhm¹⁾ und bei der Untersuchung mehrerer Hundert Harnen von Gesunden und Kranken auch von Karplus²⁾ nicht angetroffen, während sie Richter³⁾ wiederholt in frisch gelassenem Harn gefunden zu haben angibt. Sie bildet sich immer erst beim Stehen des Harns, und zwar durch Reduktion der Salpetersäure, nicht durch Oxydation des Ammoniaks (Röhm¹⁾). Von 150 unmittelbar nach der Entleerung salpetrigsäurefreien Harnen enthielten 70 die Säure innerhalb der folgenden 24 Stunden (Karplus). Sie findet sich in saurem, sowie in von Anfang an alkalischem Harn, in verschiedenen Mengen und verschieden langer Zeit, aber immer erst, wenn der Harn trüb wird; mit der Zunahme der Harnfäulnis verschwindet sie bald (Schönbein, Röhm¹⁾.)»

Sobald die salpetrige Säure aus dem Harn wieder verschwunden ist, bleibt auch die Rotfärbung bei der Resorcinreaktion aus.

Auch das kann zu Täuschungen führen, indem ein Harn, der bei der Behandlung mit Resorcin und Salzsäure eine

¹⁾ F. Röhm¹⁾, Diese Zeitschrift, Bd. V, S. 241, 1881.

²⁾ J. P. Karplus, Zentralbl. f. klin. Med., Bd. 14, S. 577, 1893.

³⁾ P. Fr. Richter, Fortschritte der Med., Bd. 12, 1895, S. 478; Zentralbl. f. d. med. Wissensch., 1895, S. 638; Chem. Zentralbl., 1895, Bd. 2, S. 176.

⁴⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 92, S. 156; Bd. 93, S. 463. Röhm¹⁾, a. a. O., S. 114.

Rotfärbung ergibt, nach etwa angestellten Vergärungsversuchen die Rotfärbung nicht mehr oder in vermindertem Maße aufweist, wenn das Nitrit während der Zeit der Vergärung ganz oder teilweise aus dem Harn verschwunden ist.

Was nun endlich das Wesen der Reaktion anlangt, so konnte nach den bisherigen Untersuchungen ein befriedigendes Resultat nicht erlangt werden. Mit den bekannten Diazo-resorcinen (und Phenolen) oder deren Derivaten läßt sich der entstehende rote Farbstoff nicht identifizieren. Weitere Untersuchungen, welche im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Siegfried zu Leipzig ausgeführt werden sollen, mögen einen genaueren Aufschluß über das Zustandekommen dieser Reaktion ermöglichen.

Anmerkung. In dem genannten Laboratorium soll u. a. auch gezeigt werden, ob die von Obermeyer angegebene und durch Landsteiner¹⁾ genauer studierte Reaktion bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Eiweißkörper mit der früher genannten Resorcinreaktion im Harn im Zusammenhange steht.

¹⁾ Landsteiner, Zentralblatt für Physiologie 1895, S. 773.

Karlsbad, Dezember 1903.