Ueber das Verfahren, die Zusammensetzung der Harnsteine zu erkennen;

von

A. Chevallier.

Die Methoden zur Entfernung der Harnsteine aus der Blase sind bekanntlich die Operation der Zerbröckelung, oder Cystotomie, und die Auflösung oder Zerfällung durch den Gebrauch natürlicher oder künstlicher doppelt-kohlensaures Alkali enthaltender Mineralwässer. Gewiß ist auf diese letzte Methode ein großer Werth zu legen, und wir möchten jedem Kranken, der sich operiren lassen will, zurufen, erst den Gebrauch dieser Wässer zu versuchen. Dieses Mittel ist noch nicht so versucht, als dasselbe solches verdient. In Bezug auf die richtige Erkennung der Natur der Harnsteine ist die nachfolgende Darlegung ihrer Eigenschaften bearbeitet.

Harnsteine aus Harnsäure.

Diese Harnsteine haben eine braune, gelbliche, gelblichbraune oder röthlichbraune, zuweilen aber auch eine gold-, orange- und schwefelgelbe, schmutzig-weiße, bläulich-graue, ziegel-, violett- und rosenrothe Farbe; ich habe sie auch krystallisirt gesehen, wovon einer kleine blaue Krystalle enthielt.

Ihre Oberfläche ist glatt, oder warzig, und dann den sogenannten Maulbeersteinen ähnlich. Auf dem Bruch zeigen sie mehr oder weniger dicke concentrische Schichten, bisweilen auch kleine zellenartige Zwischenräume.

Die Harnsäure dieser Steine ist im Allgemeinen rein, sondern mit harnsaurem Ammoniak, einer thierischen und auch zuweilen einer fetten Materie vermischt,

aber in zu geringer Menge, um sie genau untersuchen zu können, ohne Zweifel ist sie der von Du Menil im Harn gefundenen analog. Wird der Harnsäure-Harnstein gepulvert und mit Wasser gekocht, so löst sich ein kleiner Theil auf, den man durch Verdunsten erhalten kann *). Durch Behandeln mit kaustischem Kali entsteht eine Vermehrung des Volums, eine Art Teig, und durch neuen Zusatz verdünnter Kalilauge eine Auflösung, fast immer unter Entwicklung von Ammoniak, meist mit Hinterlassung einer flockigen Materie und eines Absatzes von phosphorsaurem oder kohlen-saurem Kalk. Die alkalische Auflösung läßt, nach Sättigen mit einer Säure, die Harnsäure unter gallertartiger Form fallen, sie nimmt aber bald ein körniges Ansehen an, und zeigt unter der Lupe zuweilen eine regelmäßige krystallinische Form.

In Salpetersäure lösen sich diese Harnsteine auf, die gelbe Auflösung in einem Porcellanschälchen einer gelinden Hitze ausgesetzt, nimmt eine schöne purpurrothe Farbe an, die durch Zusatz von Wasser weinroth wird. Schon mit einem kleinen Stückchen Harnsäure läßt sich dieser Versuch anstellen, man muß aber keine zu große Menge Salpetersäure dabei anwenden.

Durch Erhitzen vor dem Löthrohr, oder in einem Tiegel, entwickeln diese Harnsteine einen Geruch nach brennendem Harn. Bestehen sie aus reiner Harnsäure, so erhält man keinen oder fast keinen Rückstand; enthalten sie Phosphate, so geben sie einen wenig alkalischen, ohne Aufbrausen in Salpetersäure löslichen Rückstand, die salpetersaure Auflösung giebt durch Ammo-

*) Nach Henry löst sich 1 Harnsäure in 1720 Wasser von 15° C. und in 1150 kochendem Wasser; die Auflösung röthet Lackmuspapier.

niak einen weissen flockigen Niederschlag von phosphors. Kalk; enthalten sie Oxalate, so ist der Rückstand alkalisch, in Wasser schwerlöslich und löst sich in Salpetersäure mit Aufbrausen auf, bei völliger Zersetzung des Carbonats natürlich ohne Aufbrausen.

Durch Erhitzen in einem Retörtchen entwickeln diese Harnsteine ein weisses Sublimat, *Brenzharnsäure*, oder wie sie jetzt genannt wird, *Cyanursäure*.

Harnsteine aus harnsaurem Ammoniak.

Diese Steine kommen selten vor, sind klein, weisslich oder graulich, glatt oder höckrig, aus concentrischen Schichten bestehend, von erdigem Bruch. Nach Fourcroy enthalten sie zuweilen Schichten von erdigen Phosphaten.

In Kali lösen sich die Steine aus reinem harnsaurem Ammoniak völlig auf unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak. Beim Erhitzen hinterlassen sie keinen Rückstand, dieses ist nur der Fall, wenn sie erdige Phosphate enthalten. Mit Salpetersäure erwärmt geben sie dieselbe rothe Farbe wie Harnsäure.

Das Ammoniak kann man von der Harnsäure durch verdünnte Salzsäure trennen, wobei die Harnsäure ungelöst bleibt; enthielt der Stein zugleich etwas phosphorsauen Kalk, so geht dieser mit in die Auflösung über, durch Verdunsten derselben und Calciniren des Rückstandes verflüchtigt man das salzsaure Ammoniak und bleibt der phosphorsaure Kalk zurück.

Harnsteine aus phosphorsaurem Kalk.

Harnsteine, die nur aus phosphorsaurem Kalk bestehen, sind selten, Wallaston hat sie zuerst erkannt. Ihre Oberfläche ist polirt, hellbraun; sie bestehen aus

leicht von einander trennbaren concentrischen Schichten; der Querbruch jeder Lamelle erscheint streifig, wie von parallelen Fasern, gewissermaßen eine Krystallisation anzeigend. Fourcroy hat Steine dieser Art beobachtet, die zerreiblich waren und aus wenig zusammenhängenden Granulationen bestanden, was eine schnelle Bildung durch Niederschlag andeuten möchte; zuweilen fand er darin auch Poren, wie ein schwammiges Gefüge.

Nach beiden Gelehrten sind diese Harnsteine innig mit einer thierischen gelatinösen Materie verbunden.

Beim Erhitzen verkohlen sie erst unter Verbreitung eines Geruchs nach brennendem Harn, brennen dann weiß und schmelzen bei einer hohen Temperatur. Durch diesen Character unterscheiden sie sich vom basisch phosphors. Kalk. Der Rückstand von der Calcination löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Aufbrausen auf, und die Auflösung giebt durch Ammoniak einen Niederschlag von phosphors. Kalk. Die Harnsteine aus phosphors. Kalk sind in Wasser unlöslich; an kochendes Wasser treten sie eine thierische gelatinöse Materie ab, und der aufsteigende Dampf nimmt einen leicht erkennbaren faden Geruch an. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure lösen sie sich leicht auf, mit Hinterlassung der thierischen Materie, die man dann leicht abscheiden kann und die bisweilen Spuren von fetter Materie und von Harnsäure enthält.

Harnsteine aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Diese Harnsteine sind kreidenartig und erdig; zuweilen zeigen sie kleine mit glänzenden Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde ausgekleidete Höh-

lungen, selten aber zeigen sie sich im Innern blättrig. Vor dem Löthrohr fließen sie mit großer Leichtigkeit, daher der Name *schmelzbare Harnsteine*. Beim Erhitzen werden sie schwarz und entwickeln vor dem Schmelzen Ammoniak. An verdünnte Essigsäure treten sie fast den ganzen Gehalt des Magnesiasalzes ab, während der größte Theil des Kalksalzes ungelöst bleibt. In Salzsäure lösen sie sich mit Leichtigkeit auf; aus der so weit als möglich neutralisirten Auflösung schlägt oxalsaures Ammoniak den Kalk, und ein Ueberschuß von Ammoniak die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. Die Schmelzbarkeit dieser Harnsteine richtet sich nach dem Verhältniß des phosphorsauren Kalks zu der phosphorsäuren Ammoniak-Bittererde; mit dem Vorwalten des phosphors. Kalks vermindert sich ihre Schmelzbarkeit, und sie können selbst unschmelzbar werden; beim Vorwalten des Magnesiasalzes werden sie schwerer schmelzbar, aber nicht unschmelzbar. Mitunter enthalten sie auch harnsauren Kalk. Man kann die Harnsäure dann abscheiden, wenn man den gepulverten Stein mit einem Alkali behandelt und aus der Auflösung durch Uebersättigen mit Salzsäure die Harnsäure niederschlägt.

Harnsteine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Sie bestehen aus blättrigen halbdurchscheinenden, harten und cohärenten Schichten, lassen sich schneiden und brechen dabei nicht wie der phosphorsaure Kalk, sondern geben ein sanft anzuführendes, süßlich fade schmeckendes und in Wasser wenig lösliches Pulver. Zuweilen findet man dieses Salz auch in vierseitigen Blättchen krystallisirt in den Höhlungen anderer kalkhaltigen Producte.

In Säuren lösen sich diese Harnsteine leicht auf;

Alkalien bringen in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, der alle Eigenschaften der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia besitzt.

Kaustisches Kali entwickelt daraus Ammoniak. Beim Erhitzen werden sie schwarz, in Folge der Verkohlung von einem Gehalte thierischer Materie, zuletzt werden sie grau und schmelzen zu einem Email, welches durch salpetersaures Kobaltoxyd eine schöne rothe Farbe annimmt.

Harnsteine aus oxalsaurem Kalk.

Diese Harnsteine haben meist eine unebene, der Frucht des Maulbeerbaums ähnliche Oberfläche, daher auch ihr Name *Maulbeersteine*. Sie besitzen eine kastanienbraune, dunkelrothe, graue, braune, grüne oder schwarze Farbe, welche nach Marcet vom Blut herrührt, was bei der Bildung der Steine sich auf diese verbreitet, in Folge der Reizung durch die auf denselben sich findenden Höckerchen. Berzelius leitet die Färbung von der thierischen Materie ab, die sich zugleich mit den schwerlöslichen Kalksalzen aus dem Harn abscheidet. Zuweilen sind diese Steine klein, weiß oder hellgelb, aus fest aneinanderhängenden spitzen Krystallen gebildet, auch glatt und wenig gefärbt.

In der Hitze blähen sie sich auf, verkohlen unter Verbreitung eines thierisch brenzlichten Geruchs, und hinterlassen nach starkem Erhitzen Aetzkalk, nach geringerem kohlen sauren Kalk.

Gepülvert lösen sie sich in Salzsäure auf, und nach Verdunsten sondert sich aus der Flüssigkeit der oxalsäure Kalk in nadelförmigen Krystallen ab. Durch Behandeln mit kaustischem Kali kann man einen Theil der thierischen Materie ausziehen, ohne den oxalsauren Kalk zu zersetzen; durch kohlen saures Kali aber wird dieser

zersetzt, es entsteht kohlensaurer Kalk und oxalsaures Kali, welches mit der thierischen Materie aufgelöst bleibt.

Enthalten diese Harnsteine zugleich Harnsäure oder ein harnsaures Salz, so behandelt man sie mit kaustischer Kalilösung, und fällt dann aus dieser die Harnsäure durch eine Säure.

Kieselerdehaltige Harnsteine.

Die Kieselerde kömmt selten in Harnsteinen vor. Fourcroy und Vauquelin fanden nur zwei solcher unter sechshundert von ihnen untersuchten Harnsteinen. Der eine dieser Steine enthielt nur sehr wenig Kieselerde, der andere einen einem Maulbeersteine ähnlichen Kern, der aus 34 Proc. thierischer Materie und 66 Proc. Kieselerde bestand.

Nach Fourcroy enthalten diese Steine, außer Kieselerde, phosphorsauren Kalk und eine thierische Materie, analog der in den Maulbeersteinen; sie sind hart, schwer zu schneiden und zu pülvern, und ihr Staub ist zwischen den Fingern hart und ritzt Metallflächen.

An kochendes Wasser treten sie fast nichts ab; Säuren nehmen eine kleine Menge phosphorsauren Kalk daraus auf; Auflösungen von Alkalien und kohlensaure Alkalien haben keine Wirkung darauf; sie entziehen ihnen nur etwas der thierischen Materie. Ihr unterscheidender Character ist, daß sie durch Calcination $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts verlieren, und der Rückstand nicht wie kaustischer Kalk sich verhält, sondern durch Glühen mit kaustischem Kali, Behandeln des Products mit Salzsäure u. s. w. wird Kieselerde erhalten.

Harnsteine aus kohlensaurem Kalk.

Diese finden sich selten bei den Menschen, häufig

bei den kräuterfressenden Thieren. Erstere sind weiß, grau, gelb, roth und braun, die Farbe rührt von einer mit diesen Steinen stets verbundenen organischen Materie her. In der Hitze werden sie schwarz, unter Verbreitung eines Geruchs nach Dippelschem Oel; nach heftigem Glühen bleibt ein Rückstand von Aetzkalk. In Salzsäure lösen sie sich unter Aufbrausen auf. Zuweilen enthalten sie auch phosphorsauren Kalk und Spuren von harnsaurem Kalk.

Harnsteine aus Blasenoxyd.

Harnsteine aus Blasen- oder Cystikoxyd sind sehr selten. Diese Substanz wurde 1810 von Wallaston entdeckt. Sie ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und basisch kohlens. Ammoniak; auflöslich in Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure und kaust. Kali. Die Verbindungen des Blasenoxys krystallisiren in sternförmig zusammengehäuften Nadeln, die sich in Wasser lösen, aus welcher Auflösung basisch kohlens. Ammoniak das Blasenoxyd abscheidet. Die Verbindungen mit Alkalien bilden körnigte Krystalle.

Die Harnsteine aus Blasenoxyd brennen vor dem Löthrohr mit bläulich grüner Flamme, ohne zu schmelzen, unter Verbreitung eines starken eigenthümlichen Geruchs, der an Cyan erinnert; eine graulich weißse Farbe bleibt zurück *).

*) Das Blasenoxyd ist ein um so interessanterer Körper, als dasselbe neben Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auch Schwefel enthält, mithin aus fünf Elementen besteht. Siehe Thaulow in Bd. XV. 2. R. S. 171 dieser Zeitschrift.

Harnsteine aus Xanthoxyd.

Das Xanthoxyd wurde von Marcet entdeckt. Die daraus bestehenden Harnsteine sind sehr selten, klein, sphärisch, gelblichbraun und blättrig. Durch kaustisches Kali wird die Farbe intensiver gelb. In der Hitze zerspringen sie zu kleinen Stückchen, werden schwarz und hinterlassen endlich eine weiße Asche, unter Verbreitung eines eigenthümlichen animalischen Geruchs, der dem, welcher die aus Harnsäure und Blasenoxyd bestehenden Harnsteine beim Verbrennen entwickeln, nicht ähnlich ist.

In kochendem Wasser lösen sie sich zum Theil auf, die Auflösung röthet Lackmuspapier und bedeckt sich nach Erkalten mit einer weißen flockigten Haut, die bei ihrem allmäligen Absatz eine weiße Incrustation bildet.

In kaustischem und kohlenaurem Kali und in Ammoniak lösen sie sich auf; aus der Auflösung wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure das Xanthoxyd gefällt. Sie lösen sich in Mineralsäuren auf, aber langsamer als in Alkalien. Die Auflösung des Xanthoxyds in Salpetersäure wird beim Abrauchen nicht roth, wie die der Harnsäure, sondern citrongelb; durch Zusatz einer Säure verschwindet diese Farbe, durch ein Alkali wird sie roth, beim Verdunsten carmoisin, und setzt man dann Wasser zu, so wird sie wieder gelb.

Zur Hervorbringung dieser Farbenveränderungen muß man, nach Marcet und Laugier, Salpetersäure auf den Harnstein selbst wirken lassen.

Das Xanthoxyd ist in Alkohol und Aether löslich, und fast unlöslich in Oxalsäure (das Blasenoxyd löst sich in dieser Säure auf). In doppelt-kohlens. Kali und kohlen. Ammoniak scheint es unlöslich zu sein, in Säuren

ist es weniger löslich als das Blasenoxyd. (Vergl. *Journal de Chim. med.* 2. Ser. V, 104.)

Ueber Bereitung, Prüfung, Ursachen des Verderbens, und zweckmässigste Aufbewahrung der destillirten Wässer;

von

Fr. Brendecke.

(Der Verfasser erhielt die silberne Medaille der Hagen-Buchholz'schen Stiftung.)

Ist die Ursache des Verderbens destillirter Wässer richtig erkannt, so wird man den gröfseren oder geringeren Werth ihrer bekannten Bereitungsarten beurtheilen können und zu neuen Versuchen dieselben zweckmässig zu bereiten geleitet werden; auch lassen sich alsdann die Mittel zur zweckmässigen Aufbewahrung und Prüfung leichter finden.

Ich halte es daher für angemessen, die Erfahrungen und Versuche, welche die Ursachen des Verderbens der destillirten Wässer zeigen, voranzuschicken*).

Destillirt man aus einer gewöhnlichen Blase ätherisches Oel enthaltende Vegetabilien mit Wasser, so finden sich in dem Destillate, auch bei sorgfältiger Destillation gröfsere oder geringere Mengen sehr fein zertheilter weifser leichter schleimiger Flocken suspendirt,

*) Alle in dieser Abhandlung genannten Präparate sind nach der neuen preussischen Pharmakopöe bereitet zu verstehen, wenn nicht Näheres deshalb bestimmt ist. Ferner ist nur von solchen ätherischen Oelen die Rede, welche in officiellen Wässern enthalten sind.