Ueber die Bestimmung von Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz im Harn der Pflanzenfresser, und über die Zusammensetzung desselben bei verschiedenem Futter;

von *W. Henneberg*, *F. Stohmann* und *F. Rautenberg*.

(Aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation
Göttingen - Weende.)

Im Verfolg der von uns vor bereits mehreren Jahren in Angriff genommenen Untersuchungen über die Ernährung des Rinds *) hat es sich als nothwendig herausgestellt, in dem Harn der Versuchsthiere den Gehalt an Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz von Tag zu Tag zu bestimmen. Die Beobachtungen und Erfahrungen, welche wir dabei zu sammeln Gelegenheit hatten, bilden, soweit sie ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen, den Gegenstand dieser Mittheilung.

Bestimmung der Hippursäure.

Die Hippursäure wurde bei unseren früheren Versuchen folgendermafsen bestimmt :

200 CC. Harn im Wasserbade bis auf 50 Grm. Rückstand eingedampft, mit 20 CC. Salzsäure versetzt, längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, die ausgeschiedene Hippursäure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kleinen Portionen kalten Wassers ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief, ausgeprefst, bei 100° getrocknet und gewogen.

*) Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer (Braunschweig, C. A. Schwetschke und Sohn, 1860); auch Journal f. Landwirthschaft 1859 u. 1860.

Dieses umständliche und nur approximativ genaue Verfahren zu ersetzen schien die von Wreden (Chem. Centralblatt 1859, 552) für menschlichen Harn veröffentlichte Methode der Titrirung mit Eisenchlorid ganz geeignet zu sein. Es wird darnach zu der neutralisirten, von Phosphorsäure befreiten, hippursäurehaltigen Flüssigkeit eine auf Hippursäure titrirte Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht, und, um die Endreaction wahrzunehmen, gelbes Blutlaugensalz in folgender Weise benutzt.

Man legt ein mit Blutlaugensalz getränktes Filtrirpapier auf einen weissen Porcellanteller, und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit hängt, ein doppeltes Stück Filtrirpapier dagegen, wobei sich, wenn ein Ueberschufs von Eisenchlorid vorhanden war, nach einigen Secunden blaue Färbung einstellt.

Auf die Anwendung dieses Verfahrens mußten wir verzichten, nachdem wir beobachtet hatten, dafs eine sehr verdünnte, *völlig neutrale* Lösung von Eisenchlorid so von der Faser des Papiers zersetzt wird, dafs das darunter befindliche Blutlaugensalzpapier keine Spur von Eisen mehr erkennen läßt.

Mit gewöhnlichem Eisenchlorid aber ist es uns nicht gelungen, selbst bei Lösungen von reinen hippursäuren Alkali- oder Erdsalzen, den Endpunkt der Reaction in der vorgeschriebenen Weise mit solcher Sicherheit zu erkennen, dafs wir nicht über ganze Cubikcentimeter Eisenlösung in Zweifel geblieben wären.

Weit befriedigendere Resultate erhält man bei Anwendung von salpetersaurem Eisenoxyd, nachdem durch einen Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd der gröfste Theil des Farbstoffs und anderer Körper, welche neben der Hippursäure ebenfalls durch Eisenoxydsalze gefällt werden, entfernt

ist. Außerdem bietet das salpetersaure Eisenoxyd gegen Eisenchlorid den Vortheil, daß die Lösung des ersteren sich lange Zeit unzersetzt bewahren läßt, während eine verdünnte Lösung von völlig neutralem Eisenchlorid sehr rasch ihren Titer durch Abscheidung von basischem Salz verändert.

Um den Titer der Eisenlösung zu bestimmen, wird die in einem kleinen Kolben befindliche neutrale Hippursäurelösung mit 1 bis 2 CC. einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, nahe bis zum Kochen erhitzt, ehe man die Eisenlösung zufließen läßt, und nach jedesmaligem Zusatz wieder erwärmt. Der Niederschlag von hippursaurem Eisenoxyd setzt sich in der Wärme rasch ab und es gelingt leicht, mit dem Glasstabe einen klaren Tropfen der überstehenden Flüssigkeit abzuheben. Man tupft denselben auf einen weißen Teller und bringt mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen Blutlaugensalzlösung so nahe daneben, daß er beim Aufheben des Glasstabes mit jenem ersteren zusammenfließt. An der Berührungsstelle entsteht ein Streifen von weißem Ferrocyanblei, auf dem sich die beginnende Bläuung sehr scharf markirt.

25 CC. Lösung von hippursaurem Kalk, — 250 Milligrm. Hippursäure enthaltend, — mit 1 CC. kalt gesättigter Lösung von salpetersaurem Blei versetzt, erforderten, in der beschriebenen Weise behandelt, 20,5 CC. salpetersaures Eisenoxyd.

10 CC. derselben Hippursäurelösung und 15 CC. Wasser erforderten 8,5 CC. Eisenlösung, woraus sich nach dem Vorigen ein Gehalt von 104 Milligrm. — statt 100 Milligrm. — berechnet.

Um die Methode auf Harn anzuwenden, wurde eine abgemessene Menge desselben zuerst mit Salpetersäure angesäuert, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, der Ueberschuß von Salpetersäure durch Zusatz von kohlensaurem

Kalk fortgenommen, die Flüssigkeit mit salpetersaurem Bleioxyd im Ueberschufs versetzt, zu einem bestimmten Volum aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat mit Eisen titirt.

Man erhielt daher, wie erwähnt, unter Umständen sehr befriedigende Resultate. So z. B. wurde in dem Harn des Ochsen Nr. I vom 24. Januar 1864, wo das Futter aus reinem Wiesenheu bestand, durch Titiren 1,61 pC., durch Fällung mit Salzsäure 1,57 pC. Hippursäure gefunden; bei einem anderen Versuche, wo Harn mit hippursauem Kalk versetzt war, statt der zugesetzten 40 Milligrm. 37 Milligrm. Hippursäure.

In diesen und ähnlichen Fällen trat die blaue Färbung durch Blutlaugensalz am Ende der Reaction scharf und deutlich auf einmal hervor. In anderen Fällen zeigte der Streifen von Ferrocyanblei schon nach Zusatz weniger Cubikcentimeter Eisenlösung zu der erwärmten Flüssigkeit, wenn auch nicht momentan, so doch schon nach einigen Augenblicken einen bläulichen Anflug: eine Erscheinung, die offenbar davon herrührte, daß in dem Harn Substanzen enthalten waren, welche reducirend auf das Eisenoxyd einwirkten.

Die hierdurch bedingte, bis jetzt noch nicht beseitigte Unsicherheit des Titirverfahrens hat uns genöthigt, einstweilen davon zu abstrahiren und die frühere Fällungs- und Gewichtsmethode beizubehalten, jedoch mit der Vervollständigung, daß in jedem einzelnen Falle das Volumen des Filtrats — sammt Waschwasser und dem aus dem Niederschlag durch Pressen zu entfernenden Wasser — bestimmt und danach, dem Löslichkeitsverhältnifs der Hippursäure in kaltem Wasser ($\frac{1}{600}$) entsprechend, eine Correction an dem Gewichte der trockenen Säure angebracht wird, indem für je 6 CC. Filtrat 10 Milligrm. zu der gefundenen Menge hinzu addirt werden. Die abgeschiedene Hippursäure, statt sie zu trocknen und zu wägen, in hippursauem Kalk zu verwandeln und als

solchen zu titriren, würde keine Schwierigkeit, aber auch nur sehr zweifelhafte Vortheile bieten.

Bemerkt mag noch werden, daß die Hippursäure, wenn sie bei gewisser Art der Fütterung (Kleheu, Bohnenstroh) bis auf ein Minimum zurücktritt, sich aus dem eingedampften Harn auf Zusatz von Säure nicht in den bekannten spiefsigen Krystallen, sondern als kleine dunkelgefärbte, rundliche, feste Warzen ausscheidet, welche nicht die geringste Aehnlichkeit mit Hippursäure haben und erst nach ihrer Wiederauflösung in alkalischen Flüssigkeiten und abermaliger Präcipitation die gewöhnliche Form annehmen.

Bestimmung des Harnstoffs.

Ueber die Methode, die wir anzuwenden hatten, wenn es sich um *tägliche* Bestimmungen handelte, konnten wir nicht in Zweifel sein. Das Liebig'sche Titirverfahren (diese Annalen LXXXV, 289), bei welchem der Harnstoff durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wird, bot die einzige Aussicht auf Erfolg. Es handelte sich nur darum, die Modificationen aufzufinden, die das ursprünglich auf Harn von Menschen und Fleischfressern berechnete Verfahren erleiden mußte, um auf den in seiner Constitution wesentlich abweichenden Harn von Pflanzenfressern angewandt werden zu können.

In den zu diesem Zwecke angestellten Vorversuchen behandelten wir den Harn, nachdem er schwach mit Salpetersäure angesäuert war, in derselben Weise (mit Mischung von salpetersaurem und Aetz-Baryt), wie Liebig für menschlichen Harn vorgeschrieben hat. Zur Controle wurden gleichzeitig in demselben Harn — von geringer Concentration und geringem Hippursäuregehalt — die Hippursäure durch Verdampfung und Abscheidung mit Salzsäure und der Gesamtstickstoffgehalt durch Verbrennung des unter

Zusatz von Salzsäure verdampften und mit Gyps aufgetrockneten Harnes bestimmt. Der Stickstoffgehalt mußte, wenn die Harnstoffbestimmungen richtig waren, nahezu mit der Summe des Stickstoffgehaltes der Hippursäure und des Harnstoffs übereinstimmen. Dieß war hier in der That so genügend der Fall, daß wir uns berechtigt halten durften, in der erwähnten Weise weiter zu arbeiten. Im Laufe der Zeit jedoch, wo wir es mit concentrirterem und an Hippursäure reicherem Harn zu thun bekamen, wurde es durch die zeitweise wiederholten Stickstoffbestimmungen klar, daß die Harnstoffbestimmungen constant mit einem Fehler behaftet waren. Der direct bestimmte Stickstoffgehalt fiel nämlich, im Vergleich mit dem aus dem gefundenen Harnstoff und der Hippursäure berechneten, stets zu niedrig aus, während bei dem erfahrungsmäßigen — allerdings in der Regel sehr geringen — Gehalt des Rinderharns an Ammoniak (Bous-singault, *Mémoires de chimie agricole* I, 311, fand darin 0,006 bis 0,01 pC.) und Harnsäure (Limpricht, *Lehrbuch der org. Chemie*, 407) nur das Gegentheil das Richtige sein konnte; daneben war das beobachtete Deficit von etwa 0,1 pC. Stickstoff zu groß, um auf Fehlern in der Bestimmung der Hippursäure (mit nur 7,8 pC. Stickstoffgehalt) beruhen zu können.

Der Grund der Fehlerhaftigkeit war dann in dem Hippursäuregehalte des zum Titiren angewandten Harns bald gefunden, indem :

- a) 10 CC. zweiprocentige Harnstofflösung mit 5 CC. Wasser versetzt 20,5 CC. Quecksilberlösung, mit 5 CC. hippursäurem Kalk (einprocentiger Hippursäurelösung) versetzt dagegen 22,0 bis 22,5 CC. Quecksilberlösung zur vollständigen Ausfällung bedurften; und in einem zweiten Versuche
- b) auf 5 CC. Harnstoff und 10 CC. Wasser 11,0 CC., auf 5 CC. Harnstoff und 10 CC. derselben Hippursäurelösung 12,0 bis 12,5 CC. Quecksilberlösung erforderlich waren.

Es mußte demnach, ehe man zum Titiren des Harnstoffs schreiten durfte, die Hippursäure aus der Lösung fortgeschafft werden. Das geeignetste Mittel dazu ist ein Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd, welcher gleichzeitig eine sehr erwünschte und, bis auf einen nicht verschwindenden gelben Schein, fast vollständige Entfärbung des Harns zu Wege bringt. Die Eisenlösung, — dieselbe welche wir bei den Bestimmungen der Hippursäure angewandt — wird durch Lösen von Eisen in Salpetersäure, Kochen der Lösung bis zur beginnenden Abscheidung basischer Verbindungen, Verdünnen mit Wasser und Filtriren dargestellt, und bei der Harnstoffbestimmung folgendermaßen verfahren.

200 CC. Harn werden in einem geräumigen Kolben (A) zum Sieden erhitzt, die zur Neutralisation erforderliche Menge Salpetersäure in kleinen Antheilen zugesetzt, wobei nicht selten an der Berührungsstelle eine beim Umschütteln nicht ganz verschwindende röthliche Färbung eintritt (von Carbolsäure herrührend?), die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, die überschüssige Salpetersäure durch Zusatz von gebrannter Magnesia neutralisirt und die Flüssigkeit durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser bis zur Zimmerwärme abgekühlt. Danach wird der Harn in einen trockenen Kolben (B) von 220 CC. Inhalt so vollständig, daß die Wände des Kolbens A keine Tropfen mehr ablaufen lassen, übergegossen, der letztere mit kleinen Quantitäten Wasser nachgespült und der Kolben B mit dem Spülwasser bis zur Marke aufgefüllt. Man gießt dann die Flüssigkeit, indem man jetzt den Kolben B so vollständig wie möglich abtropfen läßt, nach A zurück und setzt derselben abgemessene Mengen Eisenlösung und Wasser, welche vorher zum Ausspülen des Kolbens B benutzt worden, unter starkem Umschütteln in dem Maße zu, daß Eisen und Wasser zusammen 30 CC. betragen. Der Zusatz der Eisenlösung

mufs so regulirt werden, dafs die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit nur einen geringen Ueberschufs von Eisen enthält (durch die schwach bräunliche Färbung derselben, oder sicherer durch ihre Reaction auf Blutlaugensalzpapier erkennbar), da ein gröfserer Ueberschufs von salpetersaurem Eisenoxyd den Niederschlag wieder löst.

Von der Flüssigkeit werden hierauf 150 CC. durch ein trockenes, faltiges Filter in einen graduirten, 220–250 CC. fassenden, mit Glasstöpsel verschließbaren Cylinder filtrirt, mit etwas gebrannter Magnesia versetzt und mit Aetzbarylösung bis zu dem 200 CC.-Theilstrich (oder je nach der Concentration des Harns bis zu einem niedrigeren oder höheren) aufgefüllt. Bei dem Zusatz von Barytwasser bemerkt man auch hier zuweilen in dem Falle, dafs eine zur vollständigen Ausfällung der Hippursäure nicht genügende Menge von Eisenlösung zugesetzt war, an dem Verhalten des (eisenoxydulhaltigen) Niederschlages die oben bei der Bestimmung der Hippursäure erwähnten, in der Wärme beobachteten Reductionerscheinungen, ein Beweis, dafs dieselben auch in der Kälte eintreten können.

Den beim Umschütteln des Harns sich bildenden, meist sehr zähen Schaum, welcher das genaue Einstellen der Flüssigkeit auf den Theilstrich erschwert, beseitigt man augenblicklich durch Zusatz einiger Tropfen Aether.

15 CC. der abermals filtrirten Flüssigkeit, welche beim Auffüllen im Cylinder auf 200 CC. den Bestandtheilen von 9 CC. Harn entsprechen, dienen dann zu den Harnstoffbestimmungen.

Nachdem man erforderlichen Falls bei gänzlicher Unbekanntheit mit der Zusammensetzung des Harns die zuzusetzende Menge Liebig'scher Quecksilberlösung durch einen Vorversuch annähernd bestimmt hat, läfst man zu den 15 CC. Flüssigkeit, die sich in einem kleinen Becherglase befinden,

aus der Burette unter fortwährendem Umschwenken gleich so viel Quecksilberlösung zulaufen, als nach dem Vorversuch dreist geschehen darf. (Auf den Quecksilberzusatz stellt sich nicht selten allmählig eine röthliche Färbung der Flüssigkeit ein, die bei längerem Stehenbleiben derselben bisweilen höchst intensiv carminroth wird und zuletzt mit einer Gasentwicklung verbunden ist, welche den Niederschlag an die Oberfläche hebt.)

Von da schreitet man mit dem Zusatz von je 0,5 CC. Quecksilberlösung — da ein Unterschied in der Endreaction, welchen geringere Mengen als 0,5 CC. Quecksilber hervorbringen, bei dem gelblichen Schein der harnhaltigen Flüssigkeit nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen ist — weiter fort und prüft jedesmal nach kräftigem Durchrühren in folgender Weise mit Soda. Auf eine um das Auseinanderfließen der Tropfen zu vermeiden mit größter Sorgfalt gereinigte Glasplatte, deren untere Seite mit schwarzem Asphaltfirnis überzogen ist, wird mit dem Glasstabe ein nicht zu flacher Tropfen aufgetragen und — nach Professor Voit's Vorgange — mit einem Tropfen Sodalösung, den man in möglichst geringem Abstände von einem Glasstabe herabfallen oder aus einer Pipette ausfließen läßt, gedeckt. Die verschiedenen Probetropfen bleiben nebeneinander liegen, bis die Titrirung beendet ist.

Wir nehmen den Harn als austitirt an, und es ist nach diesem Merkmale, welches wir einer bestimmten Farbennuance glauben vorziehen zu müssen, selbstverständlich auch die Quecksilberlösung auf reinen Harnstoff titirt, sobald sich bei dem Hinzubringen des Sodatropfens oder doch schon nach einigen Augenblicken die ersten deutlichen Spuren eines gelblichen Niederschlages von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd zeigen. Die in der schwachgelblichen Flüssigkeit nicht ganz anstandslose Wahrnehmung der gelblichen Farbe

des Niederschlages wird durch den schwarzen glänzenden Hintergrund der Glasplatte und durch die Vergleichung der Farbe der nebeneinander liegenden Tropfen wesentlich erleichtert. Doch ist es, um sich durch den Vergleich mit den vorhergehenden oder auch nachfolgenden Tropfen einen Vortheil zu verschaffen, erforderlich, daß man mit dem Titriren möglichst rasch von der Stelle kommt, da auch die nach Zusatz von kohlensaurem Natron anfänglich noch rein weißen Tropfen mit der Zeit eine gelbliche Färbung annehmen. Als zweckmäfsig hat es sich ferner, um das Ende der Operation deutlich wahrzunehmen, in vielen Fällen herausgestellt, der ursprünglichen Flüssigkeit gleich vor dem Zusatz von Quecksilberlösung etwas gebrannte Magnesia zuzusetzen, so bemessen, daß die Flüssigkeit *nach dem Austitriren* noch deutlich sauer reagirt.

Um aus dem gefundenen Verbrauch von Quecksilberlösung den Gehalt an Harnstoff zu berechnen, sind dann bekanntlich noch zwei Correctionen anzubringen, die eine für Verdünnung, die andere für den Kochsalzgehalt des Harns.

Um der *Verdünnung*, d. h. dem Umstande Rechnung zu tragen, daß für 1 CC. Flüssigkeit als Indicator für die Reaction mit kohlensaurem Natron eine gewisse Menge Quecksilber im Ueberschuß vorhanden sein muß, soll nach Liebig's Vorschrift, wenn man jedesmal mit 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit und einer Quecksilberlösung arbeitet, von welcher 1 CC. genau 10 Mgrm. Harnstoff entspricht, für je 5 CC., die man weniger als 30 CC. zum Austitriren verbraucht, 0,1 CC. von den gefundenen in Abzug gebracht werden.

Es ist leicht erklärlich, daß eine Abweichung in dem Titer der Quecksilberlösung (größerer oder geringerer Gehalt an Quecksilberoxyd) auch eine Abweichung des Correctionscoëfficienten bedingen muß; man sollte daher streng genom-

men denselben für jede Quecksilberlösung eigens ermitteln.
Wir haben darüber folgende Versuche angestellt :

- a) 15 CC. zweiprocentiger Harnstofflösung erforderten im Mittel von vier Versuchen 30,5 pC. Quecksilberlösung zur Fällung.
- b) 15 CC. Mischung von 10 CC Harnstofflösung und 5 CC. Wasser erforderten im Durchschnitt von zwei Versuchen 21,0 CC. statt 20,3 CC. Quecksilber ($15,0 : 30,5 = 10 : 20,3$).
- c) 15 CC. Mischung von 10 CC. Wasser und 5 CC. Harnstofflösung desgl. 11,0 CC. statt 10,2 CC.
- d) 15 CC. Mischung von 10 CC. Harnstoff und 5 CC. Liebig'scher Barytlösung (salpetersaurem und ätzendem Baryt) desgl. 21,25 CC. statt 20,3 CC.
- e) 15 CC. Mischung von 5 CC. Harnstoff und 10 CC. derselben Barytlösung desgl. 11,4 CC. statt 10,2 CC.

	Weniger Quecksilber- lösung verbraucht als 30,5 CC.	Gefundene Differenz	Differenz pro 1 CC. geringerem Queck- silberverbrauch
b)	9,5 CC.	0,7 CC.	0,063 CC.
c)	19,5 "	0,8 "	0,041 "
d)	9,25 "	0,95 "	0,103 "
e)	19,1 "	1,2 "	0,063 "

Auf den *Durchschnittswerth* dieser Zahlen gestützt (in denen sich für ein und dieselbe Quecksilberlösung eine Abnahme des Correctionscoefficienten mit zunehmender Verdünnung angedeutet findet) ist dann bei unseren durchgängig mit 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit und mit Quecksilberlösungen von 9,5 bis 9,8 Mgrm. Harnstoff pro Cubikcentimeter angestellten Bestimmungen für jeden weniger als 30 verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 0,06 CC. in Abzug gebracht. Der entgegengesetzte Fall, dafs nämlich 15 CC. harnhaltige Flüssigkeit mehr als 30 CC. Quecksilberlösung beanspruchen, wurde durch gehöriges Auffüllen mit Barytwasser gleich im Cylinder vermieden.

Die zweite Correction für *Kochsalz* wird dadurch nothwendig, dafs beim Zusammenbringen von kochsalzhaltigem Harn und salpetersaurem Quecksilberoxyd die unlösliche Quecksilberoxydverbindung des Harnstoffs erst dann entsteht,

wenn das vorhandene Kochsalz sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu salpetersaurem Natron und Quecksilberchlorid umgesetzt hat. Bei beendetem Titriren sind daher, einstweilen abgesehen von dem Einfluß des Sublimatgehalts auf das verfrühte Eintreten der Endreaction, über den Harnstoffgehalt des Harns hinaus so viel Cubikcentimeter Quecksilber mehr verbraucht, als erforderlich waren, um die Umsetzung des Kochsalzes in salpetersaures Natron zu bewirken.

Man ermittelt den fraglichen Mehrverbrauch in der Weise, daß man eine zweite Probe von 15 CC. der zu titirenden Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach ansäuert und unter fortwährendem Umschwenken Quecksilberlösung zulaufen läßt, bis die Flüssigkeit sich bleibend zu trüben beginnt. Die Reaction tritt mit solcher Schärfe auf, daß man den Quecksilberverbrauch bis auf mindestens 0,1 CC. feststellen kann.

Beispiel für die Harnstoffbestimmung. Harn des Ochsen Nr. I vom 8. Mai 1861. Spec. Gew. 1,043. 15 CC. der zu titirenden Flüssigkeit enthielten 9,0 CC. Harn, entsprechend $1,043 \cdot 9 = 9,39$ Grm. Normalgewicht und 9,41 Grm. des im hiesigen Laboratorium benutzten Gewichts (1,003 Grm. hiesiges Gewicht = 1,000 Grm. Normalgewicht), mit welchem sämtliche Abwägungen vorgenommen sind. Titer der Quecksilberlösung: 1 CC. = 9,5 Mgrm. Harnstoff.

Zum Austitriren wurden im Ganzen verbraucht 21,5 CC. Quecksilber, also 8,5 CC. weniger als 30, und danach Correction für Verdünnung: $8,5 \cdot 0,06 = 0,5$ CC.

Zur zweiten mit Salpetersäure angesäuerten Probe bis zum Entstehen der Trübung verbraucht: 3,5 CC. = Correction für Kochsalz.

Verbraucht im Ganzen	21,5 CC.
--------------------------------	----------

Correction für Verdünnung	0,5 CC.
-------------------------------------	---------

" Kochsalz	3,5 "	4,0 "
----------------------	-------	-------

Zur Fällung des Harnstoffs	17,5 CC.
----------------------------	----------

entsprechend $17,5 \cdot 0,0095 = 0,166$ Grm. Harnstoff = $\frac{16,6}{9,41} = 1,76$

Gewichtsprocente Harnstoff.

Die sämtlichen Harnstoffbestimmungen bei unseren Versuchen sind nun in der Weise ausgeführt, wie das vor-

stehende Beispiel verdeutlicht, d. h. es ist dabei der oben berührte Einfluss des Sublimatgehalts der Flüssigkeit auf das Eintreten der Reaction nicht berücksichtigt. Dafs ein solcher Einfluss obwalten mufs, leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, dafs Sublimatlösung gegen kohlensaures Natron sich ganz ähnlich verhält, wie die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, insofern als das kohlensaure Natron in beiden einen gefärbten Niederschlag, wie er das Kriterium für die vollständige Ausfällung des Harnstoffs bildet, hervorbringt. Da nun das Erscheinen der Färbung von einem gewissen Ueberschufs an Quecksilber pro Cubikcentimeter der harnhaltigen Flüssigkeit abhängt, so wird es, wenn jener Ueberschufs einzig und allein durch die letzten Zusätze von salpetersaurem Quecksilberoxyd nach bereits stattgehabter Ausfällung des Harnstoffs in die Flüssigkeit gelangt, eines gröfseren Zusatzes von Quecksilberlösung bedürfen, als wenn die Flüssigkeit schon vorher Quecksilber in der Form von Sublimat enthielt. Mit anderen Worten: Bei der Harnstoffbestimmung in kochsalzhaltigem Harn, nach Anleitung obigen Beispiels — unter Berücksichtigung der Correction für Kochsalz und unter Vernachlässigung des Einflusses, den die Sublimatlösung ausübt — wird zu *wenig* Harnstoff gefunden, und zwar um so mehr zu wenig, je höher die Correction für Kochsalz wird; oder aber: wenn bei einer gewissen *mittleren* Correction für Kochsalz eine gewisse Stellung des Titors der Quecksilberlösung und eine gewisse Art der Manipulation genaue Resultate giebt, so wird bei höheren Werthen der Kochsalzcorrection zu *wenig*, bei niedrigeren Werthen zu *viel* Harnstoff gefunden.

Um die in der Sublimatbildung liegende Fehlerquelle zu beseitigen, hätte man nach Liebig's Anleitung, ehe man zur Harnstofffällung schritt, das Chlor des Kochsalzes aus dem Harn durch salpetersaures Silberoxyd zu entfernen gehabt.

Da es uns bei den Harnstoffbestimmungen zunächst wesentlich nur darauf ankam, eine Einsicht in die relativen Verhältnisse der Harnausscheidung von einem Tage zum anderen zu gewinnen, so ist die Behandlung mit Silber, welche das ohnehin schon umständliche Verfahren noch mehr verweiläufigt hätte, für dieses Mal unterblieben*)

Dagegen sind in *sämmtlichen Versuchsreihen* neben den täglichen Harnstoff- und Hippursäure-Bestimmungen Stickstoffbestimmungen mit *dreitägigen Durchschnittsproben* von Harn ausgeführt. Man findet die Resultate der directen Stickstoffbestimmungen — mittlere Werthe von mindestens zwei Analysen, die mit seltenen Ausnahmen erst in der zweiten Decimale Abweichungen ergaben — mit den correspondirenden Werthen für Harnstoff und Hippursäure in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

*) Muthmaßlich läßt sich die Fällung des Chlors durch Silber ganz umgehen, wenn man durch eine Anzahl von Versuchen mit Harnstoff- und Harnlösungen von verschiedenem Harnstoff- und Kochsalzgehalt die Werthe für eine Hülftabelle folgender Art aufsucht :

Bei einer Correction für Kochsalz von :	Wenn zu 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit von der normalen Quecksilberlösung im Ganzen weniger verbraucht sind als 30 CC. :			
	0 bis 5 CC.	5 bis 10 CC.	10 bis 15 CC.	15 bis 20 CC.
	so beträgt die Correction für Verdünnung und für Sublimatbildung für jeden Cubikcentimeter weniger als 30 CC. :			
5,0 bis 4,5 CC.	$\pm x$ CC.	$\pm x'$ CC.	$\pm x''$ CC.	$\pm x'''$ CC.
4,5 " 4,0 "				
4,0 " 3,5 "				
3,5 " 3,0 "				
u. s. w.				

Tabelle I.

Controlversuche für die Harnstoffbestimmung.

Ochse. Nr.	Datum 18 ⁶⁰ / ₆₁	Stallwärme °R.	15 CC. Flüssigkeit enthalten Harn CC.	Correction für Kochsalz CC.	Hippursäure pC.	Harnstoff pC.	Stickstoff berechnet aus Hippursäure u. Harnstoff pC.	Stickstoff direct bestimmt pC.	Die directe Stickstoffbe- stimmung gab		Beobachter (*)
									Ueber- schuß pC.	Deficit pC.	
Ohne Eisenzusatz :											
I	19-21/12	9	10,0	3,3	2,09	1,19	0,74	0,60	—	0,14	S.
II		9	10,0	3,0	2,09	0,84	0,55	0,49	—	0,06	S.
I	2-4/1	6	10,0	4,4	0,40	2,53	1,21	1,15	—	0,06	H.
II		6	10,0	4,4	0,39	2,36	1,14	1,05	—	0,09	H.
I	15-17/1	7	10,0	5,5	0,11	1,41	0,67	0,64	—	0,03	R.
Mit Eisenzusatz :											
I	30/1-1/2	10	8,0	3,2	1,30	1,73	0,91	0,92	0,01	—	S.
II		10	8,0	4,6	2,66	1,33	0,83	0,94	0,11	—	S.
I	13-15/2	12	9,0	3,4	1,20	2,26	1,15	1,17	0,02	—	S.
II		12	9,0	3,3	1,44	2,29	1,19	1,29	0,10	—	S.
I	9-11/3	13	9,0	2,7	Spur	2,43	1,13	1,09	—	0,04	R.
II		13	9,0	1,9	Spur	2,63	1,22	1,20	—	0,02	R.
I	17-19/4	13	9,0	1,9	Spur	2,07	0,96	0,98	0,02	—	H.
II		13	9,0	1,7	Spur	2,57	1,20	1,14	—	0,06	H.
I	8-10/5	12	9,0	3,3	0,72	1,69	0,84	0,88	0,04	—	R.
II		12	9,0	3,3	0,95	1,85	0,93	0,94	0,01	—	R.
I	21-23/5	14	9,0	3,5	0,70	1,10	0,57	0,62	0,05	—	H.
II		14	9,0	3,0	0,87	2,41	1,19	1,11	—	0,02	H.
Ia	29-31/5	18	7,7	2,2	0,74	3,12	1,45	1,24	—	0,21	H.
II	20-22/6	20	8,0	2,0	0,37	1,74	0,84	0,92	0,08	—	H.
Ia		20	7,0	2,1	0,44	3,17	1,51	1,53	0,02	—	H.
II	29/6-1/7	16	7,0	1,6	0,25	2,49	1,18	1,06	—	0,12	R.
Ia		16	7,0	1,4	0,61	2,90	1,40	1,29	—	0,11	R.
II	24-26/7	19	7,3	2,2	0,31	2,49	1,19	1,25	0,06	—	S.
Ia	1-3/8	20	7,0	2,5	0,42	2,09	1,00	1,01	0,01	—	S.
II		20	7,0	1,9	0,20	2,95	1,39	1,58	0,19	—	S.
Ia	14-16/8	21	7,0	2,0	0,21	2,73	1,29	1,13	—	0,16	R.
II		21	7,0	1,7	0,21	4,06	1,91	1,69	—	0,22	R.
Ia	28-30/8	18	7,0	2,1	0,26	3,67	1,73	1,73	—	—	S.
II		18	7,0	1,8	0,20	3,82	1,80	1,73	—	0,07	S.

*) H. : Henneberg; S. : Stohmann; R. : Rautenberg.

Einer früheren Anführung zufolge bietet der Vergleich des direct gefundenen Stickstoffs mit dem aus Harnstoff und Hippursäure berechneten vorzugsweise für den Harnstoff eine Controle dar, wobei auf jeden Procenttheil Unterschied im Stickstoffgehalt, da der Harnstoff fast zur Hälfte (46,67 pC.) aus Stickstoff besteht, ein etwa noch einmal so großer Harnstoffgehalt zu rechnen ist. Außerdem muß noch beachtet werden, daß im Allgemeinen diejenigen Bestimmungen, welche ein nach der Constitution des Harns unmögliches „Deficit“ geben, zu Ungunsten, die anderen zu Gunsten des Verfahrens anzusprechen sind. Aus der Tabelle ist dann auf den ersten Blick die Zweckmäßigkeit des Eisenzusatzes ersichtlich. Bei sämtlichen Bestimmungen ohne Eisenzusatz ist ein „Deficit“ beobachtet und erst wenn die Behandlung mit salpetersaurem Eisenoxyd beginnt, kommt ein normaler Ueberschuß vor.

Unter den 24 Bestimmungen „mit Eisenzusatz“ sind jedoch noch immer 10, oder — wenn die Unterschiede in der zweiten Decimale, weil 0,5 CC. Quecksilber, womit man beim Titiren fortschritt, 5 Mgrm. Harnstoff, also bei Anwendung von 9 bis 7 CC. Harn 0,055 bis 0,07 pC. Harnstoff = 0,025 bis 0,03 pC. Stickstoff ausmacht, außer Betracht bleiben — noch wenigstens 5 bis 7 Fälle vorhanden, wo ein „Deficit“ von 0,11 bis 0,22 pC. Stickstoff, entsprechend 0,2 bis 0,5 pC. *zu viel Harnstoff* gefunden ist. Andererseits reicht aber auch der Stickstoff-„Ueberschuß“ auf 0,19 pC., entsprechend 0,4 bis 0,5 pC. *zu wenig Harnstoff* heran.

Die auffälligen Abweichungen haben fast ohne Unterschied das Gemeinsame,

daß sie sich in die späteren, bei höheren Temperaturgraden ausgeführten Versuchsperioden sammendrängen,

daß sie in der Mehrzahl bei geringer Correction für den Kochsalzgehalt auftreten, und

dafs sie zum überwiegenden Theil auf einen bestimmten Beobachter fallen.

Der letzterwähnte Umstand hängt handgreiflich, da es sich beim Titriren um Wahrnehmung von sehr geringen Farbennuancen handelt, mit individuellen Verschiedenheiten in der Organisation des Auges zusammen (H. u. St. sind beide im Gegensatz zu R. kurzsichtig); der Einflufs der *abnehmenden* Kochsalzcorrection ist oben erklärt; der der höheren Temperatur wird darauf beruhen, dafs es in den Sommermonaten nicht möglich war, den Harn von einem Tag zum anderen vor Selbstentmischung und damit vor Ammoniakbildung vollständig zu schützen*). Man findet nämlich nach Liebig's Angaben für menschlichen Harn, dafs häufig zwar auch zersetzter Harn dieselbe Menge Quecksilber in Anspruch nimmt, wie unzersetzter, dafs dieses Verhältnifs aber kein constantes ist und öfters für den zersetzten Harn *mehr* von der Quecksilberlösung verbraucht wird. Vielleicht liegt auch in dem zeitweise gröfseren Ammoniakgehalt des Rinderharns der Grund der von uns zuweilen beobachteten Erscheinung, dafs bei gewisser, bis dahin nicht näher zu characterisirender Beschaffenheit desselben Rinderharns die Reaction mit kohlen-saurem Natron beim Austitriren nicht mit einem Male scharf, sondern von einem Probetropfen zum andern *verschwimmend* auftrat, wo dann die Wahl des entscheidenden Probetropfens mehr auf gut Glück stattzufinden hatte. Dieses tritt namentlich dann ein, wenn beim Titriren in Folge der Abscheidung des Harnstoff-Quecksilberoxyd-Niederschlages die Flüssigkeit durch einen gröfseren Gehalt an freier Salpetersäure stark sauer wird. Fügt man, wie oben erwähnt, gleich von vornherein so viel gebrannte Magnesia hinzu, dafs nach beendigtem Zusatz der Quecksilberlösung die Flüssigkeit nur noch gerade

*) Die Harngefäfsse wurden jeden Tag mit Kalkmilch ausgespült.

entschieden sauer reagirt, so gewinnt die Reaction mit kohlen-saurem Natron bedeutend an Schärfe und man wird nur selten in den Fall kommen, über die Wahl des Probetropfens unsicher zu sein.

Wir bezweifeln nicht, dafs es mit der Zeit gelingen wird, unter Berücksichtigung aller vorerwähnter Umstände, die Harnstoffbestimmung nach Liebig'scher Methode auch in ihrer Anwendung auf den Harn der Pflanzenfresser bis zu einem hohen Grad von Genauigkeit zu bringen; einstweilen sind wir im Stande, den *Stickstoffgehalt* des Rinderharns durch Titiren des Harnstoffs und Fällen der Hippursäure auf mindestens 0,2 pC., *durchschnittlich* aber — da das Gesamt-„Deficit“ (1,03) in den Versuchen mit Eisenzusatz sich gegen den Gesamt-„Ueberschufs“ (0,72) bis auf 0,31 „Deficit“ compensirt, — auf $\frac{0,31}{24} = 0,01$ bis 0,02 pC. *minus* genau zu bestimmen.

Weit schärfer, in Folge der ausnehmenden Schärfe der Endreaction, ist die *Kochsalzbestimmung*, die man bei jeder Harnstofftitrirung, gelegentlich der Feststellung der Correction für Kochsalz, mit ausführt. Um nämlich die für letztere gefundenen Cubikcentimeter Quecksilberlösung auf Gewichtstheile Kochsalz zu übertragen, bedarf es nichts weiter, als dafs die Quecksilberlösung nach Liebig's Anweisung (mittelst einer harnstoff- und glaubersalzhaltigen Kochsalzlösung), oder durch eine directe Chlorbestimmung im Harn auch auf Kochsalz titirt*) wird.

Von der Quecksilberlösung, welche in der oben beispielsweise angeführten Harnstoffbestimmung eine Correction für

*) Von demselben Verfahren macht man zweckmäfsig bei der Darstellung der titrirten Quecksilberlösung Gebrauch. Die concentrirte Lösung wird durch Verdünnung mit Wasser zuerst annähernd auf den dem Harnstofftitirer entsprechenden Kochsalztiter gebracht, ehe man mit reiner Harnstofflösung austitirt.

Kochsalz von 3,5 CC. ergab, waren 6,0 CC. erforderlich, um in der Liebig'schen Mischung von 10 CC. zweiprocentiger Kochsalzlösung (200 Mgrm. Kochsalz enthaltend), 3 CC. vierprocentiger Harnstofflösung und 5 CC. gesättigter Glaubersalzlösung die bleibende Trübung hervorzubringen. 6,0 CC. correspondiren daher mit 200 Mgrm. oder 1 CC. mit 33,3 Mgrm. Kochsalz *), und die 3,5 CC. Kochsalzcorrection für 9,41 Grm. Harn zeigen demnach $33,3 \cdot 3,5 = 116,5$ Mgrm., d. h. 1,24 pC. Kochsalz in Harn an.

Von den Controlversuchen in Bezug auf Kochsalzbestimmung mögen die folgenden hier eine Stelle finden :

Für eine andere Quecksilberlösung war durch Kochsalz-, Harnstoff-, Glaubersalz-Lösung der Titer ermittelt :

$$6,2 \text{ CC.} = 200 \text{ Mgrm. Kochsalz}$$

$$1,0 \text{ " } = 32,3 \text{ " "}$$

- a) 15 CC. Flüssigkeit, 7,5 CC. Harn enthaltend, gaben 4,15 CC. als Kochsalzcorrection = $4,15 \cdot 32,3 = 134$ Mgrm. Kochsalz.
 b) 15 CC. derselben Flüssigkeit mit 22,5 Mgrm. Kochsalz versetzt, gaben 4,8 CC. als Kochsalzcorrection = 155 Mgrm. statt $134 + 22,5 = 156,5$ Mgrm. Kochsalz.

*) 33,3 Mgrm. Kochsalz pro 1 CC. entsprechen der Rechnung nach (58,5 NaCl : 108 HgO) 61,4 Mgrm. Quecksilberoxyd. 1 CC. Quecksilberlösung hätte demnach, wenn nach Liebig in dem Niederschlage, der sich beim Titiren des Harnstoffs ausscheidet, auf 4 Aeq. Quecksilberoxyd (432 Gew.-The.) 1 Aeq. Harnstoff (60 Gew.-The.) enthalten ist, 8,5 Mgrm., oder mit Berücksichtigung des nach Liebig erforderlichen Ueberschusses von 5,2 Mgrm. Quecksilberoxyd pro 1 CC., nur 8,0 Mgrm. Harnstoff anzeigen sollen, während öfter wiederholte Titirungen mit sorgfältigst dargestellter Harnstofflösung bis zum Erscheinen der ersten deutlichen Spuren gelber Färbung stets 9,5 Mgrm. pro CC. ergaben. Die 9,5 Mgrm. Harnstoff und 61,4 Mgrm. Quecksilberoxyd stehen fast genau in dem Aequivalentverhältniss wie 2 : 7 (120 Harnstoff : 756 Quecksilberoxyd = 9,5 : 59,8). Versuche, um zu ermitteln, was es mit dieser Abweichung von dem normalen Verhältniss für eine Bewandniss habe, sind bis jetzt nicht angestellt.

- c) 50 CC. der vorigen (mit Kochsalz versetzten) Flüssigkeit gaben 1238 Mgrm. Chlorsilber = 505 Mgrm. Kochsalz, entsprechend 152 Mgrm. pro 15 CC.
- d) 15 CC. Flüssigkeit, 7,5 CC. eines anderen Harns enthaltend, gaben 4,1 CC. Kochsalzcorrection = 132 Mgrm. Kochsalz = 1,76 Grm pro 100 CC. Harn.
- e) 25 CC. derselben gaben 1055 Mgrm. Chlorsilber = 430 Mgrm. Kochsalz, entsprechend 129 Mgrm. pro 7,5 CC. oder 1,72 Grm. pro 100 CC. Harn.

Der oben zu 32,3 Mgrm. pro CC. angegebene Kochsalztiter der Quecksilberlösung berechnet sich nach der Bestimmung

$$\text{sub c) zu } \frac{152}{4,8} = 31,7,$$

$$\text{sub e) zu } \frac{129}{4,1} = 31,5,$$

also in beiden Bestimmungen sehr nahe unter einander und mit jenem übereinstimmend.

Zusammensetzung des Harns bei verschiedenem Futter.

Aufser Hippursäure, Harnstoff, Kochsalz und der Gesamtmenge des Stickstoffs sind bei unseren Versuchen regelmässig auch der Gehalt an Trockensubstanz (durch Eindampfen im Liebig'schen Trockenapparat unter Anwendung eines Stromes von trockenem Wasserstoffgas), der Aschengehalt und der Kohlensäuregehalt der Asche bestimmt. Daneben haben wir uns durch häufig wiederholte Untersuchungen überzeugt, dass die *freie Kohlensäure* des Rinderharns so gut wie absolut genau mit der *Kohlensäure der Harnasche nach Abzug einer der gefundenen Menge Hippursäure äquivalenten Menge* (für je 179 Gew.-Thle. = 1 Aeq. Hippursäure je 22 Gew.-Thle. = 1 Aeq. Kohlensäure) übereinstimmt, und ausserdem ermittelt, dass der beim Eindampfen im Wasserstoffstrome hinterbleibende Trockenrückstand keine Bicarbonate mehr, sondern nur einfachkohlensaure Salze enthält. Auf Grund der angestellten Analysen und erwähnten Beobachtungen sind die in der

beigehefteten Tabelle verzeichneten, in Bezug auf Harnstoff, Hippursäure und Stickstoff mit denen der früheren Tabelle identischen Zahlen berechnet. Es ist dabei zu bemerken, daß die zum Theil sogar negativen, aber auch sonst auffallenden, mit einem * bezeichneten Werthe in der Spalte „sonstige organische Stoffe“ in den Harnstoffbestimmungen *ohne Eisenzusatz* ihre Erklärung finden und vorzugsweise aus dem Grunde mit aufgeführt sind, weil sie auf das Schlagendste die Unentbehrlichkeit der Behandlung des Harns mit Eisensalzen darthun.

Die Versuchsthiere waren 5- bis 6 jährige castrirte Ochsen, welche während der ganzen Zeit auf dem Stalle gehalten wurden. Die Ochsen Nr. I und Nr. Ia hatten ein Lebensgewicht von 1000 bis 1200 Pfd., der Ochse Nro. II von 1100 bis 1300 Pfd. Zollgewicht.

(Hierher gehört die beigeheftete Tabelle.)

Die, wie man sieht, theilweise sehr erheblichen Unterschiede in der Zusammensetzung des Harns bei verschiedenem Futter gewinnen erst ihre eigentliche Bedeutung, wenn man das Gewicht der täglichen Harnentleerungen mit in Betracht zieht. Aber auch ohne diese treten schon manche bemerkenswerthe Beziehungen hervor, von denen wir auf die folgenden besonders aufmerksam machen wollen.

1) Der an Hippursäure reichste Harn — mit 2,1 bis 2,7 pC. — ist bei der Fütterung von *Cerealienstroh* (Haferstroh und Weizenstroh) mit geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot erhalten; Fütterung mit Stroh und Heu von *Leguminosen*, (Kleeheu und Bohnenstroh) hat eine Depression der Hippursäure auf 0,4 pC. und darunter zur Folge gehabt; Heu von *eigentlichen Gramineen* (Wiesenheu) steht mit 1,2 bis 1,4 pC. Hippursäuregehalt des Harns etwa in der Mitte zwischen jenen beiden.

2) Aufser der Art des Futters, welches die Grundlage der Tagesration bildet (Cerealienstroh, Kleeheu, Mischung von beiden u. s. w.), übt aber auch der demselben gegebene Zusatz von leicht verdaulichen Substanzen (Bohnenschrot, Stärke, Zucker, Oel) einen Einfluss auf die Bildung der Hippursäure aus: sie tritt nach den Versuchen mit gemischtem Futter vom 8. bis 10. Mai im Allgemeinen um so mehr zurück, dagegen der Harnstoff um so mehr hervor, je reichlicher dieser Zusatz bemessen wird.

3) Der Gehalt des Harns an Bicarbonaten ist von dem Gehalt des Futters an kohlensauren oder pflanzensauren Salzen abhängig. Die beim *Einäschern in der Muffel* gewonnene Asche enthielt für je 100 Gew.-Thle. wasserfreier Futterstoffe:

1) Kleeheu	2,4	Gew.-Thle.	Kohlensäure
2) Bohnenstroh . . .	1,6	"	"
3) Wiesenheu . . .	1,1	"	"
4) Haferstroh . . .	0,2	"	"
5) Weizenstroh . . .	0,0	"	"
6) Bohnenschrot . .	0,0	"	"

In Uebereinstimmung damit wurde bei Kleeheufutter der größte Kohlensäuregehalt des Harns von 1,6 bis 1,8 pC., bei Fütterung mit Weizenstroh und Bohnenschrot dagegen sein gänzliches Verschwinden beobachtet. Die Abweichungen in den dazwischen liegenden Fällen gleichen sich theilweise durch Verschiedenheiten der täglichen Harnmengen aus, theils mufs dabei berücksichtigt werden, dafs mit der Einäscherung kieselsäurereicher Substanzen stets ein Kohlensäureverlust verbunden ist.

Der kohlensäurefreie Harn bei Weizenstrohfutter reagirte *sauer*, während alle übrigen Harnsorten eine alkalische Reaction hatten. Ob eine solche abnorme Beschaffenheit des Harns längere Zeit anhalten kann, ohne dafs pathologische Erscheinungen eintreten, müssen wir nach unseren Versuchen dahin gestellt sein lassen, da die betreffende Fütterung nicht

länger als 14 Tage fortgesetzt wurde. Nach einer Mittheilung von Kraut (Journ. f. Landwirthsch. 1858, Heft IX; Chem. Centralbl. 1858, 831) beobachtete Uelsmann auffallender Weise bei auf der Weide ernährten Kühen der Eldenaer Gutswirthschaft drei Wochen hindurch einen kohlenensäurefreien und sauer reagirenden Harn. — Wir haben das vollständige Verschwinden der Kohlensäure und die begleitende saure Reaction des Harns bei Fütterung von Weizenstroh durch einen Controlversuch bestätigt und gefunden, dafs ein Zusatz zu der Strohration von 75 Grm. essigsaurem Kali die Kohlensäure und damit die alkalische Reaction des Harns wieder zum Vorschein brachte.

(Mai 1862.)

Vorläufige Untersuchungen über das Thallium;

von *W. Crookes* *).

(Auszug aus einer vor der Royal Society zu London am 19. Juni 1862
gelesenen Abhandlung.)

Das Vorkommen einer grünen Linie in dem Spectrum einiger Selen-Rückstände, welche ich auf einen Tellurgehalt untersuchte, gab mir zuerst Veranlassung, die Anwesenheit eines neuen Metalls zu vermuthen. Im März 1861 **) kündigte ich in bestimmter Weise an, dafs die Substanz, welcher

*) Chemical News VI, 1 (v. 5. Juli 1862).

**) Philosophical Magazine [4] XXI, 301 und Chemical News III, 194 (v. 30. März 1861).