XIV. *Ueber eine neue Säure im menschlichen Harn; von W. Heintz.*

Die höchst interessante und wichtige Abhandlung von Liebig über die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere, wodurch er besonders die Abwesenheit der Milchsäure in demselben darzuthun sucht, veranlafste mich, einen Theil dieser Arbeit in einer etwas anderen Weise zu wiederholen, nicht als ob ich an der Richtigkeit der unmittelbaren Resultate des Experiments zweifelte, sondern weil darin eine Voraussetzung gemacht war, die mir bei einer so hoch wichtigen Sache erst durch Versuche dargethan werden zu müssen schien. Liebig nimmt nämlich als gewiß an, daß, weil die Milchsäure durch Fäulniß nicht zerstört werde, sie auch im faulenden Harn nicht verändert werden könne. Jenes ist nun zwar allgemein anerkannt; allein ob bei der Fäulniß des Harns nicht Umstände obwalten, welche die Zerstörung der Milchsäure veranlassen könnten, das schien mir, obgleich es nicht wahrscheinlich war, dennoch erst durch Versuche dargethan werden zu müssen.

Deswegen nahm ich zur Auffindung der Milchsäure im Harn nicht gefaulten, wie Liebig, sondern frischen, an dem Tage, an welchem er abgedampft wurde, erst gelassenen Harn an. Ich behandelte ihn ähnlich, wie Jener, jedoch mußte ich wegen Anwesenheit des Harnstoffs einen etwas anderen Weg einschlagen.

Etwa 50 Pfund von mehreren gesunden jungen Männern gelassenen Harns wurden zuerst über freiem Feuer, dann im Wasserbade abgedampft, das erhaltene Extract mit Alkohol, welcher mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt war, ausgezogen. Die saure Auflösung wurde mit Bleioxyd gesättigt, der er-

haltene Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit stark eingedampft und der in dieser concentrirten Auflösung erhaltene Harnstoff mit reiner Oxalsäure gefällt. Ich erhielt bei dieser Gelegenheit eine bedeutende Menge oxalsauren Harnstoffs, der durch Abwaschen mit Wasser und einmaliges Umkrystallisiren sich vollkommen weiß und in großen Krystallen abschied. Die von demselben abgepresste, von Harnstoff fast freie Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, mit Alkohol ausgezogen und diese Auflösung zur Abscheidung des Natrons mit verwitterter Oxalsäure versetzt. Das oxalsaure Natron wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Bleioxyd gesättigt und darauf mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Aus der vom Niederschlage durch Filtration befreiten Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, und das im Wasserbade concentrirte Filtrat mit Baryterdehydrat gekocht, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfand. Das in der Auflösung erhaltene Barytsalz wurde darauf mit schwefelsaurem Zinkoxyd so zerlegt, daß nur ein geringer Ueberschuß von diesem in der Flüssigkeit blieb. Sie wurde darauf stark eingedampft, worauf sich feine mikroskopische Krystallchen abschieden, die ich anfänglich für milchsaures Zinkoxyd hielt. Durch das Mikroskop aber überzeugte ich mich bald von ihrer Verschiedenheit. Das milchsaure Zinkoxyd bildet nämlich Nadeln, die an den Enden zweiflächig zugespitzt erscheinen, wogegen die Krystalle des aus dem Harn erhaltenen Zinksalzes durch eine gerade Endfläche begränzt waren. Um mich von der Natur der Säure zu überzeugen, an welcher das Zinkoxyd in diesem Salze gebunden war, schied ich die Krystallchen mit möglichster Sorgfalt von der Mutterlauge, presste sie zwischen Fließpapier aus, löste sie in vielem kochenden Wasser, welches nur in großer Quantität angewendet sie vollständig aufnahm, und ließ durch's Erkalten krystallisiren. Die Mutterlauge gab beim allmäligen Abdampfen noch mehr Kry-

stalle. Sie wurden sämmtlich von Neuem von der anhangenden Flüssigkeit durch Abpressen gesondert.

Das auf auf diese Weise erhaltene Zinksalz hatte noch einen schwachen Stich in's Grünlichgelbe, war also wohl noch nicht ganz rein, obgleich seine Auflösung ganz farblos war. Aus diesem Salze suchte ich die Säure durch Schwefelwasserstoff rein darzustellen, was auch vollkommen gelang. Zu dem Zweck löste ich es in kochendem Wasser auf, und leitete durch diese Lösung Schwefelwasserstoff. Nach Abscheidung des Schwefelzinks enthielt die Lösung keine Spur mehr von Zinkoxyd. Die stark sauer reagirende Auflösung wurde durch Kochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und im Wasserbade eingedampft. Bei starker Concentration der Flüssigkeit schied sich die Säure in prismatischen Krystallen ab, die vierseitige, wie es schien, rechtwinkliche Säulen und Tafeln bildeten.

Diese Säure löst sich also sehr leicht in Wasser auf, und krystallisirt leicht und deutlich, durch welche Eigenschaften sie sich vollständig von Hippursäure und Harnsäure einerseits, von der Milchsäure andererseits unterscheidet, welche Säuren die einzigen organischen Ursprungs sind, deren Anwesenheit im Harn bisher angenommen wurde. Durch dieses Resultat meiner Untersuchung wird also erstens die Abwesenheit der Milchsäure auch im frischen Harn, zweitens aber die Anwesenheit einer neuen Säure in demselben erwiesen. Dieß ist ein neuer Beweis, dafs diejenigen Materien, welche wir Extractivstoffe zu nennen pflegen, so recht eigentlich Fundgruben sind für chemische Forschungen, und es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs manche derselben eine wichtigere Rolle im thierischen Körper spielen, als man bisher der Meinung war. Ob dieß von der von mir aufgefundenen neuen Säure gesagt werden dürfe, müssen erst weitere Untersuchungen lehren. Bis jetzt habe ich die Säure erst ein Mal dargestellt, es bleibt also zunächst

nachzuweisen, ob sie in jedem menschlichen Harn fertig gebildet vorkommt, oder ob sie sich nur zuweilen darin findet, oder erst durch die Operation bei ihrer Darstellung gebildet wird. Im ersteren Falle würde dadurch ohne Zweifel die geistvolle Ansicht Liebig's über die saure Reaction des Harns so modificirt werden, daß auch ihr ein Theil derselben zugeschrieben werden müßte. Ich hoffe dieß durch weitere Untersuchung dieser Säure später entscheiden zu können.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

Wie ich schon erwähnte, ist sie in Wasser leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Abdampfen in Krystallen ab. Diese Lösung röthet stark Lackmuspapier und schmeckt sauer. Auch Alkohol löst sie auf, jedoch nicht ganz so leicht, wie Wasser; Aether aber nimmt nur wenig oder gar nichts davon auf. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie, indem sie sich bräunt, und läßt eine schwer verbrennliche Kohle zurück, welche aber durch stärkere Hitze vollständig verschwindet.

Aus der Darstellungsweise geht hervor, daß diese Säure mit Zinkoxyd ein sehr schwer lösliches, in mikroskopischen Krystallchen sich abscheidendes Salz bildet. Uebersättigt man die Säure mit Ammoniak und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ein, so entweicht so viel Ammoniak, daß sie wieder sauer reagirt; dampft man sie zur Trockne ein, so daß alles Ammoniak, was bei dieser Temperatur entweichen konnte, entfernt ist, und versetzt die Masse mit kaustischem Kali, so entwickelt sich noch Ammoniak in nicht unbedeutender Menge. Es scheint daher diese Säure, wie so viele organische Säuren, saure Salze zu bilden. Dieses so erhaltene Ammoniaksalz ist im Wasser etwas schwerer löslich als die Säure selbst. Sättigt man die Säure genau mit Kali, so bildet sich ein leicht lösliches Salz, dessen Auflösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt keinen Niederschlag giebt. Aus dieser Mischung wird das Kupferoxyd durch einen

Ueberschufs von Kali nicht gefällt, die Farbe der Lösung wird aber etwas dunkler. Essigsames Bleioxyd gab damit nur eine schwache Trübung, die höchst wahrscheinlich von einer geringen Menge einer Verunreinigung herührte. Durch salpetersaures Silberoxyd erhielt ich keine Fällung, und diese Mischung wurde, nachdem sie ammoniakalisch gemacht war, durch Kochen nicht verändert. Eine mit Ammoniak neutral gemachte Lösung von Eisenchlorid gab mit derselben keinen Niederschlag. Sie unterscheidet sich also auch durch diese Reaction von der Hippursäure. Lösungen von Alaun, Chlorbaryum und Chlornatrium gaben damit keinen Niederschlag, letztere auch nicht, wenn sie vorher ammoniakalisch gemacht worden waren.

Die Zusammensetzung dieser Säure habe ich noch nicht bestimmen können, weil die Quantität derselben, welche ich aus den angewendeten 50 Pfund Harn erhielt, nur sehr gering war. Sie betrug etwa einen halben Gramm. Zudem war sie nicht einmal vollkommen weifs; ich hätte also bei ihrer Reinigung gewifs noch bedeutend davon einbüfsen müssen. Ich wage daher auch nicht ihr einen Namen beizulegen, da es sehr möglich ist, dafs sie mit einer von den Säuren identisch wäre, welche aus der Harnsäure mittelst verschiedener Reagentien erhalten werden. Dafs sie aber Stickstoff in grofser Menge enthält, habe ich leicht nachweisen können. Ich bediente mich dazu der Methode, nach welcher eine kleine Menge der Substanz mit Natrium in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen, und die filtrirte Flüssigkeit mit einer Eisenoxydullösung und dann mit Salzsäure versetzt wird. Es entstand bei meinem Versuch ein starker blauer Niederschlag von Eisencyanürcyanid.