

BEWEIS,

dass Ammoniak im gebundenen Zustande ein Bestand-
theil des normalen Harns ist.

Von

W. HEINTZ.

Aus der Erwiderung des Herrn Professor *Bamberger*, die er hinter meiner Notiz „*Ueber das Vorkommen des Ammoniaks im Harn*“ in diesem Bande dieser Zeitschrift S. 93 hat abdrucken lassen, ersehe ich zu meinem Leidwesen, dass derselbe mich, vielleicht durch meine Schuld, missverstanden hat. Ich brauche nämlich an einer Stelle jener Notiz den Ausdruck *die freie Säure des Harns*, womit ich nichts Anderes sagen will, als die Säure, welche die saure Reaction des Harns bedingt. Hr. Prof. *Bamberger* scheint aber zu glauben, ich wolle damit behaupten, es sei im Harn eine besondere freie Säure, Milchsäure, enthalten, durch welche die saure Reaction bedingt sei. Es ist mir dies um so weniger in den Sinn gekommen, als ich selbst, bald nachdem *Liebig* die Abwesenheit der Milchsäure im gefaulten Harn nachgewiesen hatte, dargethan habe,¹⁾ dass auch im *frischen* Harn diese Säure nicht aufzufinden ist, ferner ich es gewesen bin, der, auf die *Liebig'sche* Ansicht von der Ursache der sauren Reaction des Harns gestützt, eine Theorie der Bildung der verschiedenen Harnsedimente²⁾ publicirt hat, welche zu Grunde legend es mir gelang,

1) *Poggend. Ann.* Bd. 62. S. 602.

2) *Müller's Archiv* 1845. S. 230.

diese Sedimente künstlich zu erzeugen. Damit ist aber anderer Seits nicht etwa als festgestellt zu betrachten, die saure Reaction des Harns sei nur durch das saure phosphorsaure Natron bedingt.

Es sind demnächst hauptsächlich zwei von mir aufgestellte Behauptungen von Hrn. Prof. *Bamberger* angefochten worden, erstens die, dass freies Ammoniak im sauren Harn nicht existiren könne und zweitens die, dass im normalen Harn stets Ammoniakverbindungen vorhanden seien.

In Betreff der ersten Behauptung sagt Hr. Prof. *Bamberger*, dass freies Ammoniak in sauren Flüssigkeiten enthalten sein könne, sei ein Factum, das über allen Zweifel erhaben sei und belegt dies durch den Versuch, dass durch Kochen eines bis zur genau neutralen Reaction mit Ammoniak versetzten Harns Dämpfe entwickelt werden, welche Hämatoxylin sofort intensiv färben. Dies letztere ist wirklich ein Factum und den Chemikern längst bekannt. Dessenungeachtet ist der Schluss, dieses abdestillirte Ammoniak sei im Harn im freien Zustande enthalten, nicht richtig. Kann man behaupten, dass, weil durch Kochhitze, ja selbst schon durch verminderten Luftdruck ein Theil des Kohlensäuregehalts des sauren kohlen-sauren Natrons ausgetrieben werden kann, dieser Theil desselben in dem Salze nicht chemisch gebunden sei? Oder ist die Annahme gerechtfertigt, dass, weil die alkalisch reagirende Lösung des sogenannten Phosphorsalzes in der Kochhitze selbst so viel Ammoniak ausgibt, dass sie sauer wird, dieses Ammoniak darin im freien Zustande enthalten sei? — Gewiss nicht! Die erhöhte Spannkraft der Dämpfe ist es, welche bei höherer Temperatur die chemische Anziehung überwindet. Denn erst bei höherer Temperatur wird das bei niederer chemisch gebundene Ammoniak frei.

So verhält es sich nun gerade mit dem Harn. Es ist darin saures phosphorsaures Natron enthalten, das, wenn es mit Ammoniak gesättigt wird, in phosphorsaures Ammoniak-Natron übergeht, welches natürlich beim Kochen in saures phosphorsaures Natron und Ammoniak zerlegt wird. Das Destillat enthält in der That freies Ammoniak, welches auf Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes Bildung weisser Nebel veranlasst, welches rothes Lakmuspapier blau, Hämatoxylinlösung schön violetroh färbt. Der Rückstand in der Retorte reagirt sauer, hält aber immer noch Ammoniak zurück. Es verhält sich solcher Harn genau, wie eine verdünnte, bis zu neutraler Reaction mit Säure versetzte Lösung von Phosphorsalz. Der Umstand, dass normaler saurer Harn, der Ammoniakverbindungen enthält, gekocht werden kann, ohne dass Ammoniak in den Dämpfen enthalten ist, beruht darauf, dass wenn die saure Reaction einen

gewissen Grad erreicht hat, die chemische Verwandtschaft der Expansivkraft des Ammoniaks das Gleichgewicht hält.

Demgemäss ist es mir auch neuerdings vorgekommen, dass bei der Destillation nicht sehr sauer reagirenden frischen Harns das erste Destillat sowohl Lakmuspapier bläute, als Hämatoxylin schön violetroth färbte. Ebenso beobachtete ich einmal genau neutrale Reaction des Destillats eines Harns. Es ist wohl zu merken, dass bei diesen Versuchen der Apparat zuerst durch destillirtes Wasser ausgekocht werden muss, bis das Destillat keine Spur von Ammoniakreaction zeigt. In der That wird man anfänglich oft solche Reaction erhalten. Man wendet als Destillirgefäss am besten einen geräumigen Kolben mit langem Halse an, um das Ueberspritzen zu vermeiden. Ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dass seitdem ich den Versuch in dieser Weise auszuführen begonnen habe, ich kein saures Harndestillat mehr erzielt habe. Damit will ich nicht behaupten, dass es immer so sein müsse.

Leider scheint Hr. Prof. *Bamberger* das Destillat seines mit Ammoniak neutralisirten Harns nicht mit Lakmuspapier geprüft zu haben. Denn er will durch das Resultat seines Versuchs meine Behauptung widerlegen, die lautet: „Eine saure Flüssigkeit färbt Hämatoxylinlösung nicht, selbst wenn darin Ammoniak vorhanden ist,“ welche nur dann dadurch widerlegt wäre, wenn er die saure Reaction seines Destillats nachgewiesen hätte. Hätte er diese Prüfung nicht versäumt, so würde er *alkalische* Reaction gefunden haben, und nicht haben glauben können, jene Behauptung widerlegt zu haben.

Der Ansicht aber, es könnten im Harn Stoffe enthalten sein, die nicht Säuren sind, und doch blaues Lakmuspapier röthen, muss ich entschieden entgegnetreten. Denn da die Rothfärbung des blauen Lakmuspapiers darauf beruht, dass die blaue Verbindung des rothen Lakmusfarbstoffs mit Alkali durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die jene schwächere Säure, den Lakmusfarbstoff, frei macht, sich aber mit dem Alkali verbindet, so muss eine Lakmuspapier roth färbende Flüssigkeit freie Säure (d. h. Säure, die gar nicht, oder nur zum Theil durch Basis gesättigt ist), und zwar eine stärkere freie Säure enthalten, als der rothe Lakmusfarbstoff ist. Jede freie Säure aber, die so stark ist, dass sie dem blauen Lakmusfarbstoffe die Basis entziehen kann, bindet Ammoniak wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Bei höherer Temperatur und niederem Druck kann freilich diese Verbindung durch die Expansivkraft des Ammoniaks aufgehoben werden, und so kann aus der neutralen Flüssigkeit Ammoniak frei, die Flüssigkeit selbst aber sauer werden.

Demnach muss ich der Behauptung, der Harn könne sauer reagiren und doch freies Ammoniak enthalten, noch einmal entschieden widersprechen. Wohl aber kann eine Flüssigkeit neutral und selbst sauer reagiren und in der Kochhitze doch Ammoniak abdunsten.

Was endlich die andere Behauptung des Hrn. Prof. *Bamberger* anlangt, wonach immer noch nicht bewiesen sein soll, dass Ammoniak, wenn auch in gebundenem Zustande, im normalen Harn sei, so habe ich darauf Folgendes zu erwidern. Sein erster Einwand gegen meine gegentheilige Ansicht, nämlich, es könne das von mir gefundene Ammoniak aus der Luft angezogen worden sein, lässt sich auf keine Weise rechtfertigen. Die Menge der erhaltenen Ammoniakverbindung war so gross, dass sie bei den angewandten Vorsichtsmassregeln ganz gewiss nicht durch Absorption von Ammoniak aus der Luft erklärt werden kann. Die Menge, welche hätte absorbirt sein können, wäre sicher so gering gewesen, dass das daraus gebildete Ammoniumplatinchlorid gar nicht hätte ausgesondert werden können. Denn die Flüssigkeit, woraus der Platinniederschlag sich abgesetzt hatte, enthielt so viel Wasser, dass nicht alles Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden werden konnte. Wäre dieser Einwand des Hrn. Prof. *Bamberger* gerechtfertigt, so wäre die quantitative Bestimmung des Ammoniaks eine Unmöglichkeit. Und doch kann man sich jeden Augenblick überzeugen, dass sie selbst mit viel weniger Vorsichtsmassregeln, als ich zur Abhaltung der Luft angewendet habe, sehr gut gelingt.

Der andere Einwand des Hrn. Prof. *Bamberger*, die von mir aufgefundene Substanz könne Methylamin, Trimethylamin etc. und kein Ammoniak gewesen sein, könnte eher seine zweite Behauptung aufrecht erhalten. Zwar war der Geruch des Körpers, der durch Kalihydrat aus dem von mir erhaltenen Platinniederschlag ausgetrieben wurde, ganz der des reinen Ammoniaks. Dennoch war ich mir wohl bewusst, dass kleine Mengen anderer Ammoniak, wie z. B. Methyl- und Aethylamin, nicht mit Sicherheit durch den Geruch von dem gewöhnlichen Ammoniak unterschieden werden können. Ich hätte also nicht sagen sollen, der Harn enthalte Ammoniak, sondern er enthalte ein Ammoniak, es unentschieden lassend, welches. In dieser Form muss ich aber meine frühere Behauptung, nur auf die in meiner früheren Notiz angezogenen Thatsachen und neuen Versuche mich stützend, aufrecht erhalten.

Folgender Versuch bringt aber die vollkommene Richtigkeit meiner Behauptung, Ammoniak sei im normalen Harn enthalten, zur Evidenz.

100 Kubikcentimeter eben gelassenen Harns wurden mit etwas Salzsäure und dem doppelten Volum Alkohol gemischt und das Gemisch eine

Stunde sich selbst überlassen, um die Abscheidung der Harnsäure zu bewerkstelligen. Dann wurde filtrirt, und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Diese Mischung wurde, bis sich der gelbe Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte, der Ruhe überlassen. Dann ward die überstehende Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag mit etwas Salzsäure enthaltendem Wasser übergossen, um durch den Alkohol mit gefällte Stoffe wieder zu lösen, dann zuerst mit Wasser, endlich mit Alkohol auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen, getrocknet und gewogen, wobei 2,0471 Grm. erhalten wurden. Alle diese Operationen geschahen nicht im Laboratorium, sondern in meinem Arbeitszimmer unter möglichster Abhaltung der Luft und mit Anwendung sorgfältigst geprüfter Reagentien.

Ein Theil des Niederschlages ward für sich in einer Retorte erhitzt, wobei deutlich Salmiak von weisser Farbe sublimirte, der durch alle Eigenschaften als solcher erkannt wurde. Der Rest des Niederschlages in dem Filtrum wurde wieder gewogen und der Gehalt desselben an Platin und an Chlorkalium bestimmt.

Dies geschah in der Weise, dass der Niederschlag, der noch 1,3156 Grm. wog, im Filtrum eingewickelt, bei gut zugedektem Tiegel einige Zeit zuerst sehr schwach, dann stark geglüht und gewogen wurde. Im Tiegel musste Platin, Chlorkalium und Kohle enthalten sein. Der Inhalt des Tiegels ward mit Wasser, das sich dabei durchaus nicht färbte, extrahirt und das Ungelöste auf einem gewogenen Filtrum gesammelt. Als das Washwasser sich von Chlor frei erwies, wurde das Filtrum getrocknet und von Neuem gewogen. Was durch Wasser extrahirt war, wog 0,1714 Grm. Es konnte nur Chlorkalium gewesen sein. Nun wurde der Inhalt des Tiegels verbrannt, und der Rückstand, der ausser 0,002 Grm. Filterasche nur Platin enthalten konnte, gewogen. Es fanden sich 0,5560 Grm. Platin.

Jene 0,1714 Grm. Chlorkalium entsprechen 0,5608 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche 0,2264 Grm. Platin enthalten. Es bleiben also 0,3296 Grm. Platin für andere Verbindungen übrig. Nimmt man an, diese Menge Platin sei als Ammoniumplatinchlorid in dem Niederschlage enthalten gewesen, so würde sich die Menge desselben zu 0,7456 Grm. berechnen. Die Summe des Kalium- und Ammoniumplatinchlorids würde dann 1,3064 Grm., also 0,0092 Grm. weniger betragen, als an Platinniederschlag zu den Versuchen verwendet worden war.

Nimmt man dagegen an, die 0,3296 Grm. Platin seien als Methylammoniumplatinchlorid, die Verbindung, welche nächst dem Ammoniumplatinchlorid am meisten Platin enthält, in jenem Niederschlag enthalten gewesen, so berechnet sich die Menge desselben zu 0,7927 Grm. —

0,7927 + 0,5608 ist aber 1,3535, während nur 1,315 Grm. zu dem Versuch angewendet worden waren.

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, dass mindestens ein grosser Theil des nicht an Chlorkalium gebunden gewesenen Platins in Form von Ammoniumplatinchlorid in dem Platinniederschlag vorhanden gewesen war. Ich kann aber die Ansicht nicht unterdrücken, dass derselbe keine andere Platinverbindung enthielt und dass die Differenz der Summe der aus dem Versuche berechneten Mengen an Kalium- und Ammoniumplatinchlorid und der angewendeten Menge des Platinniederschlags dadurch bedingt war, dass sich nach dem Filtriren des mit Alkohol und Salzsäure gemischten Harns und nach dem Zusatz von Platinchlorid noch ein Rest von Harnsäure abgeschieden und dem Platinniederschlag beigemischt hatte.

Nach dem Erfolge dieses Versuchs darf ich auch erwarten, dass Niemand mehr glauben wird, dass das von mir im Harn nachgewiesene Ammoniak während des Versuchs aus der Luft absorbiert worden sei. Denn, wenn bei einem Versuch, bei dem dies mit der grössten Sorgfalt vermieden wurde, doch so viel davon absorbiert werden konnte, dass aus dem daraus gebildeten Ammoniumplatinchlorid über 0,3 Grm. Platin abgeschieden werden könnten, so wäre in der That, wie ich schon oben bemerkte, die quantitative Bestimmung des Ammoniaks eine Unmöglichkeit.

Zu demselben Zwecke wiederholt die W. von Heintz und die Gründe darüber haben, dürfte eine weitere Diskussion kaum im Interesse unserer Leser zu liegen sein. Doch will ich mir erlauben, in übersichtlicher und wie ich hoffe, auch verständlicher Weise die wichtigsten Argumente für den augenblicklichen Standpunkt der Frage zu skizzieren, nicht nur die, welche während der letzten Jahre des Harns durch die W. von Heintz zu Tage gekommen zu können glauben.

Wiederholte Beobachtungen, wo sich bei wichtiger Krankheitszuständen (so in einem Falle von Leptotrichie, in mehreren Fällen von M. ligulata u. s. v.) in einem Harn, der reiches Ammoniak enthält und sich offenbar nicht in dem gewöhnlichen Zustande von Ammoniumchlorid befindet, Ammoniak entweder in diesem Zustande oder als Kohlensäure-Verbindung vorfindet, so wie die bekannten Angaben von W. von Heintz, dass in normalen Harn keine Ammoniak vorhanden sei, veranlassen mich nochmals, darüber Untersuchungen vorzunehmen, ob sich Ammoniak als normaler Bestandteil im Harn findet. Was dies der Fall, so würde dies nicht nur eine weitere Wahrscheinlichkeit für die W. von Heintz'sche Ansicht gegeben haben, sondern es würde auch die klinische Bedeutung dieses Körpers eine wesentlich andere und zwar geringere geworden sein, während man bis jetzt der An-