	Unz.	Dr.	Gran.
Harnzucker.....	2	3	37
Harnstoff.....	—	—	1½
Harnbenzoesäure.....	—	—	Spuren
Ein Extract von sehr unan- genehmem Geruch.....	—	5	40
Harnblasenschleim.....	—	—	5
Gummi.....	—	2	26
Eiweißstoff.....	—	—	7
Schwefelsaures Kali.....	—	—	5
Chlornatrium.....	—	—	13
Chlorkalium.....	—	—	3½
Phosphorsauren Kalk.....	—	—	6
Chlorammonium.....	—	—	8
Phosphorsaures Natron....	—	—	26½
Phosphorsaure Talkerde...	—	—	¾
Kieselerde.....	—	—	1
Eisen.....	—	—	Spuren
Wasser.....	46	3	—
			50 Unzen.

Ueber den Harn des Elephanten;

von

Rudolph Brandes.

Ueber den Harn des Elephanten haben John*) und Vogel**) Untersuchungen mitgetheilt. John führt an, daß es ihm nicht möglich gewesen sei, Harnsäure in dem Harn des Elephanten aufzufinden; daß in frischem Harn nach und nach eine Materie sich absetze,

*) Dessen chem. Schrift VI, 160.

**) Schweigg. Journ. XIX, 156.

die aus kohlensaurem Kalk, etwas kohlensaurer Bittererde und Spuren von Blasenschleim bestehe; dafs dieser Harn beim Verdunsten einen unerträglich n Geruch verbreite und ein Extract hinterlasse, welches von 8 Unzen Harn $3\frac{1}{2}$ Dr. wiegt; endlich dafs Salzsäure aus dem eingengten Harn zwar etwas fällt, dieser Niederschlag bei der Destillation aber keine Benzoessäure gebe, dagegen Salpetersäure aus dem bis zur Syrupsdicke verdunsteten Harn viel Harnstoff abscheide.

Das Resultat von Vogel's Versuchen stimmt in der Hauptsache mit dem vorigen überein, nämlich dafs er ebenfalls keine Benzoessäure im Elephantenharn fand. Das durch Alkohol aus dem zur Honigconsistenz verdunsteten Harn erhaltene Extract, in Wasser aufgelöst, gab durch Salzsäure keine Spur von Benzoessäure, durch Salpetersäure aber eine beträchtliche Menge Harnstoff. Auch fand Vogel in diesem Harn nur eine geringe Quantität kohlensaurer Erden.

Die Abwesenheit der Benzoessäure, oder vielmehr der Harnbenzoessäure oder Hippursäure in dem Elephantenharn ist um so auffallender, als Vogel in dem gleichzeitig untersuchten Harn von einem Rhinoceros, was von dem nämlichen vegetabilischen Futter unterhalten wurde, als der Elephant, Benzoessäure fand.

Die Ausnahme, welche hiernach der Harn des Elephanten von dem Harne mehrer anderer Herbivoren macht, verdient ohnstreitig eine besondere Aufmerksamkeit und würde ein eigenthümliches physiologisches Verhältnifs in der Oekonomie dieses merkwürdigen Thieres andeuten. Als ich daher im vorigen Herbst Gelegenheit hatte, durch den Besitzer eines meinen Wohnort passirenden und daselbst einige Tage verweilenden jungen männlichen Elephanten eine Quantität des Harns

dieses Thieres zu bekommen, so benutzte ich selbigen, um über die Mischung dieser Flüssigkeit wenigstens einige Versuche anzustellen, da ich verhindert war, eine vollständige Analyse auszuführen.

a) Der Harn, so wie ich denselben erhielt, war stark getrübt, und setzte einen reichlichen Bodensatz ab, ohne dadurch sich ganz aufzuhellen. Er reagirte alkalisch.

b) 25 Pfund, à 16 Unzen, des Harns wurden im Wasserbade verdunstet, wobei sich ein sehr unangenehmer Geruch verbreitete. Die zur Syrupsdicke eingedickte Masse wurde mit Spiritus von 60 Proc. ausgezogen, die Auflösung filtrirt und von derselben der Spiritus abdestillirt, hierbei setzte sich im Halse des Kolbens eine bedeutende Menge eines rein weissen Salzes an, das alkalisch reagirte, sich beim Erhitzen völlig verflüchtigte und ganz wie kohlen. Ammoniak sich verhielt, dessen Menge gegen 200 Gran wog. Die rückständige Flüssigkeit in der Retorte wurde ferner abgeraucht und das so erhaltene spirituöse Extract mit Alkohol von 90 Proc. behandelt, worin es sich bis auf einen unbedeutenden Rückstand auflöste. Aus dieser Auflösung wurden $5\frac{1}{2}$ Unzen eines dicken zähen Extractes erhalten.

c) Das durch Alkohol erhaltene Extract aus b) wurde einer weitem Untersuchung unterworfen. Es war dunkelbraun, zähe, sehr hygroskopisch, schwoll beim Verbrennen sehr auf unter Ausstossen ammonialisch brenzlicher Dämpfe, und hinterließ dabei eine sehr geringe Menge Asche.

Aether zeigte auf dieses Extract nur wenig Wirkung; er färbte sich schwach gelblich und hinterließ

beim Verdunsten nur eine Spur einer *schmierig fettigen Materie*.

Alkohol von 90 Proc. zeigte in der Kälte keine so auflösende Wirkung wie in der Wärme; die Auflösung war dunkelgelb, aus der bis zur Syrupsdicke verdampften Auflösung setzten sich kleine Krystalle ab, und in der davon abgegossenen Flüssigkeit bildete sich durch Salpetersäure ein reichlicher krystallinischer Niederschlag.

In Wasser löste sich das Harnextract leicht und vollständig auf. In der Auflösung bewirkten oxalsaures und kaustisches Kali kaum merkliche Trübungen, Chlorbaryum aber einen reichlichen weissen Niederschlag, der in Salpetersäure zum Theil sich wieder auflöste, salpetersaures Silberoxyd verhielt sich ähnlich. Galläpfeltinctur erzeugte in der Auflösung des Harnextractes einen sehr starken Niederschlag, und kaustisches Kali eine bedeutende Entwicklung von Ammoniak; Chlorwasserstoffsäure bewirkte zwar in einer concentr. Auflösung des Harnextractes eine geringe Trübung und die Flüssigkeit hinterließ auf dem Filter einen Rückstand, dieser war aber unbedeutend, eine *schwarze zähe und harzartige Materie*.

Da es nach dem Verhalten der Probe mit Chlorwasserstoffsäure schien, daß keine Hippursäure in dem Harn enthalten sei, so wurde nun die ganze Menge des alkoholischen Extractes mit einer reichlichen Menge starkem Alkohol mehrmals in der Kälte behandelt, der Alkohol von den Auszügen entfernt und die rückständige Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt, welche einen Niederschlag bewirkte, der auf einem Filter gesammelt wurde. Die abgelaufene Flüssigkeit gab aufs Neue durch Salpetersäure einen Niederschlag, der reiner und weißer war,

wie der erstere. Die von dem Niederschlage gesonderte Auflösung wurde wieder mit Salpetersäure versetzt, und so ein neuer Niederschlag erhalten, und dieses Verfahren nochmals wiederholt, bis durch Salpetersäure kein Niederschlag mehr hervorgebracht werden konnte.

Diese Niederschläge hatten ein verschiedenes Verhalten. Die letzten bestanden aus salpetersaurem Harnstoff und salpetersaurem Kali, die Säure von der zugesetzten Säure herrührend; ich muß hier bemerken, daß der salpetersaure Harnstoff viel auflöslicher in Wasser ist, als man in der Regel annimmt.

Die ersten Niederschläge hatten eine schmutzig bräunlich weiße Farbe. Die Menge derselben betrug 160 Gran. Sie sollten durch Wiederauflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Zum Auflösen derselben war aber eine so große Menge selbst siedenden Wassers erforderlich, daß diese Krystalle kein salpetersaurer Harnstoff sein konnten. Aus der heißen abfiltrirten Auflösung schieden sich nach einiger Zeit weiße glänzende, stellenweise noch bräunlich gefärbte nadelförmige Krystalle ab.

Diese Krystalle zeigten folgende Eigenschaften. Sie reagirten auf Lackmuspapier sauer; in einem Kolben erhitzt, sublimirte sich sogleich ein blendend weißer krystallinischer Anflug von Benzoesäure, während ein kohligter Rückstand hinterblieb und die übrigen Producte der trocknen Distillation das weiße Sublimat wenig färbten, dabei entwickelte sich ein sehr merklicher Geruch nach Bittermandeln.

Wurden die Krystalle in Wasser verbreitet, worin sie sehr schwer löslich waren, und kohlensaures Natron zugefügt, so entstand eine Auflösung unter Entwickeln von Kohlensäure, und in dieser Auflösung be-

wirkte Uebersättigung mit einer Säure einen weissen reichlichen krystallinisch körnigen Niederschlag. Wurde ein Theil der Krystalle mit kohlensaurem Kalk und Wasser digerirt, so entwickelte sich ebenfalls Kohlensäure und in der Auflösung brachten Säuren und oxalsaures Kali einen Niederschlag hervor. Von Ammoniak wurden die Krystalle aufgelöst, die Auflösung wurde dem freiwilligen Verdunsten überlassen und ein blättriges Salz erhalten, welches in Wasser nicht völlig mehr sich auflöste, wahrscheinlich wegen entwichenen Ammoniaks; die Auflösung gab mit Eisenchlorid sogleich einen gelblichen Niederschlag. Beim Zersetzen der Ammoniaklösung mit einer Säure liess sich ein bemerklicher Bittermandelgeruch wahrnehmen.

Aus dieser Prüfung geht nun wohl auf das Bestimmteste hervor, dass die hier untersuchte Substanz *Hippursäure* (*Harnbenzoesäure*) ist.

Es ist allerdings auffallend, dass oben Chlorwasserstoffsäure dieselbe aus der Auflösung des Harnextractes nicht abschied; ich weiss diesen Umstand bis jetzt nicht zu erklären, es sei denn, dass die Auflösungen noch zu verdünnt waren, oder dass man dieselbe nicht lange genug mit der Säure in Berührung liess, und andere Körper deren Abscheidung verhinderten.

Da noch ein Theil des alkoholischen Harnextractes zurückgeblieben war, so wurde dieser aufs Neue zur Behandlung mit Salzsäure verwendet. Die wässrige Auflösung desselben wurde mit Thierkohle digerirt und dann Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Am folgenden Tage hatte sich eine krystallinische Masse ausgeschieden, diese löste man in kohlensaurem Natron auf, welches unter Aufbrausen geschah, die Auflösung wurde durch Salzsäure zersetzt, und gab nun einen Nieder-

schlag, der ebenfalls wie *Hippursäure* sich verhielt. Bei dem Verhalten des Harnstoffs gegen Säure und dessen Abscheidung aus dem Harnextracte durch Salpetersäure scheint es mir nicht unwahrscheinlich, daß auch der Harnstoff mit einer Säure verbunden in dem Harn enthalten ist, und vielleicht in dem Elephantenharn als *hippursaurer Harnstoff*. Die große Menge Hippursäure, die ich aus dem Harn erhielt und die geringe Menge anderer Basen, die in diesem Theile des Harnextractes enthalten waren, sowie das Verhalten des Harnstoffs gegen Säuren überhaupt, machen diese Ansicht nicht unwahrscheinlich.

Der Theil des spirituösen Extractes, der bei der letzten Behandlung mit kaltem Alkohol zur Ausziehung des Harnstoffs und der Hippursäure zurückgeblieben war, löste sich in Wasser auf und die Auflösung hinterließ nach Verdunsten eine braunschwarze hygroskopische Materie. Diese wurde durch Galläpfeltinctur reichlich gefällt, und gab nach Einäschern in einem Tiegel, wobei sich ein penetrant ammonialisch brenzlicht riechender Dampf entwickelte, eine geringe Menge Asche, die aus Kali mit Spuren von Kalk und Bittererde, nebst Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure bestand.

d) Der in Spiritus von 60 Proc. in b) unlöslich gebliebene Theil des Abdampfungsrückstandes des Harns wurde mit Wasser ausgezogen. Der Auszug verdunstet, hinterließ eine schmutzig braune Salzmasse, die $\frac{1}{2}$ Unze wog. Sie zeigte durch Kali keinen Ammoniakgehalt. 50 Gran davon in einem Kolben erhitzt, gaben kein Sublimat zu erkennen, und hinterließen beim Verbrennen 41 Gran eines Rückstandes, der mit Wasser eine schwach alkalisch reagirende Auflösung und durch Pla-

tinchlorid einen reichen Gehalt von Kali zu erkennen gab, und außerdem Schwefelsäure und Salzsäure, eine Spur von Bittererde, aber keinen Kalk.

e) Der Rückstand, welchen die Abdampfung des Harns nach Ausziehung mit Spiritus und Wasser hinterlassen hatte, wog 1 Unze und 400 Gran; er stellte eine schmutzig weiße pulvrige erdige Substanz dar. Ein Ammoniaksalz war in dieser Masse nicht enthalten. In einem Porzellantiegel geglühet, stiefs sie einen ammoniatisch brenzlichten Geruch aus und hinterliess 76 Proc. eines festen Rückstandes. Die erdige Masse löste sich in Salpetersäure unter Aufbrausen auf, bis auf einen Rückstand, der in einer verhärteten mucusartigen Substanz bestand. Die salpetersaure Auflösung gab durch Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, der auf das Ganze berechnet, 10 Gran betrug, die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Kalk gefällt, der Niederschlag zeigte aufs Ganze 1 Unze 150 Gran kohlen-sauren Kalk an. Die hiervon abfiltrirte Salzauflösung gab mit phosphorsaurem Ammoniak einen Niederschlag, der aufs Ganze 40 Gran kohlen-saurer Magnesia entsprach.

R e s u l t a t e.

1) Der Harn des Elephanten enthält, soweit es die vorstehende Untersuchung ergiebt:

Harnstoff (hippursaurer),
eine stickstoffhaltige, in Wasser und Alkohol lös-
liche, durch Galläpfeltinctur fällbare Materie,
hippursaes Kali,
Chlorkalium,
schwefelsaes Kali,
kohlen-saes Ammoniak,
kohlen-sauren Kalk,
phosphor-sauren Kalk,

schwefelsauren Kalk,
kohlensaure Bittererde,
Mucus.

2) Der aus den Versuchen von John und Vogel gefolgerte Schluss, daß der Elephantenharn keine Harnbenzoesäure enthalte, ist nicht mehr zulässig; es ist durch die vorstehenden Versuche erwiesen, daß der Elephantenharn Hippursäure enthält. Ob dieses immer der Fall sei, oder ob mitunter der Elephantenharn ohne Hippursäure erscheine, wie es bei dem Pferdeharn nach neueren Versuchen von Erdmann und Liebig der Fall zu sein scheint, sind Fragen, über die ich natürlich nichts Bestimmtes aussagen kann, doch möchte anzunehmen sein, daß in der Regel der Elephantenharn Hippursäure enthalte, wie es in der Regel auch beim Pferdeharn der Fall ist. Chemiker, in deren Nachbarschaft Menagerien von lebenden Elephanten sind, werden darüber bald entscheiden können.

Der Elephantenharn verschwindet sonach aus der Ausnahme, die er in Bezug auf die Hippursäure sonst bildete. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein Theil der Hippursäure darin mit dem Harnstoff verbunden ist.

3) Merkwürdig bei dem Elephantenharn ist gewiß die große Menge der kohlensauren Erdsalze, die damit aus der Oekonomie des Thiers ausgesondert wird.