

gefärbten Gummi's nur noch indifferente Extractivstoffe erhalten. *)

Um die erhaltenen Resultaten ochmals mit kurzen Worten zusammen zu fassen, so sind in der ersten Ausscheidung (bewirkt durch Wasser im Weingeistextracte der Rinde) neben Chlorophyll zwei sich sehr nahe stehende harzartige Substanzen enthalten; sodann findet sich eine Säure in Lösung, die allerdings derselben Gruppe, wie die Chinovsäure in der Hauptsache sich anschliesst, von dieser sich jedoch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und von dem Chinovin durch Spaltbarkeit in einen reducirenden Zucker und einen zweiten Körper unterscheidet; letzterer ist wohl eher zu den Farbstoff; liefernden Substanzen zu rechnen als weiter zu den Säuren; überhaupt ist auf das mehr oder weniger auftretende Färbungsvermögen fast sämtlicher dieser erwähnten Körper durch Alkalien aufmerksam zu machen; endlich findet sich neben einer grösseren Menge von Zucker und Extractivstoffen das basische stickstoffhaltige Eisenbeckin, als eigenthümlich charakterisirt durch seine leichte Zersetzbarkeit, wenn es in Lösung der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird; Natron- und Kalilauge bringen bei den Körpern der letzten Gruppe keine intensiven Färbungen mehr hervor; endlich treten noch Gummi und durch Alkohol fällbare Pectinkörper auf; eigenthümlich ist das Fehlen von Amylum. Die weitere Untersuchung dieser Stoffe bleibt vorbehalten.

Untersuchung eines Pferdedarmsteins.

Mitgetheilt von Dr. H. Ludwig.

Die folgende Analyse wurde von meinem früheren Assistenten Herrn Dr. C. Weinhold ausgeführt. Wegen der sorgfältigen quantitativen Ermittlung der Bestand-

*) Hierin durch Alkohol fällbare Pectinstoffe mit eingeschlossen.

theile hat sie Anspruch auf Mittheilung, obgleich die Literatur in diesem Gebiete nicht eben arm an qualitativ ausgeführten Analysen ist. Der Darmstein war von kugeligter Gestalt und hatte ohngefähr $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser. Die Oberfläche desselben hatte durch Krystallbildung ein ciselirtes Ansehn; im Innern zeigte sich das krystallinische Gefüge strahlig von einem, im Centrum befindlichen Steinchen ausgehend. Die Farbe war bräunlichgrau, die Härte etwas geringer, als die des Kalkspaths, dabei war er aber sehr zähe und schwer zu zerkleinern. Beim Reiben entwickelte er einen Geruch nach Ambra und Galle. Die qualitative Untersuchung hatte ergeben, dass er wesentlich aus H^4NO , MgO und PO^5 , vermengt mit viel organischer Substanz, bestehe. CaO , SO^3 etc. waren nicht vorhanden und Fe nur in Spuren.

Zur quantitativen Ausmittlung der Bestandtheile wurde zuerst in einer starken Glasröhre, welche an dem einen Ende zugeschmolzen war und in diesem hinteren Theile einige Stückchen Magnesit enthielt, eine Glühung einer Portion feinerzerriebenen Darmsteins, welcher sich in einem Platinschiffchen befand, vorgenommen, um die Menge der flüchtigen und nicht flüchtigen Bestandtheile zu bestimmen. Das vordere offene Ende war mit einem, mit verdünnter Salzsäure gefüllten Kugelapparat in Verbindung gesetzt, um zugleich das H^3N quantitativ bestimmen zu können.

Auf diese Weise waren in Arbeit genommen worden:

0,942 Grm. Darmstein. Dieser gab nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen 0,437 Grm. Rückstand; der Verlust betrug somit 0,505 Grm. oder 53,609% (Wasser, organ. Substanzen und Ammoniak). Die im Kugelapparat befindliche, bräunlich-violett gewordene Flüssigkeit enthielt einige schwarze Flöckchen und besass einen stark empyreumatischen Geruch. Nach dem Filtriren wurde zu derselben $PtCl^2$ zugefügt und im Wasserbade eingedampft. Hierbei trat zuerst eine Ausscheidung von orangerothern Kryställchen ein, später bildete sich aber auch ein dunkelbraunes Pulver (wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung der empyreumatischen Substanzen erzeugtes $PtCl$); dieses letztere wurde beim Behandeln des

Abdampfrückstandes mit Alkohol (behufs der Entfernung des überschüssig zugesetzten PtCl_2) als leicht suspendirbar mit beseitigt und die reinen Krystalle dann gewogen. Sie betrug 0,320 Grm.

Dies entspricht 0,024 Grm. H^3N oder 2,537 % H^3N im Darmsteine. Der obige Glührückstand (0,437 Grm. betragend) war zusammengebacken und von schwarzer Farbe. Er wurde zerrieben und mit HCl behandelt, wobei eine geringe Entwicklung von CO^2 eintrat. Nach dem Kochen hatte sich Alles, bis auf ein wenig schwärzlichen Rückstand, gelöst. Die filtrirte Lösung mit H^3N und 2NaO , HO , PO^5 versetzt, gab einen reichlichen Niederschlag, welcher nach dem Glühen als 2MgO , PO^5 gewogen 0,408 Grm. betrug. Dies entspricht 0,147 MgO oder 15,743 % MgO im Darmsteine. Das bei der Ammoniakbestimmung erhaltene Resultat war offenbar ein sehr ungenügendes, denn wenn auch, wie die Kohlensäure-Entwicklung andeutete, ein kleiner Theil der MgO wahrscheinlich nicht als H^4NO , 2MgO , PO^5 vorhanden sein mochte, so müssten doch immerhin mindestens 6 % H^3N (der MgO entsprechend) vorhanden sein. Die Schuld an der grossen Differenz mag wohl hauptsächlich die in der Flüssigkeit enthaltene empyreumatische Substanz getragen haben, überdies ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass das H^3N durch Amidverb. etc. theilweise substituirt sein könne.

In der Hoffnung auf günstigeren Erfolg wurde dann eine Wiederholung jener Operation, mit der Abänderung vorgenommen, dass vor und hinter dem feinzerriebenen Darmsteine eine Portion Natronkalk angebracht wurde, damit das H^3N möglichst als solches in den Kugelapparat übergehen könne. Gegen Ende des Glühens bekam leider die Glasröhre im hinteren Theile ein Loch, woran zwar offenbar die CO^2 des Magnesit's schuld war; es ist dadurch dem Resultate der Werth genommen.

Es waren diesmal 3,246 Grm. Darmstein gegläht worden und die im Kugelapparate befindliche violette Flüssigkeit ergab 1,810 Grm. H^4NCl , PtCl_2 -Niederschlag, der nach dem Glühen 0,804 Grm. Pt zurückliess.

Dies entspricht 0,138 Grm. H^3N im Niederschlage oder 4,251 $\frac{1}{2}$ H^3N im Darmsteine.

Um das HO im Darmsteine quantitativ bestimmen zu können, wurde eine andere Methode der Erhitzung vorgenommen: der Darmstein wurde grob gepulvert in eine gebogene Glasröhre gebracht, die mit dem einen Ende mit einem Chlorcalciumrohre, mit dem anderen aber mit einem HCl enthaltenden Kugelapparate in Verbindung gebracht war. Ein an den Kugelapparat angefügter Saugapparat erzeugte durch sämtliche Röhren einen beständigen Luftstrom, während die gebogene, den Darmstein enthaltende Röhre im Wasserbade erhitzt wurde und so musste sämtliches aus dem Darmsteine frei werdende Wasser seinen Weg nach dem Kugelapparate nehmen und dort das mitgenommene H^3N an die HCl abgeben. Auf diese Weise wurden nach einander 3 Bestimmungen vorgenommen, von denen die erste, mit 2,48 Grm. ausgeführt, 0,48 Grm. oder 19,39 % Verlust, die zweite, mit 1,83 Grm. ausgeführt, 0,26 Grm. oder 16,20% Verlust ergab. Da sonach die Hitze des Wasserbades eine unzureichende schien, so wurde beim 3. Versuch durch CaCl die Hitze des Bades auf 105°C. erhöht und diese Erhitzung 2 Stunden lang fortgesetzt. Es zeigten hierbei 2,035 Grm. einen Verlust von 0,760 Grm., also 37,34 % Verlust. Um hiervon das H^3N subtrahiren zu können, wurde der diesmal farblose Inhalt des Kugelapparats mit PtCl^2 versetzt. Es ergaben sich hierdurch 0,840 Grm. H^4NCl , PtCl^2 , entsprechend 0,063 Grm. H^3N oder in Procenten: 3,095 % H^3N . Dies von den 37,34 % Verlust abgezogen, ergab einen Wassergehalt von 34,251 %.

Zur Bestimmung der PO^5 wurde eine neue Quantität Darmstein zerrieben im Platintiegel geglüht, um die organischen Substanzen zu beseitigen.

Es wurden in Arbeit genommen: 2,77 Grm. Darmstein.

Dieser wog nach dem Glühen: 1,48 „ „

Der Glühverlust betrug somit 53,611 %.

Der Glührückstand war schwärzlich grau und gab mit verdünnter HCl gekocht eine blass gelbliche Lösung, unter

Hinterlassung eines schwarzen 0,030 Grm. betragenden Rückstandes.

Nach dem Glühen verlor dieser Rückstand nur 0,002 Grm. und hatte nun ein hellgraues Ansehen, war auch in concentrirten Säuren unlöslich, ritzte Glas und liess sich mit der Loupe leicht als Quarzsand erkennen. Es waren somit im Darmsteine 1,019 % Quarzsand anzunehmen.

Obige Auflösung wurde nun mit H^3N versetzt und der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde etc. nach dem Glühen gewogen. Er betrug 1,189 Grm.

Diese in HCl wieder gelöst und mit frisch gelöstem 2 KCy , FeCy vermischt, gab nur eine blaue Färbung der Flüssigkeit, sodass der Eisengehalt des Niederschlags nicht in Betracht zu ziehen war und man obige 1,189 Grm. als 2 MgO , PO^5 in Rechnung ziehen konnte.

Es waren somit im Darmsteine 42,924 % 2 MgO , PO^5 anzunehmen oder 27,457 % PO^5 , verbunden mit 15,467 % MgO . Wäre nun diese phosphorsaure Magnesia als H^4NO , 2 MgO , PO^5 vorhanden, so müsste sie mit 6,573 % H^3N verbunden sein. (Die Analyse ergab bis jetzt jedoch nur 4,251 % H^3N).

Da der Glührückstand beim Behandeln mit Säuren eine Entwicklung von CO^2 zeigte, so lag die Vermuthung nahe, dass in der Flüssigkeit noch MgO sein müsse, welche im Darmsteine an irgend eine organische Säure gebunden sein konnte. Es wurde zu dem Filtrate daher noch eine Lösung von 2 NaO , HO , PO^5 und etwas H^3N gefügt, worauf sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Absatz v. 2 MgO , H^4NO , PO^5 gebildet hatte, der nach dem Glühen als 2 MgO , PO^5 gewogen 0,072 Grm. betrug.

Diesem entsprechen 0,013 Grm. MgO oder 0,469 % MgO im Darmstein. Der Gehalt des Darmsteins an MgO betrug somit 15,936 %. Der ungeglühte Darmstein zeigte mit Säuren keine Kohlensäure-Entwicklung. Die organische Säure auszukundschaften, an welche die 0,469 % MgO gebunden sein könnte, war nicht gelungen. (Oxalsäure, an die zunächst zu denken war, war nicht vorhanden, wie ein essigsaurer Auszug des Darmsteins mit CaCl vermischt, bewies).

Die Menge der organischen Substanz im Darmsteine lässt sich aus den erhaltenen Resultaten, wie folgt, herausrechnen:

Der Glühverlust betrug ins Gesamt	53,611 %
hiervon ist als HO abzuziehen	34,251 „
und als berechnetes H ³ N	6,573 „

Durch den Glühverlust sind somit bestimmt 12,787 „ org.Subst.
hierzu ist noch die kohlige Substanz
zu rechnen, welche im Glührückstand
geblieben 0,007 „ betrug

Es macht die org. Subst. also 12,794 „ aus.

Nach den angeführten Analysen und Berechnungen ergibt sich die Zusammensetzung dieses Darmsteines wie folgt:

Zusammenstellung:

Organische Substanz	12,794 %.
Wasser	34,251 „
Magnesia	15,936 „
Phosphorsäure	27,457 „
(berechnetes) Ammoniak	6,573 „
Quarzsand	1,019 „
Summa	98,130 „

Oder:

Organische Substanz	12,794 %.
Wasser	30,823 „
Phosphors. Ammon-Magnesia	52,925 „ (H ⁴ NO, 2MgO, PO ⁵)
An org. Säure gebunden MgO	0,469 „
Quarzsand	1,019 „
Summa	98,130 „

Das Verhältniss der gefundenen Phosphorsäure zum gefundenen Wasser ist wie $\frac{27,457}{71} : \frac{34,251}{9} = 0,38 \text{ PO}^5 :$
3,8 HO oder wie $\text{PO}^5 : 10 \text{ HO}$; es entspricht sonach die in diesem Darmsteine enthaltene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia der Formel $\text{H}^4\text{NO}, 2\text{MgO}, \text{PO}^5 + 9\text{HO}$.

Taylor theilt die Darmconcretionen in neun verschiedene Arten ein:

Concretionen:

- 1) aus thierischen Haaren,
- 2) „ vegetabilischen Fasern,
- 3) „ Ellagsäure,
- 4) „ Lithofellinsäure,
- 5) „ phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia,
- 6) „ phosphorsaurer Magnesia,
- 7) „ phosphors. Kalk,
- 8) „ oxalsaurem Kalk,
- 9) „ Ambra.

(Siehe Archiv d. Pharm. 2. Reihe. 49. Bd. 1847. S. 72.).

Der vorliegende Darmstein gehört in die 5. Abtheilung dieser Concretionen. Freiherr von Bibra (siehe Archiv d. Pharm. 2. R. 38. Bd. 1844. S. 194.) hat Analysen mehrer Pferdedarmsteine mitgetheilt, deren Hauptbestandtheil ebenfalls phosphors. Ammoniak-Talkerde. H. Wackenroder und Dr. C. Otto (aus Rudolstadt) beschrieben (im Arch. d. Pharm. 1838. Bd. 12. S. 135.) 8 Steine aus dem Magen eines einzigen Pferdes, deren Gewicht 13 Pfund und 12 Loth und deren Substanz nach H. Wackenroder's Analyse hauptsächlich aus phosphors. Ammoniak-Talkerde bestand, nebst sehr unbedeutenden Mengen organischer Stoffe.
