Beiträge zur Chemie des Harns.

Von

Dr. E. Salkowski,

Assistenzarzt der medic. Klinik zu Königsberg.

I. Ueber den Gehalt des Harns an Kali und den Nachweis desselben.

Als ich zur Untersuchung der flüchtigen fetten Säuren im Harn, über die ich weiter unten berichten werde, frischen Harn mit Weinsäure destillirte, machte ich die Beobachtung, dass sich in der rückständigen Flüssigkeit in der Retorte, welche etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens betrug, nach Verlauf einiger Stunden reichlich glitzernde, schuppige Krystalle abgesetzt hatten. Dieselben, mit kaltem Wasser gewaschen, schwärzten sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verbreitung von Karamelgeruch und starker Aufblähung; nach dem Verbrennen der Kohle blieb ein weisser Rückstand, welcher sich leicht in Wasser löste, stark alcalisch reagirte und der Flamme die violette Kalifärbung mittheilte. Die Krystalle lösten sich, wiewohl schwierig, in heissem Wasser und fielen beim Erkalten wieder aus. Dieses, sowie die Bindung an Kalk und Darstellung der Weinsäure aus dem Kalksalz liessen keinen Zweifel darüber, dass es sich um saures weinsaures Kali handelte. Durch Waschen und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Salz fast völlig rein und weiss. Die Kalibestimmung nach der (in der Ausführung sehr bequemen) Methode von Kämmerner¹⁾ in einem so gereinigten Präparat gab folgende Zahlen:

0,736 Grm. bei 105° getrocknet gaben 0,3375 KOSO₃ = 24,80% KO.

Erfordert werden beim zweifach weinsauren Kali 25,04%.²⁾

1) Journal f. pr. Ch. Bd. 103. p. 188.

2) Wie ich nachträglich gesehen habe, hat schon Betz die Ausscheidung
Pfüger, Archiv f. Physiologie. Bd. III.

Ich theile diese Beobachtung mit, weil sie die umständliche Methode, welche bisher zum Nachweis des Kali's im Harn erforderlich war (Fällung mit Platinchlorid unter Zusatz von Alcohol und Aether und Isolirung des Kali aus dem Niederschlag, der aus Kalium und Ammoniumplatinchlorid ¹⁾ besteht), entbehrlich macht.

Am besten verfährt man wohl folgendermassen:

100—150 Cc. Harn werden auf etwa $\frac{1}{8}$ des Volumens, anfangs über freiem Feuer, eingedampft, nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen harnsauren Salzen, die nur äusserst geringe Spuren von Kali enthalten, abfiltrirt, mit einer concentrirten Weinsäurelösung versetzt und an einen kühlen Ort gestellt. Die Abscheidung des sauren weinsauren Kali in krystallinischer Form beginnt nach wenigen Minuten und ist in 24 Stunden beendet. Der Niederschlag ist durch Waschen mittelst Decantiren und auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaction leicht ziemlich rein zu erhalten. Ich erhielt so aus 500 Cc., ohne Verluste gerade sorgfältig zu verwenden, zwischen 2,65 und 3 Grm. des Salzes. Von Wichtigkeit ist, dass man nicht zu wenig Weinsäure anwendet, damit sich saures Salz bilden kann. Deshalb lassen sich auch geringe Mengen von Weinsäure im Harn nicht auf diesem Wege nachweisen. Die Anwendung des sauren weinsauren Natron statt der Weinsäure, welche theoretisch eine grössere Ausbeute an Kali erwarten lässt, da der Gehalt der Flüssigkeit an der Säure, die mit dem Kali verbunden war und durch die Weinsäure in Freiheit gesetzt wird, ihr Lösungsvermögen für zweifach weinsaures Kali erhöht, hat mir keine Vortheile geboten.

An welche Säure das Kali im Harn gebunden ist, ist nicht leicht zu sagen. Das Destillat enthält keine Salzsäure, jedoch wäre es voreilig, daraus den Schluss zu ziehen, dass es nicht als Chlorkalium darin enthalten sein könne; denn man kann sich leicht überzeugen, dass bei der Destillation von Chlorkaliumlösung mit Weinsäure die Salzsäure nicht so leicht übergeht, wenn auch die Flüssigkeit schon beim Erkalten reichlich Weinsteinkrystalle absetzt. Aether nimmt beim Schütteln mit der sauren von den Krystallen abfiltrirten Flüs-

dieser Krystalle bei Zusatz von Weinsäure beobachtet, sie jedoch für »weinsauren Harnstoff« gehalten. Zeitschr. f. anal. Ch. VI. p. 500. Canstatt's Jahrb. f. 1866. Bd. I. p. 102.

1) Neubauer u. Vogel, Anleitung etc. p. 46 u. 186.

sigkeit etwas Hippursäure auf und nur äusserst geringe Spuren von Phosphorsäure und Salzsäure.

Auffallend ist übrigens, dass bei der grossen Bedeutung, welche die Kalisalze unzweifelhaft für den thierischen Stoffwechsel haben ¹⁾, des Gehaltes des Harns an Kali meistens kaum gedacht wird und genauere Untersuchungen über die ausgeschiedene Menge und den Gang der Ausscheidung unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen fast ganz fehlen. So fehlt das Kali unter den Harnbestandtheilen vollständig in der vielfach citirten Durchschnittsanalyse von Vogel ²⁾. Ich finde nur in Gorup-Besanez's Lehrbuch der physiol. Chemie (1. Aufl. p. 527) eine Analyse der Harnasche von Porter erwähnt, in der das Kali bestimmt ist. Es enthalten danach 100 Th. Asche 67,26 NaCl und 1,33 NaO auf 13,64 KO; berechnet man alles Chlornatrium gleichfalls als Natron, so erhält man 36,95 NaO (35,62 + 1,33) d. h. also: die Quantität des Kali beträgt mehr als $\frac{1}{3}$ von der des Natron, kommt also unter den Harnbestandtheilen sehr wohl in Betracht.

Versuche über die Ausscheidung des Kali sind, soviel mir bekannt, nur von Boecker ³⁾ für den Menschen nach Einführung von Phosphorsäure und phosphorsaurem Natron, von Reinson ⁴⁾ für den Hund nach Einführung verschiedener Natronsalze, in neuester Zeit von Kemmerich ⁵⁾ ausgeführt. Boecker bestimmte bei der Gelegenheit auch den normalen Kaligehalt, der nach ihm weit höher ausfällt.

Die Ursache dieser Lücke mag wohl darin zu suchen sein, dass die Kalibestimmung im Urin ausserordentlich zeitraubend ist. Es wäre vielleicht möglich, die Fällung des Kali durch Weinsäure oder durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung, durch die man ebenfalls das Kali schnell nachweisen kann, unter gewissen Einschränkungen zur annähernden quantitativen Bestimmung zu verwerthen. Ich behalte mir vor, auf diesen Punkt zurückzukommen und meine Beobachtungen hierüber mitzutheilen.

1) Kemmerich: Pflüger's Archiv II. p. 49.

2) Kühne: Lehrbuch der phys. Ch. p. 535.

3) Prager Vierteljahrschrift 1854. 4. p. 117.

4) Jahresbericht von Henle u. Meissner für 1864. p. 314.

5) Kemmerich l. c. p. 85.

II. Untersuchung des Niederschlages, den Eisenchlorid im Harn nach Ausfällung der Phosphorsäure verursacht.

Wenn man die Phosphorsäure im Harn durch Barytmischung oder ein Gemisch von Chlorcalcium und Kalkhydrat entfernt, das Filtrat mit Salpetersäure oder Salzsäure genau neutralisirt und dann Eisenchlorid zusetzt, so scheidet sich bald ein flockiger bräunlicher Niederschlag aus, den Wreden für hippursäures Eisenoxyd gehalten hat, der aber, wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe¹⁾, nur sehr geringe Mengen von Hippursäure enthält. Derselbe hat mich lange Zeit beschäftigt, weil ich hoffte, durch das Studium desselben vielleicht den noch so wenig gekannten sogenannten Extractivstoffen näher zu kommen. Diese Erwartung stützte sich darauf, dass das Eisenchlorid nach Entfernung der Phosphorsäure keinen unorganischen Körper aus dem Harn fällt, dagegen nachweislich eine grosse Quantität derselben Stoffe, die durch das allgemeine Fällungsmittel der sog. Extractivstoffe, den Bleiessig, gefällt werden. Sie hat sich nun freilich nicht in dem Masse, wie ich es hoffte, erfüllt, nichts destoweniger halte ich es für gerechtfertigt, wenn ich die theilweise freilich negativen Resultate meiner Untersuchungen nebst einigen beiläufigen Beobachtungen hier in Kürze mittheile.

Um vielfache Wiederholungen zu vermeiden, bin ich genöthigt, den ganzen Gang der Untersuchung, wo ich ihn nach vielen andern Versuchen schliesslich befolgt habe, kurz anzugeben. Vor allen Dingen kam es darauf an, das Eisen aus dem Niederschlag zu entfernen. Es hat dieses seine Schwierigkeiten: durch HS gelingt die Zersetzung nicht vollständig, ausserdem musste ich auch die reducirende Wirkung desselben fürchten; bei Anwendung starker Säuren waren gleichfalls Zersetzungen zu befürchten, somit blieben nur die Alcalien übrig, unter denen mir das kohlensaure Natron am geeignetsten schien. Auch durch dieses gelingt die Abscheidung von Fe_2O_3 nur unter gewissen Cautelen. Nach Rose verhindern sogar alle nichtflüchtigen organischen Substanzen die Fällung des Eisenoxys durch Alcalien vollkommen, indessen gelingt sie doch, wenn man folgendermassen verfährt.

Der Niederschlag wird, nachdem er so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Salpetersäure angesäuert durch AgONO_2

1) Journal f. pr. Chem. Bd. 102. p. 327.

nicht mehr getrübt wird, mit einer grossen Quantität Wasser und etwas kohlensaurem Natron übergossen: er löst sich dann vollständig zu einer klaren braunrothen Flüssigkeit auf. Erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so schlägt sich alles Eisenoxyd in Flocken, mitunter auch in dichter Form nieder und das Filtrat ist völlig eisenfrei, jedoch nur, wenn die Verdünnung und der Zusatz von kohlensaurem Natron richtig getroffen ist. Das Eisenoxyd weist sich, gut ausgewaschen, als fast völlig frei von organischer Substanz, die Gesamtmasse derselben befindet sich im Filtrat. Dieses wurde zuerst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und wieder mit Wasser übergossen. Die Hauptmasse des Rückstandes löst sich dabei leicht auf, eine geringe Menge eines mehr oder weniger grau gefärbten Pulvers, das wir mit a) bezeichnen wollen, blieb zurück. Die filtrirte Lösung wurde meistens einen Tag der Ruhe überlassen, wobei ein Theil des kohlensauren Natron, wenig gefärbt, auskrystallisirte. Die rückständige Flüssigkeit gab verdünnt und neutralisirt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag, sie trübte sich bei Zusatz von Säuren und wurde nach einiger Zeit wieder klar, indem sich ein braunes amorphes, in der Wärme erweichendes Pulver niederschlug. Die Flüssigkeit wurde daher stark angesäuert — um anderweitige zersetzende Wirkungen der Säure möglichst zu vermeiden, wählte ich dazu Weinsäure — und 24 Stunden der Ruhe überlassen, den dabei entstandenen Niederschlag, der theilweise aus zweifach weinsaurem Natron bestand, will ich der Kürze halber mit b) bezeichnen. Die darüber stehende ziemlich klare Flüssigkeit wurde dann stark verdünnt, filtrirt und zur Untersuchung auf flüchtige fette Säuren destillirt, wiederholt Wasser zugesetzt und aufs Neue destillirt (c), endlich der Rückstand in der Kälte stehen gelassen, wobei der grösste Theil des zweifach weinsauren Natron auskrystallisirte. Die Mutterlauge wurde mit Rücksicht auf die Vermuthung Meissner's, dass der Wredensche Niederschlag Bernsteinsäure enthalten könnte ¹⁾, hierauf untersucht und zu dem Zweck mit Salzsäure angesäuert und mit Aether unter Alkoholzusatz erschöpft.

1) Meissner und Shepard: Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure etc. p. 107.

1) Der Rückstand a. — Verhalten der Harnsäure zu Fe_2O_3 .

Der Rückstand a mit Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen, gab die Murexydreaction, hinterliess beim Verbrennen auf dem Platinblech einen weissen Rückstand, der sich leicht in Wasser löste, stark alcalisch reagirte und die Flamme stark gelb färbte. Er (a) löste sich leicht in Natronlauge, die Lösung gab mit Chlorammonium einen flockigen, mit Säure einen weissen pulverigen, unter dem Mikroskop krystallinischen Niederschlag, der völlig verbrannte etc. Danach unterliegt es keinem Zweifel, dass derselbe der Hauptsache nach aus saurem harnsauren Natron besteht. Xanthkörper habe ich nicht darin finden können.

Es fragte sich nun, in welcher Form die Harnsäure im Niederschlag enthalten ist, ob etwa als harnsaures Eisenoxyd. In der Litteratur habe ich über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze zu Eisenchlorid nur eine ältere Angabe von Scheele gefunden, dass nämlich eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge (sogenanntes bas. harnsaures Kali), Eisenoxydsalze, wie leicht erklärlich, braun fällt ¹⁾, und daher einige Versuche darüber angestellt. Die Eisenchloridlösung, welche ich hiezu benutzte, hatte ich, um sie von etwaiger überschüssiger Säure zu befreien, in heissem Zustand so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis der Niederschlag sich nicht mehr löste und dann filtrirt. Dieselbe diente auch stets zur Darstellung des Wre d enschen Niederschlages.

Versetzt man eine kalte Lösung von saurem harnsauren Kali mit einer solchen, sehr verdünnten Eisenchloridlösung, so entsteht ein röthlicher scheinbar amorpher Niederschlag, in welchem das Mikroskop jedoch zahlreiche kleine Harnsäurekrystalle nachweist. Nach wenigen Minuten sieht man auch mit blossen Auge deutlich glitzernde Krystalle in dem amorphen Niederschlag suspendirt, welcher ganz das Aussehen von Eisenoxydhydrat hat. Wahrscheinlich entsteht dabei harnsaures Eisenoxyd, welches aber sofort wieder zerfällt. Man kann die definitive Umsetzung durch folgende Gleichung darstellen.

1) Gmelin: Handb. der Chemie. 4. Aufl. Bd. V. p. 534.

Ob der Niederschlag in der That Harnsäure und Eisenoxyd in dem durch diese Formel erfordernten Verhältnisse enthält, lässt sich durch die Analyse wohl nicht mit Sicherheit feststellen, da derselbe beim Auswaschen nothwendiger Weise Harnsäure verliert.

Führt man mit dem Zusatz von Eisenchlorid fort, so löst sich das Eisenoxydhydrat völlig auf und der Niederschlag erscheint jetzt rein krystallinisch. Auch durch das Mikroskop lässt sich keine Spur davon neben den Harnsäurekrystallen nachweisen. Auffallender Weise ist aber die ausgefällte Harnsäure, die sich durch die bekannten Reactionen leicht als solche zu erkennen giebt, nicht ganz rein. Sie ist leicht bräunlich gefärbt, auch unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle zwar völlig durchsichtig, aber leicht gelblich gefärbt, und sie hinterlässt, wenn man sie so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Eisen mehr enthält, beim Glühen eine geringe und, wie es scheint, ziemlich constante Menge Eisenoxyd.

0,346 Grm. bei 105° zum constanten Gewicht getrocknet, verlor nichts weiter beim Erhitzen bis 130°, gab nach dem Einäschern 0,0035 = 1,01% reines rothes Eisenoxyd.

0,465 Grm. gab 0,0040 Fe_2O_3 = 0,86%.

0,5068 Grm. (Präp. anderer Darstellung) gab 0,0038 Fe_2O_3 = 0,75%.

Ganz ebenso verhält sich neutrales harnsaures Kali.

Jedoch lässt sich das Eisen durch Erwärmen mit Salzsäure vollständig ausziehen. Danach wurde es wahrscheinlich, dass die Harnsäure als solche in dem Wredenschen Niederschlag enthalten ist, da die Bedingungen bei der Fällung dieselben waren, wie in den angeführten Versuchen. In der That lassen sich mit dem Mikroskop leicht Harnsäurekrystalle in dem fein suspendirten Niederschlag nachweisen.

Eine Verbindung von Harnsäure mit Eisenoxyd darzustellen, die sich unter dem Mikroskop völlig frei von eingemengten Harnsäurekrystallen erwies, ist mir trotz vielfältiger Abänderung der Bedingungen nie gelungen. Zunächst verwandte ich eine Lösung von Eisenchlorid, die in der Kälte so lange tropfenweise mit kohlensaurem Natron versetzt war, bis ein Theil des ausgefällten Eisenoxydhydrat sich auch bei längerem Stehen nicht mehr löste, die also überschüssiges Eisenoxyd enthält. Der braune Niederschlag, der bei Zusatz dieser Eisenlösung zu zweifach harnsaurem Kali entstand, enthält jedoch stets einzelne Krystalle. Einmal glaubte ich

ihn allerdings völlig frei davon erhalten zu haben, allein die Analyse des Niederschlages führte zu keiner rationellen Formel und später gelang es mir nicht, ihn wieder zu bekommen, sodass ich selbst an der Richtigkeit der Beobachtung zweifle. Sodann suchte ich noch eine durch kohlen-saures Natron im Ueberschuss vermittelte Lösung von Eisenoxydhydrat¹⁾ und eine mit Weinsäure versetzte und dann genau neutralisirte Eisenchloridlösung, jedoch alle vergeblich. Bei Anwendung der ersten Lösung fiel reines Eisenoxydhydrat aus (die wässrige Lösung wirkte hier also einfach als Verdünnungsmittel), bei der zweiten entstand gar kein Niederschlag. Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung von saurem harnsauren Kali mit Eisenchlorid, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag schnell auf und die anfangs braunrothe Farbe der Flüssigkeit wird nach einigen Minuten heller, schliesslich hellgelb. Die Flüssigkeit giebt mit Alcalien einen grünlich-schwarzen Niederschlag von Eisenoxyduloxhydrat, die Harnsäure hat sich also auf Kosten des Eisenoxyds oxydirt. Ein Theil der Harnsäure entgeht dabei jedoch oft der Oxydation und schlägt sich bald krystallinisch nieder. Dieselbe Reduction von Eisenoxyd findet auch statt, wenn man Harnsäure direct mit Eisenchlorid kocht. Bei Ueberschuss von Harnsäure wird alles Oxyd zu Oxydul reducirt. Ein Zusatz von Salzsäure stört und verzögert die Reduction bedeutend, vielleicht, weil sich die Harnsäure dann schwerer löst.

Von Oxydationsproducten der Harnsäure bei diesem Process habe ich nur Harnstoff und Oxalsäure nachweisen können; nach Analogie der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Harnsäure sollte man auch Allantoin erwarten, jedoch ist mir der Nachweis desselben nicht gelungen, trotzdem ich hierauf meine Aufmerksamkeit besonders richtete. — Uebrigens scheint die Harnsäure nicht einfach in Oxalsäure und Harnstoff (unter Sauerstoffaufnahme) zu zerfallen, da die Menge dieser Producte stets unverhältnissmässig gering ist.

Harnstoff und Oxalsäure fand ich auf folgendem Wege. Die Harnsäure wurde mit Eisenchlorid gekocht, verdünnt, das Filtrat

1) Bekanntlich löst sich der Niederschlag, der durch NaOCO_2 in Eisenchloridlösung entsteht, namentlich wenn diese etwas sauer ist, im Ueberschuss von NaOCO_2 in der Kälte wieder auf. Die Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat beim Stehen, sofort beim Verdünnen oder Erwärmen.

unter Erwärmen mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei Eisenoxyduloxyd ausfiel, das Filtrat eingedampft, von dem sich mitunter noch ausscheidendes Eisenoxyd abfiltrirt und wieder eingedampft. Beim Erkalten schied sich daraus zunächst das schwerlösliche oxalsaure Natron ab. Dieses wurde in heissem Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, das oxalsaure Kupferoxyd ausgewaschen, durch HS zersetzt, zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle zeigten alle die bekannten Eigenschaften der Oxalsäure: Sublimirbarkeit, Bildung von Ameisensäure, von Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure u. s. w., sodass eine Elementaranalyse überflüssig erschien. — Beim weiteren Eindampfen der ersterwähnten Flüssigkeit auf dem Wasserbad schied sich fortdauernd Kochsalz aus. Als eine weitere Abnahme der Flüssigkeit nicht mehr zu bemerken war, liess ich sie in der Kälte stehen. Die Mutterlauge wurde mit Salpetersäure versetzt, wobei sich salpetersaurer Harnstoff und etwas salpetersaures Natron abschied. Die auf Thonplatten getrocknete Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das gleichzeitig ausgeschiedene salpetersaure Natron zum grössten Theil ungelöst zurückblieb. Ein Theil des salpetersauren Harnstoffs wurde dann mit kohlensaurem Baryt behandelt und der so erhaltene Harnstoff weiter geprüft.

Man könnte nun noch daran denken, dass das Allantoin bei der Oxydation zwar gebildet, aber sofort wieder zerstört wird oder dass die zum Nachweis angewandte Methode mangelhaft war. Allein man kann sich leicht überzeugen, dass das Allantoin beim Kochen mit Eisenchlorid unverändert bleibt; es lässt sich mit Leichtigkeit in der Flüssigkeit nachweisen, und es findet keine Reduction des Eisenoxids statt. Andererseits fand ich auch dem kochenden Gemisch von Harnsäure und Eisenchlorid zugesetztes Allantoin nach Fällung mit kohlensaurem Natron im Filtrat durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, Zersetzen des Niederschlages mit HS u. s. w. leicht und sicher neben Oxalsäure und Harnstoff wieder, während dieselbe Methode ohne vorherigen Zusatz von Allantoin kein Resultat lieferte; dadurch wird es wohl höchst wahrscheinlich, dass sich bei der Oxydation der Harnsäure durch Eisenoxyd in der That kein Allantoin bildet. Dadurch weicht das Eisenoxyd wesentlich von den andern bekannten Oxydationsmitteln, dem Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd ¹⁾, Kupferoxyd ab ²⁾ (mit Ausnahme des übermangansäuren

1) Gmelin, Handb. Supplementb. p. 1024.

2) v. Babo u. Meissner:

Kali, bei dem gleichfalls unter gewissen Bedingungen kein Allantoin auftritt¹⁾ und bildet ein vollkommenes Analogon zu der Einwirkung des thierischen Organismus, da Wöhler und Frerichs²⁾ nach Eingabe von Harnsäure zwar Vermehrung des Harnstoffs und der Oxalsäure beobachteten, dagegen kein Allantoin nachweisen kann und der Nachweis desselben auch Neubauer nicht gelang.

Die Producte bei der Einwirkung des Eisenchlorid auf 2fach harnsaures Kali sind dieselben.

Beim Kochen eines innigen Gemisches von Harnsäure und frischgefälltem Eisenoxydhydrat in Wasser suspendirt, findet keine wesentliche Einwirkung statt.

Auch wenn man Harn mit Eisenchlorid kocht, enthält die Flüssigkeit Oxydul und man könnte daran denken, hierauf eine volumetrische Bestimmung der Harnsäure zu gründen, welche vor andern vorgeschlagenen Methoden den Vorzug hätte, dass das Eisenoxyd verhältnissmässig ein sehr schwaches Oxydationsmittel ist.

2) Der Niederschlag b

wurde so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte, dann in Ammoniak oder kohlensaurem Natron gelöst, filtrirt und durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt, so lange gewaschen, bis das Filtrat Chlorbarium unter Zusatz von HCl nicht mehr trübte, die Lösung in NH_3 und Fällung durch SO_3 zur Reinigung noch einmal wiederholt, der Niederschlag gut ausgewaschen, gelinde zwischen Fliesspapier abgepresst und nun so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis dieser sich nicht mehr färbte.

Der Rückstand stellte, an der Luft getrocknet, ein lockeres, braunes, nicht hygroskopisches, stickstoffhaltiges Pulver dar, das ohne Rückstand verbrannte; ganz unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, mit grosser Leichtigkeit löslich in kohlensaurem Natron und besonders in Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung zur Trockne gedampft, hinterliess eine glänzende, schwarze, gesprungene, oft scheinbar krystallinische, sehr spröde, nicht hygroskopische, asphaltähnliche Masse, welche sich leicht mit schwach saurer Reaction in Wasser

1) Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 99. p. 206.

2) Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 65. p. 335.

löste. Die Lösung entwickelt mit NaO , CO_2 Ammoniak, gibt, indem sie sich entfärbt, gefärbte Niederschläge mit BaCl , CaCl und den Metallsalzen (Fe_2Cl_3 ; FeO , SO_3 ; CuOSO_3 ; ZnOSO_3 ; PbOA ; AgONO_5 ; HgONO_5) und bindet Jod, was mit Rücksicht auf die bekannten Versuche, die Harnsäure durch Jod zu titriren, vielleicht von Interesse ist. Durch Kohle wird die Lösung völlig entfärbt, gibt keinen Niederschlag mit Metallsalzen, bindet dann auch Jod nicht mehr.

Durch Abdampfen der alkoholischen Lösung wurde eine amorphe, glänzend rothbraune, sehr spröde Masse erhalten, welche zerrieben ein hellbraunes Pulver darstellte, und sich im Uebrigen der erstgenannten ganz analog verhielt, mit der einzigen Ausnahme, dass sie sich in absolutem Alkohol löste.

Charakteristische Absorptionsstreifen zeigten beide im Spectrum nicht. Chemisch gut charakterisirte Körper aus diesen Substanzen zu isoliren, gelang mir nicht. Der erste erinnert in seinem Verhalten sehr an das von Thudichum beschriebene Uromelanin¹⁾, dessen chemische Individualität mir indessen gleichfalls von Th. nicht genügend begründet zu sein scheint. Bestimmungen der Zusammensetzung der Substanzen, sowie ihrer Verbindung mit Metall-oxiden erscheinen mir danach werthlos.

Beide Körper sind selbst in grösseren Quantitäten in schwach alkalischer Lösung Kaninchen subcutan injicirt wirkungslos und erscheinen sehr bald im Harn wieder. Auch nach vorgängiger Unterbindung der Ureteren tritt keine bemerkbare Wirkung ein, man findet die Ureteren mit einer dunkelbraunen Flüssigkeit strotzend ausgedehnt. — Danach scheint es also, dass keiner der beiden Stoffe sich an den Erscheinungen der Uränie theiligt, vorausgesetzt, dass man ihre Präformation im Harn überhaupt anerkennt.

3) Das Destillat c. Vorkommen von Propionsäure im Harn.

Das Destillat war farblos, reagirte schwach sauer und hatte einen eigenthümlichen widerwärtigen Geruch, jedoch nicht eigentlich nach fetten Säuren. Eine Probe reducirte salpetersaures Silberoxyd beim Kochen. Es wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt und

1) Journ. f. pr. Ch. Bd. 104. p. 257.

wiederum der Destillation unterworfen. Das jetzt erhaltene Destillat war völlig klar, wasserhell, reagirte schwach alkalisch.

Eine Probe mit salpetersaurem Silberoxyd zum Kochen erhitzt, färbte sich braun durch ausgeschiedenes Silber (namentlich die ersten Portionen des Destillates), das sich bei längerem Stehen niederschlug und nicht in Ammoniak löste, also nicht etwa Silberoxyd war. (Diese Probe wurde stets angestellt.) Daraus folgt, dass das Destillat flüchtige, nicht an Basen bindbare reducirende Substanzen enthielt.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbad völlig zur Trockne gedampft, dann um jede Spur jener flüchtigen Substanzen zu entfernen mit Wasser übergossen und nochmals eingedampft. Der Rückstand mehrmals mit heissem absolutem Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet. Eine Probe der rückständigen Salzmasse in möglichst wenig Wasser gelöst, trübte sich sofort bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und roch schon ohne Erwärmen stark nach fetten Säuren; unter dem Mikroskop zeigte sich die Flüssigkeit erfüllt von öligen Tropfen. Beim Erwärmen einer Probe mit Alkohol und Schwefelsäure entwickelte sich der bekannte Geruch der zusammengesetzten Aetherarten. Der Rest der rückständigen Salzmasse wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat war klar, von stark saurer Reaktion, die Gegenwart von Ameisensäure und Essigsäure darin war nicht mit Sicherheit festzustellen.

Zur Darstellung des Silbersalzes der fetten Säuren wurde nun das aus dem Niederschlage von c. 22 Liter frischen Harns stammende Destillat, wie oben, mit Ueberschuss von kohlsaurem Natron zur Trockne gedampft, mit Wasser übergossen, nochmals zur Trockne gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Alkohol von 85 % ausgekocht, um das Barytsalz von dem beim Eindampfen durch Entweichen der fetten Säuren entstandenen Kohlensäuren und etwa vorhandenen Spuren von ameisensaurem Baryt zu befreien und der Auszug zur Trockne verdunstet. Es hinterblieb eine spröde, durchsichtige, glasige, gelblich-weiße Masse in Form von Tropfen, welche unter dem Mikroskop als Haufwerk von säulenförmigen Krystallen erschien. Das Barytsalz wurde in Wasser gelöst und nach der von Fresenius vorgeschlagenen

Methode durch eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt ¹⁾. Leider kam ich damit nicht zum Ziel und möchte gegen die Methode überhaupt Bedenken aussprechen. Erstens ist es sehr schwierig, ja wohl unausführbar, genau die zur Umsetzung erforderliche Menge von schwefelsaurem Silberoxyd zu treffen (so zeigte es sich auch hier nachträglich, dass noch unzersetztes Barytsalz in der Flüssigkeit war), 2) bekommt man, da das schwefelsaure Silberoxyd in Wasser sehr schwer löslich ist, eine grosse Masse Flüssigkeit, welche unter dem Exsicator (eindampfen darf man nicht) äusserst langsam verdampft. Ausserdem schwärzte sich die Lösung beim tagelangen Stehen etwas, trotzdem sie möglichst vor der Luft geschützt war und bei Gegenwart von propionsaurem Silberoxyd dürfte dieses wohl stets eintreten. Um die fetten Säuren nicht völlig verloren gehen zu lassen, destillirte ich die Silberlösung wieder mit verdünnter Schwefelsäure (wobei noch etwas schwefelsaurer Baryt ausfiel), sättigte das Destillat mit NaOCO_2 und erhielt durch Eindampfen 0,101 Natronsalz (bei 105°), das noch etwas NaOCO_2 enthielt.

Aus dem successiv verarbeiteten Niederschlag von im Ganzen 35 Liter Harn stellte ich dann auf demselben Wege (jedoch nach vorgängiger Aufnahme der Natronsalze in absolutem Alkohol) das Barytsalz dar. Die Lösung desselben wurde nach hinreichender Concentration sich selbst überlassen, wobei sie krystallisirte. Eine fractionirte Krystallisation war der geringen Menge wegen nicht ausführbar. Ich erhielt 0,2230 grm. Barytsalz (bei 115°). Diese gaben in Wasser gelöst (wobei etwas kohlen-saures Baryt zurückblieb, der von der Gesamtmasse abgezogen ist) und heiss mit verdünnter Schwefelsäure gefällt 0,186 $\text{BaOSO}_3 = 49,07\%$ Baryum. Dieses stimmt am nächsten mit dem Gehalt des propionsauren Barits überein (48,41 %) und da ich Ameisensäure und Essigsäure nicht in dem Destillat nachweisen konnte, jedenfalls also höchstens minimale Spuren davon vorhanden waren, die sicher nicht ausgereicht hätten, den Barytgehalt auch nur des nächst höhern Barytsalzes des buttersauren von 44,05 % bis 49,07 % zu erhöhen, so halte ich mich zu der Annahme berechtigt, dass es sich in der That um fast reinen propionsauren Baryt handelte.

Es fragte sich nun, ob sich flüchtige fette Säuren und ein flüchtiger Körper, welcher Silberoxyd reducirt und nicht an Basen bindbar ist, auch direct in frischem Harn nachweisen lassen. Das

1) Fresenius, Qualit. Analyse. 11. Aufl. p. 224.

ist in der That der Fall. Destillirt man frischen Harn bei niedriger Temperatur mit Weinsäure, so erhält man ein wasserhelles, schwach saures Destillat, welches unangenehm, jedoch nicht nach fetten Säuren riecht. Man darf daraus nicht schliessen, dass diese nicht in ihm enthalten sind, ihr Geruch wird nur durch andere flüchtige Stoffe verdeckt. Eine Probe des Destillats, mit AgONO_5 versetzt, schwärzt sich beim Kochen bald mehr bald minder stark, nach mehrstündigem Stehen schlägt sich das Silber als schwarzes in Ammoniak unlösliches Pulver nieder. Eine Trübung entsteht durch AgONO_5 nicht, das Destillat enthält also keine Salzsäure. Unterwirft man dasselbe nach Uebersättigung mit NaOCO_2 aufs Neue der Destillation, so reducirt das nun erhaltene neutrale oder schwach alkalische Destillat gleichfalls Silberlösung beim Kochen. Eine Reduction von Quecksilberoxyd, sowie von Quecksilberchlorid zu Chlorür habe ich nicht bemerken können. Phenylsäure, an die man nach Städeler's Versuchen denken könnte, scheint der fragliche Körper nicht zu sein. Denn 1) riecht das Destillat nicht danach, 2) färbt es sich mit Eisenchlorid nicht bläulich und 3) mit NO_5 beim Kochen nicht gelb und gibt beim Abdampfen damit keine Pikrinsäure, was alles noch eine wässrige Lösung von Phenol thut, die beim Kochen mit AgONO_5 eine weit schwächere Reduction gibt, wie das Destillat.

Schüttelt man das Destillat mit Aether, so besitzt der nach dem Verdunsten desselben bleibende wässrige Rückstand einen starken aromatischen Geruch, welcher an salicylige Säure erinnert. Erwähnung verdient noch das Verhalten des Destillates gegen Salpetersäure. Versetzt man es mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, so färbt es sich in einigen Minuten bald mehr bald minder stark rosa oder blassviolett. Diese Färbung wird nur durch Salpetersäure bewirkt, nicht durch andere Säuren, auch nicht durch andere oxydirende Agentien und verändert sich selbst bei wochenlangem Stehen nicht. Die röthliche Farbe verschwindet bei Zusatz von Alkalien, tritt bei Zusatz von Säure sofort wieder hervor und lässt sich beliebig oft zum Verschwinden bringen und wieder hervorrufen. — Schüttelt man die rothe Flüssigkeit mit Aether, so bleibt dieser farblos, setzt man dann NH_3 hinzu und schüttelt wieder, so färbt sich der Aether gelb; setzt man zu dem ätherischen Auszug einen Tropfen Salpetersäure, so färbt er sich augenblicklich rosa; beim Umschütteln geht die Farbe grösstentheils in die Salpetersäure über. — Schüttelt man das Destillat mehrmals mit Aether, so giebt es

die Reaction nicht mehr, wohl aber der ätherische Auszug; indessen habe ich eine der Concentration entsprechende Verstärkung der violetten Färbung durch NO_3 in diesem nicht wahrnehmen können. Ob jedes derartige Destillat die angegebenen Eigenschaften zeigt etc. müssen weitere Untersuchungen lehren. Bringt man den Rückstand, welcher bei der Destillation des ursprünglichen Destillates mit NaOCO_2 zurückbleibt, zur Trockne, übergiesst mit Wasser, dampft wieder ein, extrahirt mit absolutem Alkohol, und verdunstet den alkoholischen Auszug, so giebt der Rückstand, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, starken Geruch nach fetten Säuren, mit Alkohol und Schwefelsäure den aromatischen Geruch der zusammengesetzten Aetherarten. Ameisensäure und Essigsäure habe ich nicht darin nachweisen können. Es wäre wünschenswerth, dass die Untersuchung des Harns auf flüchtige fette Säuren auf eine grosse Anzahl von Personen ausgedehnt würde, wozu ich nicht in der Lage war. Meiner Ansicht nach kommt es dabei weniger darauf an, mit völliger Sicherheit festzustellen, ob es sich um Propionsäure oder Buttersäure oder Valeriansäure handelt, was bekanntlich bei den geringen Mengen, um die es sich hier stets handelt, mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist, als zu entscheiden, ob die Säuregruppe (*sit venia verbo*) Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, vorliegt. Ich halte den Nachweis des ganz constanten Vorkommens dieser Säuren (als Salze) im Menschenharn deshalb für richtig, weil er bisher nur für den Schweiss und in neuester Zeit von Dogiel ¹⁾ für die Galle (hier neben den entsprechenden Glyceriden) geführt ist ²⁾, während bei allen Angaben über das Vorkommen derselben in den drüsigen Organen und in den Muskeln der Einwand nicht ausgeschlossen ist, dass sie sich erst post mortem oder bei der Behandlung durch Zersetzung des Hämoglobins gebildet haben, bei der bekanntlich, wie Hoppe-Seyler nachgewiesen hat, flüchtige fette Säuren auftreten.

Die bisherigen Beobachtungen über das Vorkommen dieser Säuren im menschlichen Harn sind sehr spärlich.

1) Was die Ameisensäure betrifft, so rühren, soviel mir be-

1) Journ. f. pr. Ch. Bd. 101. p. 298.

2) Ich sehe dabei von der Milch ab, da es sich hier um die Glyceride handelt, übrigens aber auch diese in frischem MilCHFett noch nicht mit Sicherheit constatirt sind.

kennt, die ersten Angaben darüber von Buliginsky¹⁾ her. B. sagt l. c.: »was die Ameisensäure anlangt, so scheint diese auffallender Weise, wie meine weiteren Versuche darüber gezeigt haben, in kleiner Menge im Destillat jedes Harns vorhanden zu sein und lässt sie sich darin sehr leicht nachweisen.« Ueber seine Methode dabei giebt er nichts Genaueres an, jedoch lässt sich aus dem Vorhergehenden entnehmen, dass er den frischen Harn stark abgedampft und dann mit Salzsäure destillirt hat, eine Methode, die wie die Destillation mit starken Mineralsäuren überhaupt, ihre Bedenken hat und nicht vor der Bildung der Ameisensäure während der Destillation schützt. Man braucht nur einmal den Rückstand zu sehen, der nach einer derartigen Behandlung des Harns bleibt, um keinen Augenblick zu zweifeln, dass tiefgreifende Zersetzungen während der Destillation stattgefunden haben. Ich habe es deshalb vorgezogen, mich der Weinsäure zu bedienen, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass sie im Stande ist die Ameisensäure aus ihren Salzen, wenn auch nicht vollständig, auszutreiben und kann wie aus den Obigen hervorgeht, die Anwesenheit derselben resp. ihrer Salze im normalen Harn nicht bestätigen. — Unter pathologischen Verhältnissen hat Jacubasch²⁾ sie in einem Fall von Leukämie gefunden, in einem andern vermisst. Auch J. hat den Harn mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, jedoch von 3000 Cc. nur 700 abdestillirt, so dass eine Entstehung der Ameisensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure wohl kaum stattfinden konnte; indessen steht hier nicht fest, ob die Silberreduction nicht von andern flüchtigen Körpern bewirkt wurde, da J. das Destillat zwar mit kohlen saurem Natron eingedampft, aber nicht zur Trockne gedampft hat.

2) Die Essigsäure ist im normalen frischen Harn noch mit Sicherheit nachgewiesen, ich habe sie gleichfalls nicht finden können. Jacubasch hat sie in den erwähnten beiden Fällen von lienaler Leukämie angegeben und betrachtet sie als charakteristisch für diese; der eine dieser beiden Fälle (K.) scheidet indessen bei näherer Betrachtung wohl aus. Jacubasch hat in diesem Fall in einem Theil des Destillats Ameisensäure gefunden, einen andern Theil desselben Destillates sättigt er mit Natron ab, fügt dann Eisenchlorid hinzu und schliesst aus dem Eintreten einer dunkelrothen Färbung

1) Med.-chem. Untersuchungen etc. p. 240.

2) Virchow's Archiv Bd. 43, p. 196.

(von einem Niederschlag beim Erwärmen ist Nichts erwähnt!) auf Essigsäure. Bekanntlich verhält sich aber die Ameisensäure in dieser Beziehung völlig wie Essigsäure ¹⁾, und wenn man in einem solchen Fall auf Essigsäure prüfen will, muss man vorher die Ameisensäure durch Erwärmen mit HgO zerstören ²⁾).

3) Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Die Buttersäure ist als Bestandtheil des Harnes schon von Berzelius ³⁾ angegeben. Berzelius destillirte den Harn mit Schwefelsäure, sättigte das Destillat mit Barytwasser und dampfte ein; es blieb ein syrupöser Rückstand, welcher zu einer „verworrenen krystallinischen“ Salzmasse eintrocknete. Sie wurde mit Schwefelsäure versetzt: es entwickelte sich „Buttersäure in Menge“. Auch von Lehmann ist sie öfters im Harn gesunder Personen nach Destillation mit Schwefelsäure gefunden, einmal auch direct durch Extraction des eingedampften Harns mit Aether. Diese Angaben haben wenig Beachtung gefunden, in der Regel war man doch meistens der Ansicht, dass die Buttersäure nur in bereits zersetztem faulenden Harn verkomme. Ausserdem konnte man diesen Beobachtungen mit Ausnahme der letzterwähnten von Lehmann denselben Vorwurf machen, wie bei der Ameisensäure, namentlich bei Berzelius, der bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens destillirte. Bei der Anwendung von Weinsäure ist man davor weit mehr gesichert. — Man könnte bei den grossen Quantitäten Harn, die ich zur Darstellung des Wredenschen Niederschlages verwandt habe, daran denken, dass derselbe auch schon etwas zersetzt gewesen sei. Ich erwähne daher ausdrücklich, dass ich den Harn successive in Quantitäten von 2—2½ Liter verarbeitet und nie länger wie 20 Stunden hindurch gesammelt habe. Zu der directen Untersuchung auf flüchtige Säuren durch Destillation mit Weinsäure wurde nur unmittelbar entleerter Harn verwendet.

4) Der ätherische Auszug. Untersuchung auf Bernsteinsäure und Hippursäure.

Der Aether wurde abdestillirt, in der wässrigen, noch etwas Alcohol und Aether enthaltenden Flüssigkeit bildete sich in 24

1) Fresenius, Qualitative Analyse. 11. Aufl. 222. 3.

2) Hoppe-Seyler, Handbuch etc. p. 77. 3.

3) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Bd. 9. p. 424.

Stunden ein Haufwerk von ziemlich reinen Hippursäurekrystallen, die sich leicht als solche erkennen liessen. Sie wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Filtrat und Waschwasser mit NaO Co_2 neutralisirt, zur Trockne gedampft und mit realativ grossen Quantitäten absoluten Alcohol extrahirt, um das hippursäure Natron von dem in absolutem Alcohol fast ganz unlöslichen bernsteinsäuren zu trennen. Es blieb dabei nur ein ganz geringfügiger harziger Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether unter Alcoholzusatz geschüttelt. Der ätherische Auszug durch Destillation von Aether befreit. Aus dem Rückstand setzten sich keine Krystalle ab, auch nicht, nachdem er nach Neubauers Vorschlag ¹⁾ mit Salpetersäure gekocht war. — Die Quantitäten des auf diese Weise untersuchten Niederschlages waren recht bedeutend; einmal stammte er aus 25, das andere Mal aus 35 Liter Harn. Ich kann also die Vermuthung Meissners, dass dieser Niederschlag Bernsteinsäure enthalte, nicht bestätigen.

Meissner warnt vor der üblichen Methode, zur Untersuchung auf Bernsteinsäure mit Salzsäure anzusäuern und dann mit Aether zu schütteln ²⁾, jedoch durchaus nicht mit Recht, wie sich gleich ergeben wird. M. behauptet, dass reine Bernsteinsäure sich nur wenig in Aether löst und meint, dass die officinelle Säure ihre etwaige grössere Löslichkeit irgend welchen Verunreinigungen verdanke. In der That sind die Angaben über die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Aether etwas schwankend. Nach ältern Angaben löst sie sich kaum in Aether, (d'Arcet bei Gmelin Bd. V, 270), Löwig sagt (Org. Chem. II, 577): »von Aether wird sie in geringer Menge aufgenommen«, Gorup-Besanez (Org. Ch. p. 389): »sie löst sich, wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether;« nur bei Fresenius ³⁾ finde ich die Angabe: »leicht löslich in Wasser, Alcohol und Aether.« Zahlenangaben habe ich nirgends gefunden und daher einige Versuche darüber angestellt. — Reine gepulverte Bernsteinsäure wurde mit dem besten im Handel vorkommenden Aether 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei etwa 20° stehen gelassen, dann abfiltrirt. Von gewogenen Quantitäten der Lösung wurde dann der Aether vorsichtig im Kolben abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen,

1) Neubauer und Vogel, Anleitung etc. p. 34.

2) Zeitschr. f. rat. Med. 3. R. Bd. 24, p. 110.

3) Qualitat. Analyse p. 218. 11. Auflage.

abgedampft und vorsichtig bei 100—105 getrocknet (steigt die Temperatur über 115°, so verflüchtigt sich schon etwas Bernsteinsäure, wie ich bei anderer Gelegenheit fand).

58,05 Grm. der Lösung hinterliessen 0,916 Bernsteinsäure, die somit gelöst waren in 57,134 Aether.

34,049 Grm. der Lösung hinterliessen 0,538 Bernsteinsäure, die somit gelöst waren in 34,511 Aether.

Danach erfordert 1 Theil Bernsteinsäure 62,6 resp. 62,3 Th. Aether zur Lösung. Die Löslichkeit in alcoholhaltigem Aether ist bedeutend grösser.

Aus der wässerigen Lösung geht die Bernsteinsäure beim Schütteln mit Aether in diesen über, wenn auch nicht ganz leicht. Ebenso gewinnt man aus bernsteinsaurem Natron beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Schütteln mit Aether den bei Weitem grössten Theil der in ihm enthaltenen Bernsteinsäure wieder, wie ich mich gleichfalls durch directe Versuche überzeugt habe.

Von einer wässerigen Lösung von krystallisirtem bernsteinsauren Natron hinterliessen je 10 Cc. beim Eindampfen und Trocknen bei 115°—0,070 und 0,071 Rückstand, der als wasserfreies bernsteinsaures Natron zu betrachten ist, entsprechend im Mittel 0,0513 Bernsteinsäure. Je 15 Cc. derselben Lösung, welche der Rechnung nach 0,0769 Bernsteinsäure enthielten, wurden nun mit Salzsäure stark angesäuert, und das erste Mal mit 4mal, das zweite Mal mit 3mal erneuerten Aethermengen, im Ganzen etwa 150—200 Cc. mit Zusatz von Alcohol geschüttelt. Die ätherische Lösung vorsichtig destillirt, der Rückstand eingedampft und bei 105 getrocknet.

Ich erhielt das erste Mal 0,073 Rückstand = 94,8%, das zweite Mal 0,069 = 89,6% der darin enthaltenen Menge. Das erste Mal, wo die Extraction vollständiger gewesen war, also die ganze darin enthaltene Menge bis auf $\frac{1}{20}$.

Danach steht es fest, dass die gewöhnlich zur Auffindung der Bernsteinsäure angewandte Methode durchaus berechtigt ist.