

unteren Octave des Grundtones bei einer beliebigen Polyphonie ist nur dann möglich, wenn die Stimmbänder anfangen statt einfacher periodische Schwingungen auszuführen. Der synchronische Schwingungstypus aber, welcher bei diesen Polyphonien beobachtet wurde, weist darauf hin, dass diese Schwingungen abhängige und periodische sind, und dass sie alle Eigenthümlichkeiten jener periodischen Schwingungen besitzen, welche auf den Figuren 15, 16, 17, 18, 19 graphisch dargestellt sind.

Es erfolgt also bei dem menschlichen Kehlkopf, so weit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, die Bildung sowohl der einfachen, wie der periodischen Schwingungen nach dem gleichzeitigen (synchronischen) Schwingungstypus. Ob auch in gewissen Fällen der alternirende Schwingungstypus zur Anwendung kommt, müssen weitere Forschungen darthun. Vielleicht dass mit der Vervollkommenung unsrer Untersuchungsmethoden viele Erscheinungen, welche von uns an künstlichen Kehlköpfen bemerkt worden, künftig auch an natürlichen, wenn auch nicht unter normalen Bedingungen, so doch bei pathologischen Zuständen gefunden werden.

---

(Aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.)

## Die Ausscheidung des Schwefels im Harn.

Von

**Dr. A. Heffter,**

Assistent.

---

Die Umsetzung des im Nahrungseiweiss dem Organismus zugeführten Schwefels ist schon seit einigen Jahrzehnten der Gegenstand von Forschungen gewesen. Dass Schwefel in Form von Schwefelsäure im Harn ausgeschieden wird, ist eine längst bekannte Thatsache, aber schon 1860 fanden Voit und Bischoff<sup>1)</sup>, dass

---

1) Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers. Leipzig und Heidelberg 1860.

im Hundeharn Schwefel nicht nur als Schwefelsäure, sondern auch in einer durch Chlorbaryum nicht fällbaren Form enthalten sei. Sie bestimmten daher sowohl die Schwefelsäure durch Ausfällung derselben, als auch den Gesamtschwefelgehalt des Harns durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und Salpeter.

Ueber den in unbekannter Form ausgeschiedenen Schwefel ist Nachfolgendes bekannt geworden. Schmiedeberg<sup>1)</sup> entdeckte im Harn von Hunden und Katzen die unterschweflige Säure und stellte deren Salze dar. Meissner<sup>2)</sup> bestätigte diese Entdeckung, und Salkowski<sup>3)</sup> gelang es, durch Eingabe von Taurin das Auftreten von unterschwefliger Säure im Harn von Kaninchen zu bewirken und so eine Quelle derselben aufzufinden. Im Menschenharn ist unterschweflige Säure erst einmal und zwar bei einem Typhuskranken von Strümpell<sup>4)</sup> gefunden worden. Dass ferner kleinere Mengen von Sulfoeyanwasserstoffsäure im Menschenharn vorkommen, zeigten Gscheidlen<sup>5)</sup> und J. Munk<sup>6)</sup>.

Ausserdem enthält der Harn des Menschen und wohl aller Thiere eine oder mehrere schwefelhaltige organische Verbindungen, deren Vorkommen durch eine Reihe von Forschern (Schönbein<sup>7)</sup>, Sertoli<sup>8)</sup>, Falck<sup>9)</sup>, Salkowski<sup>10)</sup>, Lépine und Flavard<sup>11)</sup>) constatirt ist. Die letztgenannten, gemeinsam arbeitenden französischen Forscher fanden, dass der nicht als Schwefelsäure vorhandene Schwefel — nach Salkowski der „neutrale Schwefel“ — z. Th. durch Chlor oder Brom oxydabel sei, z. Th. dieser Einwirkung widerstehe und sich nur durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und Salpeter in Schwefelsäure überführen lasse. Dieser schwer oxydable Schwefel sei enthalten in Derivaten des Taurins,

---

1) Archiv für Heilkunde, Bd. 8, S. 422. 1867.

2) Zeitschrift für rationelle Medicin (3) Bd. 31, S. 322. 1868.

3) Virchow's Archiv, Bd. 58, S. 460. 1873.

4) Archiv für Heilkunde, Bd. 17, S. 390. 1876.

5) Dieses Archiv, Bd. 14, S. 401. 1877. Bd. 15, S. 350.

6) Deutsche medicin. Wochenschr. 1876. No. 46.

7) Sitzungsberichte d. bayer. Akad. d. Wiss. 1864. S. 107.

8) citirt nach Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie, Berlin 1881. S. 886.

9) Beiträge zur Physiologie, Hygiene etc. Stuttgart 1875.

10) a. o. a. O.

11) Revue de méd. 1871, 27.

aber auch in anderen Verbindungen, da er bei angelegter Gallen-  
fistel nicht vollständig verschwindet. Stadthagen<sup>1)</sup> analysirte  
in gleicher Weise und gelangte zu dem Schlusse, dass die Wider-  
standsfähigkeit eines Theiles der Schwefelverbindungen die An-  
wesenheit von Cystein oder einer Sulfonsäure wahrscheinlich mache.  
Dass Cystein eine der unbekannten organischen Schwefelverbin-  
dungen sei, ist sehr annehmbar, nachdem Goldmann<sup>2)</sup> nachge-  
wiesen hat, dass dasselbe ein intermediäres Produkt des normalen  
Stoffwechsels ist. Seine Fütterungsversuche mit Cystein lehrten,  
dass dieses zum grössten Theile als Schwefelsäure, zum kleineren  
als nicht oxydirter Schwefel ausgeschieden wird. Die Untersu-  
chungen von Kunkel<sup>3)</sup> hatten schon früher gezeigt, dass das  
Taurin bei der Bildung der Schwefelsäure im Organismus des  
Hundes wahrscheinlich unbetheiligt sei.

Die oben erwähnte Trennung des sogenannten neutralen  
Schwefels in leicht und schwer oxydablen Schwefel ist eine will-  
kürliche und rein praktische und fördert unsere Kenntnisse sehr  
wenig, da wir nicht wissen, ob ausser den unterschwefligsauren  
Salzen und den kleinen Mengen Rhodanalkalis nicht auch noch  
andere durch Chlor oder Brom oxydable Schwefelverbindungen  
im Harn vorkommen. Richtiger muss es erscheinen, zunächst  
neben der Schwefelsäure und dem Gesamtschwefel den Antheil  
der unterschwefligen Säure an der Differenz festzustellen, und so  
zunächst einen Bestandtheil der unglücklich gewählten allgemeinen  
Bezeichnung „neutraler Schwefel“ zu entziehen. Herr Prof. O.  
Nasse veranlasste mich daher, Untersuchungen über die Ausschei-  
dung der unterschwefligen Säure im Harn unter verschiedenen  
Verhältnissen anzustellen, welche hoffen lassen konnten, die Bil-  
dungsweise derselben zu ermitteln. Es wurden zu dem Zwecke  
zahlreiche Versuche an selbstverständlich gut abgerichteten Hunden,  
einige auch an Menschen angestellt und zwar

- A. bei verschiedener Ernährung,
- B. bei Zusatz fremder, theils schwefelhaltiger, theils schwefel-  
freier Substanzen.

Die Untersuchung ist in der Weise ausgeführt, dass von dem

---

1) Virchow's Archiv, Bd. 100, S. 416. 1885.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 9, S. 260. 1885.

3) Dieses Archiv Bd. 14, S. 344. 1877.

gut gemischten Tagesharn (von Menschen wie bei Hunden von 8 bis 8 Uhr gesammelt) 6 Portionen abpipettirt worden sind (je nach der Concentration des Harnes zu 10—50 ccm), welche zu 3 Doppelanalysen dienten.

1) Es wurden 2 gleiche Mengen des Harns unter Zusatz von Natriumcarbonat in zwei geräumigen Platinschalen eingedampft und darauf mit Kaliumnitrat geschmolzen. Nachdem die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung unter Salzsäurezusatz wiederholt eingedampft worden war, um die Salpetersäure zu vertreiben, wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt. Die gefundene Menge Baryumsulfat, den Gesamtschwefel enthaltend, ist in den folgenden Tabellen mit  $a$  bezeichnet.

2) Zwei andere Portionen erhitzte ich, bevor sie zum Schmelzen eingedampft und wie bei 1) behandelt wurden, zum Sieden und säuerte mit Salzsäure an, um die bei der Zersetzung der unterschweifigen Säure frei werdende schweflige Säure zu verjagen, ohne zur Bildung von Schwefelsäure Gelegenheit zu geben. Die hier ermittelte Menge Baryumsulfat, dem Gesamtschwefel weniger dem Schwefel der vertriebenen schwefligen Säure entsprechend, sei  $b$  genannt.

3) Die letzten beiden Theile wurden zum Kochen erwärmt, dann Salzsäure zugesetzt und einige Zeit im Sieden erhalten, um die Aetherschwefelsäuren zu spalten. Dann fällte ich mit Chlorbaryum und verfuhr weiter nach der Vorschrift Salkowski's<sup>1)</sup>. Das gefundene Baryumsulfat entspricht der im Harn vorhandenen Gesamtschwefelsäure und ist in den Tabellen unter  $c$  zu finden.

Vermittelst der Differenz  $(a-b)$ , welche der entwichenen schwefligen Säure entspricht, ist es nun leicht, die gesuchte unterschweifige Säure zu berechnen; denn da die eine Hälfte ihres Schwefels, die als schweflige Säure fortgegangen ist, gleich ist  $(a-b)$ , so ist die Gesamtmenge ihres Schwefels, als Baryumsulfat berechnet,  $= 2(a-b)$ .

In den nachfolgenden Tabellen sind nur die Mittelzahlen der Doppelbestimmungen, welche in sehr wenig Fällen um mehr als 0,001 differirten, angeführt und daraus die Procentzahlen berechnet, nach denen Schwefelsäure ( $\alpha$ ), unterschweifige Säure ( $\beta$ ) und die unbekannten Verbindungen ( $\gamma$ ) den Gesamtschwefel zusammen-

---

1) Salkowski und Leube, Die Lehre vom Harn, Berlin 1882, S. 175.

setzen. Letztere sind in den Tabellen mit „unk. S.“ bezeichnet.

Man darf sich nicht verhehlen, dass diese Bestimmung der unterschweifigen Säure mit Fehlerquellen behaftet ist. Die eine liegt in dem, allerdings wohl nur bei Menschen erwiesenen, Vorkommen von geringen Mengen Sulfoeyanaten im Harn (nach Gscheidlen 0,0314 CyNaS im Liter), welche durch die Salzsäure zersetzt werden und deren entweichender Schwefelwasserstoff die Differenz ( $a-b$ ) vergrößert. Der andere Fehler kann dadurch entstehen, dass in der Analyse No. 2 beim Eindampfen etwas des ausgeschiedenen Schwefels verloren geht, da fein vertheilter Schwefel von Wasserdämpfen mitgerissen wird. Auch dieser Verlust würde auf eine Vermehrung von ( $a-b$ ) hinwirken, so dass vielleicht die Procentzahlen der unterschweifigen Säure stets ein wenig zu hoch ausfallen. Immerhin können diese kleinen Differenzen bei den grossen Schwankungen in der Menge der unterschweifigen Säure vernachlässigt werden, um so eher, als auch die Controlanalysen eine ziemliche Sicherheit gewähren. Das von Salkowski<sup>1)</sup> vorgeschlagene Verfahren ist umständlicher als das eben beschriebene, ohne eine grössere Genauigkeit zu gewähren.

## A. Einfluss der Nahrung.

### I. Ernährung mit Fleisch.

Die Hunde wurden mit rohem Rinderpansen gefüttert und erhielten so viel, als sie verzehren mochten.

Tabelle I. (Hunde: Fleisch.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unk. S	$\beta + \gamma$
A <sup>2)</sup>	13./V. 84	1480	0,2147	0,2013	0,1604	74,7	12,5	12,8	25,3
A	18./V. 84	890	0,1556	0,1481	0,1083	69,9	9,6	20,8	30,4
A	5./VI. 84	1280	0,0625	0,0582	0,0450	72,0	13,4	14,6	28,0
A	10./VI. 84	940	0,0721	0,0676	0,0517	71,7	12,5	15,8	28,3
Mittelzahlen						72	12	16	28

1) a. o. a. O.

2) Zu diesen wie allen folgenden Analysen sind, wenn es nicht anders bemerkt ist, je 20 ccm Harn benutzt.

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
B	20./IV. 84	—	0,1392	0,1226	0,0788	56,6	23,9	19,5	43,4
B	27./IV. 84	—	0,0626	0,0546	0,0358	57,2	25,6	17,2	42,8
				Mittelzahlen		56,9	24,8	18,3	43,1
C	10.—12./I. 85	1760	0,1734	0,1644	0,1172	67,6	10,4	22,0	32,4
C	25.—27./I. 85	1860	0,1462	0,1400	0,0993	67,2	8,5	24,3	32,8
				Mittelzahlen		67,4	9,5	23,1	32,6

Zum Vergleiche seien die bei Hunden erhaltenen Werthe anderer Forscher hier aufgeführt.

Autoren	$\alpha$	$\beta + \gamma$
Voit <sup>1)</sup>	54,0	46,0
Goldmann <sup>2)</sup>	72,7	27,3
Kunkel <sup>3)</sup>	69,3	30,7
„	61,3	38,7
Lépine <sup>4)</sup>	75,0	25,0

Die Zahlen beider Tabellen zeigen zunächst, dass in der Production der verschiedenen Verbindungen des Schwefels ganz bedeutende individuelle Unterschiede sich finden. Unser Versuchshund B, der sich durch besonders hohe Procente der unterschwefligen Säure auszeichnete, war schon ein älteres Thier. Jedoch dürfte ein höheres Alter kaum als Grund anzusehen sein, denn das Versuchsthier Voit's, welches ebenfalls nur 54% des Schwefels als Schwefelsäure lieferte, war noch jung.

Die Versuchsmenschen (zwei Männer: H. und W. im

1) a. o. a. O. In den Versuchen von Voit und Bischoff wurde der Harn mit Salpetersäure angesäuert, weil bei Zusatz von Salzsäure öfters Trübung (Schwefel?) bemerkt worden war. Dabei wurde natürlich die unterschweflige Säure zum grossen Theil zu Schwefelsäure oxydirt.

2) a. o. a. O.

3) a. o. a. O.

4) Lépine und Guérin, Compt. rend. 97, 1074, Jahresber. für Thierchemie 1884, S. 230.

Alter von 26 und 41 Jahren, beide gesund) genossen zwei Tage lang gebratenes Fleisch, wobei natürlich schwefelhaltige Zuthaten, wie Zwiebeln und Senf vermieden wurden. Der Harn des zweiten Tages wurde zur Analyse benutzt.

Tabelle II. (Menschen: Fleisch.)

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
H.	19./VI. 84	2420	0,1075	0,1073	0,0802	74,6	0	25,4	25,4
W.	29./VI. 84	1420	0,1882	0,1851	0,1580	83,9	3,3	12,8	16,1

Auch bei den Versuchsmenschen zeigt die Ausscheidung des Schwefels individuelle Verschiedenheiten und von der bei Hunden insofern eine Abweichung, als gar keine oder nur minimale Mengen unterschwefliger Säure ausgeschieden werden.

Die Menschen hatten, wie erwähnt, nur gekochtes und gebratenes Fleisch erhalten. Beim Hunde liess sich nun untersuchen, ob der Genuss von rohem oder gekochtem Fleisch einen Unterschied in der Production der unterschwefligen Säure bedinge.

Hund A wurde 5 Tage lang mit gekochtem Rinderpansen gefüttert. Der Harn ist am 3. und 5. Tage untersucht.

Tabelle III. (Hund: Gekochtes Fleisch.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A	21./IX. 85	710	0,2807	0,2723	0,2092	74,5	5,9	19,6	25,5
A	24./IX. 85	1040	0,2261	0,2184	0,1690	74,8	6,8	18,4	25,2
Mittelzahlen:						74,7	6,3	19,0	25,3
Mittelzahlen der Tabelle I (rohes Fleisch):						72,0	12,0	16,0	28,0

Man bemerkt hier eine bedeutende Verminderung der unterschwefligen Säure, während  $\alpha$  und  $\gamma$  gewachsen sind. Man konnte hiernach vermuthen, dass die unterschweflige Säure im Darm durch Bacterien, welche mit der Nahrung eingeführt worden sind, aus den unbekannten Verbindungen des  $\gamma$ -Schwefels gebildet werde.

Eine grössere Zufuhr von Bakterien durch Fütterung mit fauligem Fleisch musste, wenn diese Vermuthung richtig war, die Menge der unterschwefligen Säure steigern. Der Hund A erhielt daher 2 Tage fauligen Pansen. Der Harn wurde am 2. Tage untersucht.

Tabelle IV. (Hund: Fauliges Fleisch.)

Hund	Datum des Versuchs	Harn-menge	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\beta$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A	28./IV. 85	1400	0,1995	0,1839	0,1569	78,6	15,6	5,8	21,4
	Mittelzahlen der Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0

Der Harn zeigte einen starken Indigogehalt, ein Beweis dafür, dass die Darmfäulniss wirklich gesteigert worden war. Man sieht dann aus den Zahlen, dass der  $\gamma$ -Schwefel sehr vermindert ist, dass auf seine Kosten sowohl die Schwefelsäure, wie die unterschweflige Säure gestiegen sind. Es liegt die Annahme nahe, dass durch die Fäulniss der Schwefel im Eiweismolekül leichter oxydabel wird und besonders der Schwefel der Atomgruppe getroffen wird, welche die  $\gamma$ -Schwefelverbindungen liefert.

Wichtig für die Beziehungen zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  ist der nun folgende Hungerversuch, der mit in diese Abtheilung gehört, da hungernde Thiere ja von ihrem eigenen Fleisch leben.

Der Hund A hungerte im Ganzen 6 Tage, er erhielt 0,5 Liter Wasser pro die. Der Harn wurde am 3. und 6. Hungertage untersucht.

Tabelle V. (Hund: Hunger.)

Hund	Datum des Versuchs	Harn-menge	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\beta$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A	6./VII. 84	590	0,0723	0,0725	0,0505	69,8	0	30,2	30,2
A	9./VII. 84	260	0,1410	0,1389	0,1026	72,8	2,9	24,3	27,2
	Mittelzahlen:					71,3	1,5	27,2	28,7
	Mittelzahlen der Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0

Die unterschweflige Säure ist sehr heruntergegangen, man kann sagen verschwunden, denn die kleine Differenz ( $a-b$ ) im 2. Versuche liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Da andererseits in Form von Schwefelsäure eben so viel Schwefel ausgeschieden wird wie bei den Fleischversuchen, so ist man offenbar berechtigt zu folgern, der  $\gamma$ -Schwefel sei die Quelle der unterschwefligen Säure.

Es ist ferner versucht worden, die Gährungsvorgänge im Darm auf andere Weise, als durch vermehrte Zufuhr niederer Organismen zu befördern, nämlich durch einen Zusatz von Stärkekleister zu dem gewöhnlichen Futter. Die Hunde erhielten 200 gr gequollene Stärke, mit dem fein gehackten Rinderpansen zu einem gleichmässigen Brei gemischt.

Tabelle VI. (Hunde: Fleisch und Stärke.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta+\gamma$
A <sup>1)</sup>	21./III. 85.	1240	0,2148	0,1886	0,1583	73,7	24,4	1,9	26,3
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0
C <sup>2)</sup>	2.—3./V. 85	1160	0,1755	0,1615	0,1244	70,9	15,9	13,2	29,1
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					67,4	9,5	23,1	32,6

Durch die Stärkefütterung wurde in der That eine starke Darmfäulniss hervorgerufen, die sich bei beiden Hunden in bedeutendem Indigogehalt des Harnes äusserte. Unter dem Einfluss dieser Fäulniss bemerkt man in beiden Versuchen eine Zunahme der unterschwefligen Säure und zwar wieder wesentlich auf Kosten des  $\gamma$ -Schwefels. Die Schwefelsäure verhält sich fast wie bei reiner Fleischfütterung<sup>3)</sup>.

1) Es trat nach dem Versuche Durchfall ein. Der Harn zeigte starken Gehalt an Indigo.

2) Harn war indigoreich; je 30 ccm zu den Analysen genommen.

3) Voit und Bischoff fanden bei Fleisch- und Stärkefütterung:

70,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 29,49% Schwefel in anderer Form ( $\beta+\gamma$ )

46,6% " 53,38% " " " " " "

Es lag nahe, zu versuchen, ob Rohrzucker in ähnlicher Weise eine vermehrte Production der unterschwefligen Säure bewirkt. Der Hund erhielt zu dem Zwecke neben seiner gewöhnlichen Nahrung im Laufe des Versuchstages 500 gr Rohrzucker.

Tabelle VII. (Hund: Fleisch und Rohrzucker.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	22./VII. 84	1100	0,1240	0,1188	0,0899	72,5	8,4	19,1	27,5
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0

Der Rohrzucker ruft hiernach keine gesteigerte Gährung hervor, da die verhältnissmässig kleine Menge schnell resorbiert zu werden scheint<sup>2)</sup>.

## II. Ernährung mit Vegetabilien.

Die an Menschen mit vegetabilischer Nahrung angestellten Versuche beschränken sich naturgemäss auf Brodnahrung. Dieselben dehnten sich analog den Fleischversuchen auf zwei Tage aus; der Harn des zweiten Tages wurde zur Untersuchung genommen. Das genossene Brod war theils weisses, theils gemischtes. Eine kleine Menge Butter musste erlaubt werden.

Tabelle VIII. (Menschen: Brod.)

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
H.	4./VII. 84	1120	0,0860	0,0820	0,0576	66,9	9,3	24,8	33,1
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					74,6	0	25,4	25,4

1) Harn nicht zuckerhaltig, enthält Indigo.

2) Voit und Bischoff fütterten 150 gr Fleisch und 100—350 gr Rohrzucker und fanden 100%  $H_2SO_4$ .

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
W.	28./X. 84	1120	0,0840	0,0784	0,0562	66,9	13,3	19,8	33,1
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					83,9	3,3	12,8	16,1

Man bemerkt, im Vergleich zur Fleischkost, ein mehr oder weniger bedeutendes Fallen der Schwefelsäure. Es tritt ferner unterschweflige Säure auf, die bei Fleischkost bei H. gar nicht, bei W. nur in kleiner Menge (innerhalb der Fehlergrenze) vorhanden war.

Die Hunde erhielten zunächst auch nur Brod und zwar gemischtes, dazu eine beliebige Menge Wasser.

Tabelle IX. (Hunde: Brod.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	16./VI. 84	590	0,0836	0,0729	0,0489	58,5	25,3	16,2	41,5
A <sup>2)</sup>	23./VI. 84	250	0,0522	0,0445	0,0236	45,2	29,4	25,4	54,8
	Mittelzahlen:					51,9	27,3	20,8	48,1
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0
C <sup>3)</sup>	28.—29.III.85	1480	0,0865	0,0797	0,0530	61,3	15,7	23,0	38,7
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					67,4	9,5	23,1	32,6

Auch bei den Hunden sieht man dasselbe Zurückgehen der Schwefelsäure und zwar in weit höherem Grade, als bei den Menschen. Schon bei früheren Untersuchungen ist diese Erscheinung an Hunden beobachtet worden, wie aus der nachstehenden Ueber-

- 1) 2. Tag der Brodfütterung.
- 2) 9. Tag der Brodfütterung.
- 3) 2. und 3. Tag der Brodfütterung.

sicht hervorgeht. (Unter  $\beta$  ist der sog. leichtoxydable Schwefel angeführt.)

Autoren	Nahrung	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\beta+\gamma$
Voit u. Bischoff <sup>1)</sup>	Brod	22,39	—	—	77,61
" "	Fleisch	54,0	—	—	46,0
Lépine u. Guérin <sup>2)</sup>	Brod + Fett	61,4	9,4	29,2	38,6
" "	Fleisch	75,0	1,4	23,6	25,0

Inwiefern in den Versuchen von Lépine und Guérin das beigegebene Fett die Art der Schwefelausscheidung beeinflusst hat, soll weiter unten besprochen werden. Das Steigen der unterschwefligen Säure bei Brodnahrung konnte seinen Grund in vermehrten Gährungsprocessen im Darm, die in ihren Wirkungen bereits oben nachgewiesen sind, haben. Andererseits konnte aber auch an eine eigenartige Bindung des Schwefels im Molekül des pflanzlichen Eiweisses gedacht werden. Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurde die Schwefelausscheidung bei Kleberfütterung untersucht.

Der Kleber zu diesen Versuchen ist im Laboratorium aus Weizenmehl frisch und möglichst stärkefrei dargestellt worden. Um ihn etwas schmackhafter zu machen, wurde er mit einer kleinen Menge Fett ganz schwach angebraten und in dieser Form von den Hunden gern verzehrt.

Tabelle X. (Hunde: Kleber.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\beta$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta+\gamma$
A <sup>3)</sup>	21./III. 85	1275	0,2196	0,2081	0,1805	82,2	10,5	7,3	17,8
	Mittelzahlen aus Tabelle IX (Brod):					51,9	27,3	20,8	48,1
	"	"	"	I (Fleisch):		72,0	12,0	16,0	28,0

1) a. o. a. O.

2) a. o. a. O.

3) Der Hund erhielt am Versuchstage und am vorhergehenden Tage aus je 3750 gr Weizenmehl bereiteten Kleber.

Hund	Datum des Versuchs	Harn-menge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
C <sup>1)</sup>	3.—4./III.85	975	0,2284	0,2161	0,1953	85,5	10,8	3,7	14,5
	Mittelzahlen aus Tabelle IX (Brod):					61,3	15,7	23,0	38,7
	"	"	"	I (Fleisch):		67,4	9,5	23,1	32,6

Wenn man die Resultate der Kleberfütterung zunächst mit denen der Brodfütterung vergleicht, so ist es auffällig, dass der Kleber, welcher doch den im Brod enthaltenen Eiweisskörpern sehr ähnlich, aber hier, wie man wohl beachten muss, fast im rohen Zustande und stärkefrei ist, sich wesentlich anders als das Brod verhält, weit mehr Schwefelsäure und weniger unterschweflige Säure liefert. Eine Erklärung dieses Factums, die nicht ganz leicht sein dürfte, soll hier nicht unternommen werden.

Von grösserer Bedeutung ist dagegen der Vergleich von Kleber- und Fleischfütterung. Die bedeutende Steigerung der Schwefelsäure bei dem Kleberversuch lässt an eine verschiedene Bindung des Schwefels in den Eiweisskörpern dieser beiden Nahrungsmittel denken.

Der Fütterung mit reinem Kleber folgte nun, wie bei dem Fleisch, ein Versuch mit Zusatz von Stärkekleister, zu welchem Zwecke dem in oben angeführter Weise dargestellten und zubereiteten und dann fein zerschnittenen Kleber Stärkekleister zuge-mischt wurde.

Tabelle XI. (Hund: Kleber und Stärke.)

Hund	Datum des Versuchs	Harn-menge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>2)</sup>	9./V. 85	1240	0,2144	0,2135	0,1860	86,7	0,8	12,5	13,3
	Mittelzahlen d. Tab. VI (Fleisch u. Stärke):					73,7	24,4	1,9	26,3

1) Der Hund erhielt an beiden Versuchstagen aus je 2500 gr Weizenmehl bereiteten Kleber.

2) Am vorhergehenden und am Versuchstage erhielt der Hund Kleber aus 3750 gr Weizenmehl + 200 gequollene Stärke. Der Harn gab keine Indigoreaction.

Ganz gegen Erwarten zeigte sich die Schwefelausscheidung vollkommen verschieden von der bei Fütterung mit Fleisch und Stärke. Die unterschweflige Säure verschwand ganz, so dass hier, wie auch das Fehlen des Indigo zeigt, die Stärke keine vermehrte Darmgährung hervorgerufen zu haben scheint. Auch dieser Versuch spricht für ganz verschiedene Constitution der Eiweisskörper im Fleisch und im Kleber.

### III. Zusatz von Fett.

Der Hund erhielt neben seiner Fleischkost (ca. 2000 gr) eine Zugabe von gesalzenem Speck, der von Schwarte und Salzkruste befreit war.

Tabelle XII. (Hund: Fleisch mit Fett.)

Hund	Datum des Versuchs	Harn-menge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	9./X. 84	780	0,0519	0,0517	0,0407	78,4	0	21,6	21,6
A <sup>2)</sup>	17./X. 84	1500	0,1108	0,1108	0,0963	86,9	0	13,1	13,1
Mittelzahlen:						82,7	0	17,3	17,3
Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):						72,0	12,0	16,0	28,0

Die unterschweflige Säure verschwindet vollständig, während die Schwefelsäure wächst.

Die in Tab. II angeführten Zahlen der Fleischversuche an Menschen gehören eigentlich mit hierher, da das Fleisch mit reichlichem Zusatz von Fett genossen wurde. Auch bei ihnen trat keine oder wenig unterschweflige Säure auf.

Die Versuche mit Milchnahrung schliessen sich naturgemäss hier an, da auch dabei eine Fettbeigabe (allerdings nur c. 4%) vorhanden ist.

1) Vom 7.—9. Oct. täglich 400 gr Speck = 320 gr Fett. Im Laufe des dritten Tages trat Durchfall ein. Zu jeder Analyse 10 ccm Harn verwendet.

2) Am vorhergehenden und Versuchstage 250 gr Speck = 200 gr Fett.

Tabelle XIII. (Hund: Milch.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	7./VIII. 84	1050	0,0408	0,0407	0,0286	70,1	0	29,9	29,9
	Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):					72,0	12,0	16,0	28,0

Der Hund producirt, wie man sieht, die gleiche Menge Schwefelsäure wie bei Fleischnahrung. Dagegen ist die unterschweflige Säure verschwunden und der  $\gamma$ -Schwefel statt dessen natürlich gewachsen. An eine andere Bindung des Schwefels im Milcheiweiss ist wohl nicht zu denken, sondern man muss annehmen, dass die Fäulnisprocesse auf ein Minimum heruntergegen sind.

Tabelle XIV. (Menschen: Milch.)

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
H. <sup>2)</sup>	15./VII. 84	1800	0,0702	0,0704	0,0536	76,2	0	23,8	23,8
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					74,6	0	25,4	25,4
W. <sup>3)</sup>	12./XI. 84	1930	0,2088	0,2023	0,1734	83,0	6,2	10,8	17,0
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					83,9	3,3	12,8	16,1

Diese Ergebnisse stehen den bei Fleischnahrung gefundenen sehr nahe: unterschweflige Säure ist ganz oder fast verschwunden, Schwefelsäure gleichgeblieben. Die individuell verschiedenen Personen zeigen ganz entsprechende Resultate. Für Menschen scheint demnach das Milcheiweiss sich ebenfalls nicht verschieden vom Muskeleiweiss zu verhalten.

- 1) Der Hund erhielt vom 4.—7. August 1500 ccm Milch pro die.
- 2) Am vorhergehenden und am Versuchstage je 3000 ccm Milch getrunken.
- 3) Ebenso. Zur Analyse wurden jedesmal 50 ccm Harn verwendet.

## IV. Gemischte Kost.

Mit den Versuchsmenschen wurden je zwei Versuche mit gemischter Kost angestellt. Sie nährten sich an den betreffenden Tagen, wie sie es gewohnt waren. Natürlich sind auch Zwiebeln und Senf völlig vermieden.

Tabelle XV. (Menschen: gemischte Kost.)

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	a	b	c	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
H <sup>1)</sup>	12./VI. 84	970	0,0749	0,0716	0,0561	74,9	8,8	16,3	25,1
H	26./VI. 84	1100	0,1438	0,1377	0,1102	76,6	8,4	15,0	23,4
	Mittelzahlen:					75,7	8,6	15,7	24,3
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					74,6	0	25,4	25,4
W	6./VIII. 84	1500	0,0778	0,0748	0,0543	69,8	7,7	22,5	30,2
W	3./X. 84	1510	0,0632	0,0604	0,0482	76,3	8,9	14,8	23,7
	Mittelzahlen:					73,1	8,3	18,6	26,9
	Mittelzahlen aus Tabelle II (Fleisch):					83,9	3,3	12,8	16,1

Die Resultate zeigen im Verhältniss zu den bei Fleischkost gefundenen ein Anwachsen der unterschwefligen Säure, allerdings bei beiden Personen aus verschiedener Quelle stammend. Bei H. bleibt die Schwefelsäure der bei Fleischkost gefundenen gleich, die unterschweflige Säure bildet sich auf Kosten des  $\gamma$ -Schwefels. W. dagegen liefert auf Kosten der Schwefelsäure mehr unterschweflige Säure und  $\gamma$ -Schwefel. Man kann diese Versuche vergleichen mit dem Stärke- und Fleischversuch am Hunde, da auch hier durch die mitgenossenen Kohlenhydrate, Cellulose etc. eine erhöhte Darmgährung verursacht wird.

1) Je 10 ccm zur Analyse genommen.

## B. Zusatz fremder, theils schwefelhaltiger, theils schwefelfreier Substanzen.

Die Hunde haben in dieser Versuchsreihe ihre gewöhnliche Nahrung, Rinderpansen, erhalten. Die Versuche an Menschen sind bei gemischter Kost angestellt. Die fremden Substanzen wurden stets bei Beginn des Versuchstages mit der Nahrung eingegeben.

### I. Zusatz von Schwefel.

Tabelle XVI. (Menschen: Schwefel.)

Person	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
H. 1)	23./X. 84	1300	0,1965	0,1909	0,1688	85,9	5,6	8,5	14,1
H. 2)	11./XII. 84	1050	0,2337	0,2283	0,2053	87,8	4,6	7,6	12,2
			Mittelzahlen:			86,8	5,1	8,1	13,2
W. 3)	28./VII. 84	1890	0,2966	0,2963	0,2506	84,5	0	15,5	15,5
W. 4)	4./I. 85	1450	0,2609	0,2608	0,2336	89,5	0	10,5	10,5
			Mittelzahlen:			87,0	0	13,0	13,0

Von einer Beifügung der Zahlen aus den Versuchen mit gleicher Kost allein ist hier abgesehen worden, weil man durch ein Vergleichen der Procentzahlen begreiflicher Weise keinen Aufschluss darüber erhalten kann, in welcher Form der eingeführte Schwefel ausgeschieden wird. Man kann hier nur mit absoluten Zahlen zu rechnen versuchen. So wurde es also erforderlich, für alle Versuche mit Zusatz von Schwefel oder schwefelhaltigen Körpern eine Art von Tabellen zu berechnen, in denen die absoluten Mengen der im Lauf von 24 Stunden ausgeschiedenen Schwefelverbindungen

1) 5,0 Sulfur. praecip. Vormittags 9 Uhr; keine abführende Wirkung, Blähungen.

2) Dieselbe Dosis; etwas breiiger Stuhl, sonst wie oben.

3) Dieselbe Dosis; breiiger Stuhl, 50 ccm Harn zur Analyse.

4) Dieselbe Dosis; breiiger Stuhl, 30 ccm Harn zur Analyse.

nebeneinander gestellt sind. In diesen Vergleichstabellen sind ebenso wie in den Haupttabellen selbst, stets nur die dem Gesamtschwefel, dem Schwefel der Schwefelsäure ( $\alpha$ ), der unterschwefligen Säure ( $\beta$ ) und der unbekannten Schwefelverbindungen ( $\gamma$ ) entsprechenden (absoluten) Mengen von Baryumsulfat (in gr) angegeben. Besonders schwierig gestalten sich diese Berechnungen dadurch, dass weder Menschen noch Thiere sich im Schwefelgleichgewicht befanden, und auch die in der Nahrung am Versuchstage enthaltene Schwefelmenge nicht bestimmt wurde. In welcher Art diese Schwierigkeiten gehoben worden sind, wird sich später zeigen.

Hier seien zunächst die absoluten Zahlen zu Tabelle XVI angeführt.

## 1. H.

	Gesamt- schwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
Gemischte Kost	7,5	5,75	0,65	1,19	1,84
do. + Schwefel	12,5	10,8	0,64	1,01	1,65
	+5,0	+5,05	-0,01	-0,18	-0,19

## 2. W.

	Gesamt- schwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
Gemischte Kost	5,2	3,8	0,43	0,97	1,4
do. + Schwefel	11,9	10,4	0,0	1,5	1,5
	+6,7	+6,6	-0,43	+0,53	+0,1

Man wird wohl nicht fehlgehen in dem Schluss, dass bei den Menschen der resorbierte Schwefel (13—18% des eingeführten) vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Tabelle XVII. (Hund: Schwefel.)

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ $H_2SO_4$	$\beta$ $H_2S_2O_3$	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	16./X. 84	1250	0,2393	0,2088	0,1638	68,4	25,5	6,1	31,6
A <sup>2)</sup>	7./XI. 84	1050	0,2454	0,2059	0,1611	65,6	32,2	2,2	34,4
Mittelzahlen:						67,0	28,9	4,1	33,0

Die Vergleichung der absoluten Zahlen ergibt folgende Resultate:

	Gesamt- schwefel	$H_2SO_4$ $\alpha$	$H_2S_2O_3$ $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
Pansen	7,4	5,3	0,89	1,18	2,07
do. + Schwefel	13,9	9,3	4,03	0,56	4,59
	+6,5	+4,0	+3,14	-0,62	+2,52

Im Gegensatz zum Menschen hat der Hund nur 60% des resorbirten Schwefels (19% der eingeführten Menge) in Form von Schwefelsäure, 40% in Form von unterschwefliger Säure ausgeschieden.

Dieses Ergebniss stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von Regensburger<sup>3)</sup> überein, der beim Hunde nach Eingabe von 2,072 Schwefel 0,395 resorbirt fand (19%) und ungefähr 60% des resorbirten Schwefels als Schwefelsäure austreten sah.

Die vollkommene Oxydation des resorbirten Schwefels beim Menschen könnte man vielleicht durch den grösseren Fettgehalt der menschlichen Nahrung erklären.

## II. Zusatz von Schwefelnatrium.

Der Hund erhielt mit seinem gewöhnlichen Futter 1 gr Schwefelnatrium ( $Na_2S$ ). Der Harn gab keine Reaction auf

1) 5,0 Sulf. praec.; sehr dünner Stuhl.

2) 3,0 Sulf. praec.; dünner Stuhl.

3) Zeitschrift für Biologie, Bd. 12, S. 479, 1876.

Schwefelwasserstoff. Am folgenden Tage trat Unwohlsein des Thieres ein. Nun enthielt der Harn Gallenfarbstoffe und bedeutende Mengen von Indigo.

Tabelle XVIII.

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A	19./V. 85	1430	0,1718	0,1557	0,1215	70,7	18,7	11,6	29,3

Es folgen sogleich die absoluten Zahlen:

	Gesamtschwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
Pansen	7,4	5,3	0,89	1,18	2,1
do. + Na <sub>2</sub> S	12,3	8,7	2,3	1,28	3,6
	+4,9	+3,4	+1,41	+0,1	+1,5

Diese Zahlen haben zunächst keinen Werth, da 1 gr Schwefelnatrium, wenn es völlig resorbirt und im Harn ausgeschieden wird, nur 3 gr BaSO<sub>4</sub> liefern kann.

Das Plus in der Ausscheidung des Gesamtschwefels ist nun entweder auf ein Plus in der Nahrung des Versuchstages oder auf vermehrten Eiweisszerfall, vielleicht auch auf Beides zurückzuführen. Da aber bei Zerstörung des Nahrungseiweisses nahezu dieselbe procentische Menge von Schwefelsäure ausgeschieden wird, wie beim Zerfall des Körpereiwisses, so lässt sich jedenfalls für die Schwefelsäure mit Sicherheit ein Vergleich durchführen. Wenn man ferner der Einfachheit wegen annimmt, das Thier habe am Versuchstage (derselbe fällt in eine kältere Jahreszeit als die Versuchstage der normalen Fleischkost) nur mehr Nahrung aufgenommen und nicht mehr Körpereiwiss zerstört, so würde folgende Rechnung anzustellen sein:

Am Versuchstage	Gesammt- schwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
hätten ausgeschieden werden sollen	9,3	6,7	1,1	1,48	2,58
sind in der That aus- geschieden worden	12,3	8,7	2,3	1,28	3,58
Differenz	+3,0	+2,0	+1,2	-0,2	+1,0

Hiernach kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass  $\frac{2}{3}$  des im Schwefelnatrium enthaltenen Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt und mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Rest als unterschweflige Säure ausgeschieden worden ist.

### III. Zusatz von Sulfonsäuren.

#### a) Isaethionsäure.

Das hierbei zur Verwendung gelangende isaethionsaure Natrium wurde aus einer von Kahlbaum (Berlin) bezogenen 50%igen Lösung der Säure dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei beiden Versuchen sind ausser dünnen Darmentleerungen keine besonderen Erscheinungen zu beobachten gewesen.

Tabelle XIX.

Hund	Datum des Versuchs	Harn- menge	$\alpha$	$\beta$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	3./XII. 84	1600	0,2378	0,2041	0,1289	54,2	28,3	17,5	45,8
A <sup>2)</sup>	22./I. 85	1600	0,1843	0,1604	0,1050	56,9	25,9	17,2	43,1
Mittelzahlen:						55,6	27,1	17,3	44,4

Die absoluten Zahlen sollen nun bloss so zusammengestellt werden, wie es bei dem Schwefelnatrium-Versuch aus den dort angeführten Gründen geschehen ist. Hier werden die beiden Versuchstage vereinigt. Die an beiden Tagen eingeführten Dosen von Isaethionsäure, zusammen 5 gr, entsprechen 7,8 BaSO<sub>4</sub>.

1) 3,0 isaethionsaures Natrium.

2) 2,0                   "                   "

An den beiden Versuchstagen	Gesamtschwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
hätten ausgeschieden werden sollen	26,2	18,86	3,14	4,19	7,33
sind in der That ausgeschieden worden	34,0	18,9	9,21	5,89	15,1
Differenz	+7,8	0	+6,07	+1,70	+7,77

Hiernach ist entschieden Schwefelsäure nicht gebildet worden, die Isaethionsäure ist wahrscheinlich zum grösseren Theile (78%) als unterschweflige Säure zum kleineren Theile (22%) in unbekannter Form (Isaethionsäure?) ausgeschieden worden.

Salkowski<sup>1)</sup>, welcher das Verhalten der Isaethionsäure im Organismus bei Hunden und Kaninchen studirte, fand im Gegensatz hierzu, dass Isaethionsäure leicht Schwefelsäure bilde, auch nach subcutaner Einführung, und zwar mehr bei Pflanzenfressern als bei Fleischfressern. Unterschweflige Säure wurde bei Letzteren niemals, bei Pflanzenfressern nur bei Einführung in den Magen gebildet.

#### b) p-Phenolsulfonsäure.

Die Phenolsulfonsäure wurde dem Hunde als Natriumsalz (von Kahlbaum bezogen) in Gaben von 1,0 und 2,0 mit dem Futter gegeben. Irgend welche toxische Wirkung war dabei nicht zu bemerken.

Tabelle XX.

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\gamma + \beta$
A <sup>2)</sup>	7./XII. 84	1400	0,2377	0,2145	0,1533	64,5	19,2	16,3	35,5
A <sup>3)</sup>	7./I. 85	1640	0,2083	0,1944	0,1465	70,3	13,3	16,4	29,7
				Mittelzahlen:		67,4	16,3	16,3	32,6

1) Virchow's Archiv, Bd. 66, 1876.

2) 1,0 phenolsulfonsaures Natrium.

3) 2,0 " "

Die absoluten Zahlen berechnen sich für beide Tage, davon ausgehend, dass 3,0 Natriumsalz entsprechen 3,56 BaSO<sub>4</sub>, wie folgt:

An den beiden Versuchstagen	Gesamtschwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
hätten ausgeschieden werden sollen	30,04	21,6	3,6	4,8	8,4
sind in der That ausgeschieden worden	33,6	22,6	5,5	5,5	11,0
Differenz	+3,56	+1,0	+1,9	+0,7	+2,6

Von dem in der Phenolsulfonsäure eingeführten Schwefel erscheint demnach im Harn sicher 28% als Schwefelsäure, und wahrscheinlich 53% als unterschweflige Säure und 19% als  $\gamma$ -Schwefel (Phenolsulfonsäure?)

Auch hier liegen frühere Angaben vor. Spaltung der Phenolsulfonsäure im Organismus und vermehrte Ausscheidung von schwefelsaurem Salz wurde bereits von Sansom<sup>1)</sup> beobachtet. Die Versuche von Salkowski<sup>2)</sup> lassen sich zum Vergleich nicht mit heranziehen, weil in ihnen nur die präformierte Schwefelsäure bestimmt ist, da die Aetherschwefelsäuren noch nicht bekannt waren.

### c) Sulfanilsäure.

Der Hund erhielt bei beiden Versuchen mit dem Futter 2 gr Sulfanilsäure (von Kahlbaum). Toxische Wirkungen wurden nicht wahrgenommen.

Tabelle XXI.

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$\alpha$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>3)</sup>	8./II. 85	1740	0,1827	0,1640	0,1146	62,7	20,5	16,8	37,3
A <sup>3)</sup>	27./II. 85	1220	0,1941	0,1726	0,1232	63,5	22,2	14,3	36,5
Mittelzahlen:						63,1	21,4	15,6	36,9

1) Canst. Jahresber. 1869, I, S. 349.

2) Dies. Archiv, Bd. 4, S. 92. 1871.

3) 2,0 Sulfanilsäure.

Die absoluten Zahlen, ausgehend davon, dass 4 gr Sulfanilsäure 5,4 BaSO<sub>4</sub> liefern, sind folgende:

An den beiden Versuchstagen	Gesamtschwefel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$	unbek. Schwefel $\gamma$	$\beta + \gamma$
hätten ausgeschieden werden sollen	22,4	16,13	2,69	3,58	6,27
sind in der That ausgeschieden worden	27,8	17,54	5,94	4,34	10,28
Differenz	+5,4	+1,41	+3,25	+0,76	+4,01

Demnach wird der Schwefel der Sulfanilsäure annähernd in folgendem Verhältniss ausgeschieden: 26% als Schwefelsäure, und wahrscheinlich 60% als unterschweflige Säure, 14% als  $\gamma$ -Schwefel (Sulfanilsäure?) Die Verhältnisse sind also ganz ähnlich wie bei der Phenolsulfonsäure.

### C. Zusatz von Natriumbicarbonat.

Diese Versuche sind in der Art angestellt, dass der Hund am Morgen des vorhergehenden Tages 15,0 gr, am Versuchstage selbst 20,0 gr Natriumbicarbonat erhielt. Der Harn war bei allen Versuchen wenig gefärbt, brauste mit Säuren auf, und setzte Tripelphosphatkrystalle ab.

Tabelle XXII.

Hund	Datum des Versuchs	Harnmenge	$a$	$b$	$c$	Von 100 S sind in Form von			
						$\alpha$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\beta$ H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ unbek. S	$\beta + \gamma$
A <sup>1)</sup>	3./VIII. 84	860	0,1203	0,1153	0,0955	79,4	8,3	12,3	20,6
A	25./IX. 84	1220	0,1456	0,1378	0,1159	79,5	10,6	9,9	20,5
A	20./X. 84	980	0,1799	0,1717	0,1359	77,5	9,1	13,4	22,5
Mittelzahlen:						78,6	9,3	11,9	21,2
Mittelzahlen aus Tabelle I (Fleisch):						72,0	12,0	16,0	28,0

1) In 10 ccm Harn bestimmt.

Mit den Fleischversuchen verglichen, zeigen diese Resultate, dass eine Dosis von Natriumbicarbonat die Schwefelsäure auf das Deutlichste vermehrt auf Kosten von  $\beta$  und  $\gamma$ , und das sogar so gleichmässig, dass das Verhältniss  $\beta:\gamma$   $(9,3:11,9) = 44:56$ , wie es sich bei den Natriumbicarbonatversuchen ergibt, von dem bei normaler Fleischkost gefundenem Verhältniss  $12:16 = 43:57$  sich kaum unterscheidet.

Wenn wir zum Schluss die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung über die Bildung der unterschwefligen Säure zusammenfassen, so ist es zunächst unzweifelhaft, dass der  $\gamma$ -Schwefel als Muttersubstanz der unterschwefligen Säure anzusehen ist. Es gelang durch bestimmte Aenderungen der Ernährung, wie sie im ersten Theil dieser Arbeit besprochen sind, den  $\gamma$ -Schwefel in unterschweflige Säure fast ganz überzuführen, während die Quantität der Schwefelsäure davon nicht berührt wurde. Die wichtigsten der Zahlen mögen hier zusammengestellt werden:

	Nahrung	$\beta+\gamma$	$\beta$	$\gamma$
Hund A:	Hunger	28,7	0	28,7
	gekochtes Fleisch	25,3	6,3	19,0
	rohes Fleisch	28,0	12,0	16,0
	Fleisch + Stärke	26,3	24,4	1,9
Hund B:	Fleisch	32,6	9,5	23,1
	Fleisch + Stärke	29,1	15,9	13,2

Was den Ort und die Weise der Bildung der unterschwefligen Säure anlangt, so ist schon bei der Besprechung der Versuche verschiedentlich angedeutet, dass die Gährungsvorgänge im Darm wohl dabei mitwirken dürften.

Jedenfalls ist es sicher, dass der Darmkanal bei der Bildung der unterschwefligen Säure betheiligt ist, wie das Fehlen derselben im Hungerzustande gegenüber ihrem constanten Vorkommen bei Fleischnahrung beweist. Diese Anschauung ist für bestimmte Fälle schon angewendet worden; allerdings nur für fremde schwefel-

haltige Stoffe. So leitete Salkowski<sup>1)</sup> die Bildung der unterschweifigen Säure aus Taurin bei Kaninchen von den im Darm stattfindenden Reductionsprocessen ab, da bei subcutaner Einführung sich keine unterschweifige Säure im Harn zeigte. Ebenso bildete sich bei seinen Versuchen<sup>2)</sup> mit Isaethionsäure nur bei Einführung in den Magen unterschweifige Säure.

Auf Grund der hier mitgetheilten Versuche, in denen die Fäulniss oder Gährung im Darm gesteigert worden war, lässt sich der Satz aussprechen, dass die Bildung der unterschweifigen Säure nur durch die Wirkung niederer Organismen zu Stande kommt.

Die Erklärung der chemischen Vorgänge bietet keine grossen Schwierigkeiten. Wir wissen, dass bei der Fäulniss der Eiweisskörper Schwefelwasserstoff auftritt. Vielleicht spaltet er sich direct ab, wahrscheinlicher ist es aber, dass zunächst Wasserstoff frei wird und dieser erst auf gewisse Schwefelatome des Eiweissmoleküls (diejenigen, welche bei fehlender Fäulniss in den mit  $\gamma$ -Schwefel bezeichneten Verbindungen den Körper verlassen) einwirkt und Schwefelwasserstoff bildet.

Dafür spricht, dass man mit Leichtigkeit durch nascirenden Wasserstoff extra corpus Schwefelwasserstoff aus Eiweiss erhalten kann. Der Schwefelwasserstoff kann durch Einwirkung auf freies Alkali oder Alkalicarbonat Schwefelkali bilden, welches resorbirt und im Blute oder allgemeiner gesagt im Körper zu unterschweifligsaurem Salz oxydirt wird<sup>3)</sup>. Dasselbe kann, obwohl es, wie ein Versuch zeigt, schon durch Kohlensäure zerlegt wird, unzer setzt den Körper passiren und im Harn ausgeschieden werden.

---

1) Virchow's Archiv Bd. 58, S. 460. 1873.

2) " " Bd. 66, 1876.

3) Gegen diese Ansicht hat Salkowski (Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 10 S. 106, 1886) auf Grund einer kurzen Mittheilung meinerseits in den Sitzungsberichten der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock den Einwand erhoben, dass die Bildung der unterschweifigen Säure in den Darmkanal zu verlegen sei, weil nach seinen Beobachtungen aus Hundefaeces beim Destilliren mit Säuren Schwefel abgespalten wird. Wenn auch wirklich dieser Schwefel von unterschweifiger Säure stammt, so scheint mir das noch nicht gegen die oben aufgestellte Bildungstheorie zu sprechen, da kleine Mengen unterschweifligsauren Salzes aus dem Blut in den Darm abgegeben werden können.

Ein Theil wird aber wohl immer zerlegt und zu Schwefelsäure oxydirt werden; unter gewissen günstigen Umständen kann vielleicht die gesammte gebildete unterschweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt werden. So ist es wahrscheinlich, dass bei den Fütterungsversuchen mit Fleisch und Fett (Tab. XII) durch die gleichzeitige Verbrennung des Fettes die Oxydation der unterschwefligen Säure begünstigt wird. Die Versuche mit Milchnahrung (Tab. XIII und XIV) damit in eine Reihe zu bringen, scheint wenigstens durch die bei Menschen erhaltenen Resultate gefordert zu werden.

In Bezug auf eingegebenen Schwefel hielt es Regensburger<sup>1)</sup> für wahrscheinlich, dass derselbe „in Berührung mit sich zersetzenden, eiweissartigen Substanzen“ in Schwefelwasserstoff übergehe. Diese Ansicht lässt sich genauer so aussprechen, dass der nascirende Wasserstoff die Umwandlung bewirkt. Dass dies auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, lässt sich extra corpus sehr leicht zeigen; schon Cossa<sup>2)</sup> hat, wie ich nachträglich fand, diese Beobachtung gemacht.

Wie ein Theil der Eiweisskörper, so liefern auch die Sulfonsäuren unter Mithilfe der Gährung im Darm unterschweflige Säure. In welchen Mengen dies stattfindet, wird von der Stärke der Gährung abhängen, und die Abweichungen von den Resultaten Salkowski's erklären sich wohl meist durch verschiedene Ernährungsweise der Versuchsthiere.

Schliesslich ist es nöthig, die schon kurz angedeuteten individuellen Verschiedenheiten in der Schwefeloxydation bei vollkommen gleicher Nahrung zu berühren. Besonders merkwürdig ist in dieser Hinsicht der Hund B (Tab. I) durch die grosse Menge von unterschwefliger Säure im Harn bei relativ niedrigem Schwefelsäuregehalt. Auch bei den Menschen zeigen sich sonderbare Verschiedenheiten. Während H. und W. sich bei gemischter Kost und Brodnahrung nahezu gleich verhalten, producirt W. bei Milch und Fleisch weit mehr Schwefelsäure als H. und zeigt sich auch bei Schwefelzufuhr ganz verschieden. Es wäre voreilig, schon jetzt über die Gründe dieser Differenzen Vermuthungen zu äussern, bevor, wie es sehr wünschenswerth ist, an einer grösseren Anzahl Personen Versuche angestellt worden sind.

---

1) a. o. a. O.

2) Ber. d. d. ch. Ges., Bd. 1, S. 117. 1868.