

(Chemisches Laboratorium der Königl. thierärztl. Hochschule in Hannover.)

Ueber eine abnormale Schwefel-Ausscheidung bei einer Hündin.

Von

William J. Smith Jerome.

Seit Ronalds im Jahre 1846 in „The Philosophical Transactions“, Part 4, unter dem Titel „Remarks on the Extractive material of urine, and on the excretion of Sulphur and Phosphorus by the Kidneys in an unoxidized state“ einen Bericht über eine von ihm ausgeführte Arbeit veröffentlichte, ist der neutrale Schwefel des Harns der Gegenstand wiederholter Versuche gewesen, und zwar unter anderen von Baumann, Bischoff, Falck, Flavard, Goldmann, Gschleidlen, Heffter, Harnaek, Kast, Künkel, Lépine, Löbisch, Mester, Müller, Munk, Presch, Regensburger, Rudenko, Salkowsky, Schmiedeberg, Schöbein, Sertoli, Spiro, Strümpell, Stadthagen, Taniguti, Voit und Zulzer. Von diesen ist es festgestellt worden, dass die Bedingungen, welche das Verhältniss zwischen dem sauren und dem neutralen Schwefel beeinflussen, folgende sind: 1. Art des Thieres. 2. Individuelle Eigenthümlichkeit. 3. Art der Ernährung. 4. Verhältniss der Zeit in der der Harn gesammelt, und der, in welcher das Futter eingenommen wurde. 5. Hunger. 6. Gewisse Krankheiten: z. B. Leberkrankheit mit Gallen-Resorption, Blei-Vergiftung, Cystinuria und einige Arten Pneumonia. 7. Eingeben von gewissen chemischen Substanzen, z. B. Kalium-Acetat, Chloral-Hydrat, Amylen-Hydrat; und Ausscheidung von eingenommenen Schwefel und schwefelhaltigen Körpern. 8. Dauernde Clohroform-Narkose. Im folgenden Falle aber, bei welchem die Menge des neutralen Schwefels wochenlang abnormal hoch blieb, konnte der abnormale Zustand durch keinen von diesen Einflüssen mit Sicherheit erklärt werden.

Eine Hündin von 7000 gr Gewicht wurde am 10. März 1893

in einem Käfig eingesperrt, und mit Wasser und Hundekuchen gefüttert, die Menge betrug täglich vom 9. Juni bis zum 8. Juli 190 gr Kuchen und 500 gr Wasser, und nachher im Allgemeinen die gleiche Menge Wasser und 180 gr Kuchen. Vom 30. Mai bis 12. Juli, vom 8. August bis zum 20. September, und vom 24. October bis zum Ende des Versuches wurde das Thier täglich oder alle zwei Tage katheterisirt. Am 6. Juni war das Gewicht 7060 gr und am 24. October 6860 gr. Am 13. und wieder am 15. Juni wurde 1 gr Carbaminthioglycolsäures Kalium, und am 23. und abermals am 24. Juni 1 gr Aethylsulfid eingegeben. Obwohl die relative Menge des neutralen Schwefels, welche schon vor dem Eingeben des Aethylsulfids zu steigen angefangen hatte, hoch blieb, schien die Hündin bis zum 6. Juli ganz gesund und frass ihr Futter auf; an diesem Tage blieb ein wenig, und am folgenden Tage die Hälfte zurück. Die Vulva war jetzt geschwollen, und der Harn alkalisch wegen einer schwachen Cystitis, welche zweifellos durch das Katheterisiren verursacht war. Am 12. Juli wurde das Katheterisiren unterbrochen. Das Thier war munter; doch blieb der Appetit sehr schlecht bis zum 26. Juli, um dann besser zu werden, obwohl das ganze Futter doch nicht immer aufgefressen wurde. Am 7. August war aber das Gewicht 7160 gr. Am 12. August wurde, da das Schwellen der Genitalia aufgehört hatte, das Katheterisiren wieder aufgenommen, der Appetit blieb aber schwankend, der Harn alkalisch, und das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Schwefel abnormal. Am 21. und 22. August wurde Wasser ohne Kuchen gegeben. Von dann bis zum 30. wurde das ganze Futter aufgefressen, doch immer bei abnormalem Verhältnisse zwischen den beiden Formen von Schwefel; und da am 30. ein Theil des Futters wieder ungefressen blieb, wurden am 1. September 0,025 gr Calomel und 0,5 gr Rad. Jalapœ und am 2. zweimal dieselbe Dosis eingegeben. Das Resultat war eine mässige Abführung mit einem blutigen Ausflusse aus der Scheide, und dann kehrte der gesunde Appetit zurück. Die Cystitis dauerte fort, aber das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Schwefel hatte sich am 30. August von 1,5 neutral zu 1 saurem am 5. September bis zu 1 neutral zu 2,26 saurem verändert. Es wurde eine Spur von Eiweiss im Harn bemerkt, aber nicht mehr, als man der fortdauernden Cystitis zuschreiben durfte, und mit Ausnahme der Veränderungen, welche hiervon abhängig waren,

und des gestörten Verhältnisses zwischen den beiden Formen von Schwefel schien der Harn die ganze Zeit normal zu sein.

Folgende Tabelle zeigt das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Schwefel in den verschiedenen Perioden des Versuches.

Tabelle I.

Die Hündin wurde um 12,30 Nachm. katheterisirt und gleich nachher gefüttert.

Datum	Gesamtschwefel- ausscheidung in 24 Stunden			Verhältniss des neutralen zu dem sauren Schwefel
	in Form von ²⁾ Schwefelsäure	in Form von neutr. Schwefel		
	gr	gr	gr	
Normal-Periode				
Juni 9	0,1440	0,0950	0,0490	1 zu 1,93 = von SO ₃ 65,9% des Gesamtschwefels
" 10	0,1360	0,0920	0,0440	1 " 2,09 " 67,6 " "
" 11	1,1460	0,0970	0,0490	1 " 1,97 " 66,4 " "
" 12	0,1460	0,0970	0,0490	1 " 1,97 " 66,4 " "
Carbaminthioglycolsäures Kalium-Periode				
Juni 13	0,2040	0,1420	0,0620	1 zu 2,29 = von SO ₃ 69,6% des Gesamtschwefels
" 14	0,1800	0,1250	0,0550	1 " 2,27 " 69,4 " "
" 15	0,2260	0,1470	0,0790	1 " 1,86 " 65,0 " "
" 16	0,2160	0,1510	0,0650	1 " 2,32 " 69,9 " "
Carbaminthioglycolsäures Kalium-Nachperiode				
Juni 17	0,1640	0,1020	0,0620	1 zu 1,64 = von SO ₃ 62,1% des Gesamtschwefels
" 18	0,1600	0,1070	0,0530	1 " 2,01 " 66,8 " "
" 19	0,1600	0,1070	0,0530	1 " 2,01 " 66,8 " "
" 20	0,1420	0,0970	0,0450	1 " 2,15 " 68,3 " "
" 21	0,1760	0,1130	0,0630	1 " 1,79 " 64,2 " "
" 22	0,1840	0,1030	0,0810	1 " 1,27 " 55,9 " "
" 23	0,2180	0,1100	0,1080	1 " 1,01 " 50,4 " "
Aethylsulfid-Periode				
Juni 24	0,2300	0,1190	0,1110	1,07 zu 1 = von SO ₃ 51,7% des Gesamtschwefels
" 25	0,2120	0,1090	0,1030	1,05 " 1 " 51,4 " "
" 26	0,2120	0,1090	0,1030	1,05 " 1 " 51,4 " "
" 27	0,2140	0,1050	0,1090	1,03 " 1 " 49,0 " "

1) Harn von 2 Tagen zusammengekommen.

2) Sulfat plus Aetherschwefelsäure.

Datum	Gesamtschwefel- ausscheidung in 24 Stunden			Verhältniss des neutralen zu dem sauren Schwefel
	gr	in Form von ²⁾ Schwefelsäure gr	in Form von neutr. Schwefel gr	
1893				

Aethylsulfid-Nachperiode

Juni	28	0,2360	0,1190	0,1170	1	zu 1,01 = von SO ₃	50,4%	des Gesamtschwefels
"	29	0,2240	0,1130	0,1110	1	" 1,01	50,4	"
"	30	0,2300	0,1080	0,1220	1,12	" 1	46,9	"
Juli	1	0,2120	0,1080	0,1040	1	" 1,03	50,9	"
"	2	0,2280	0,1160	0,1120	1	" 1,03	50,8	"
"	3	0,2280	0,1160	0,1120	1	" 1,03	50,8	"
"	4	0,2360	0,1120	0,1240	1,10	" 1	47,4	"
"	5	0,2200	0,1090	0,1110	1,10	" 1	49,5	"

Periode, in welcher das Futter nicht aufgefressen

Juli	6	0,2100	0,1070	0,1030	1	zu 1,03 = von SO ₃	50,9%	des Gesamtschwefels
"	7	0,1620	0,0720	0,0900	1,25	" 1	44,4	"
"	8	0,1720	0,0790	0,0930	1,17	" 1	45,9	"
"	9	0,1500	0,0590	0,0910	1,54	" 1	32,6	"
"	10	0,2160	0,1030	0,1130	1,09	" 1	47,6	"
"	11	0,1880	0,0720	0,1160	1,61	" 1	38,1	"
"	12	0,1700	0,0770	0,0930	1,20	" 1	45,2	"

Vom 23. Juli bis zum 14. August inclusiv wurden die Bestimmungen aufgegeben

August	15	0,2160	0,0970	0,1190	1,22	zu 1 = von SO ₃	44,9%	des Gesamtschwefels
"	16	0,1300	0,0490	0,0810	1,65	" 1	37,6	"
"	17	0,1560	0,0640	0,0920	1,43	" 1	41,0	"
"	18	0,1560	0,0640	0,0920	1,43	" 1	41,0	"
"	19	0,1560	0,0650	0,0910	1,40	" 1	41,6	"
"	20	0,1360	0,0650	0,0710	1,09	" 1	47,7	"
"	21	0,1360	0,0650	0,0710	1,09	" 1	47,7	"
"	22	0,1280	0,0360	0,0920	2,55	" 1	28,1	"
"	23	0,1280	0,0360	0,0920	2,55	" 1	28,1	"
"	24	0,1620	0,0690	0,0930	1,74	" 1	42,5	"
"	25	0,1620	0,0690	0,0930	1,74	" 1	42,5	"
"	26	0,1660	0,0710	0,0950	1,33	" 1	42,7	"
"	27	0,1660	0,0710	0,0950	1,33	" 1	42,7	"
"	28	0,1640	0,0820	0,0820	1	" 1	50,0	"
"	29	0,1640	0,0820	0,0820	1	" 1	50,0	"
"	30	0,1900	0,0760	0,1140	1,50	" 1	40,0	"
"	31	0,1900	0,0760	0,1140	1,50	" 1	40,0	"

1) Harn von 2 Tagen zusammengenommen.

2) Sulfat plus Aetherschwefelsäure.

Datum	Gesamtschwefel- ausscheidung in 24 Stunden			Verhältniss des neutralen zu dem sauren Schwefel
	gr	in Form von ²⁾ Schwefelsäure gr	in Form von neutr. Schwefel gr	
1893				

Calomel und Jalapa-Periode

Sept.	1}	—	0,0510	—	—
"	2}	—	0,0510	—	—
"	3}	—	0,0520	—	—
"	4}	—	0,0520	—	—

Periode, in welcher das Futter aufgefressen

Sept.	5}	0,0980	0,0680	0,0300	1	zu 2,26 = von SO ₃	69,3%	des Gesamtschwefels
"	6}	0,0980	0,0680	0,0300	1	" 2,26	"	"
"	7}	0,1080	0,0750	0,0330	1	" 2,27	"	"
"	8}	0,1080	0,0750	0,0330	1	" 2,27	"	"
"	9}	0,0880	0,0660	0,0220	1	" 3,0	"	"
"	10}	0,0880	0,0660	0,0220	1	" 3,0	"	"
"	11}	0,0920	0,0600	0,0320	1	" 1,87	"	"
"	12}	0,0920	0,0600	0,0320	1	" 1,87	"	"
"	13}	0,0840	0,0590	0,0250	1	" 2,36	"	"
"	14}	0,0840	0,0590	0,0250	1	" 2,36	"	"
"	15}	0,0880	0,0670	0,0210	1	" 3,19	"	"
"	16}	0,0600	0,0420	0,0180	1	" 2,33	"	"
"	17}	0,0940	0,0680	0,0260	1	" 2,61	"	"

Während der normalen Periode wurde 66,5 % des Gesamtschwefels zu Schwefelsäure oxydirt, und dieses Verhältniss änderte sich nach Einnehmen von Carbinthioglycolsäurem Kalium nur bis 68,4 %; während der 4 nachfolgenden Tage wurde es 66,0 %, aber unmittelbar vor³⁾ der Verabreichung von Aethylsulfid sank es bis zu 50,4 %. Die relative Menge des sauren Schwefels blieb dann etwas länger als zwei Monate niedrig, stieg dann nach Einnehmen von Calomel und Jalapa bis über 70 %, und blieb nachher fortwährend hoch.

1) Harn von 2 Tagen zusammengekommen.

2) Sulfat plus Aetherschwefelsäure.

3) Es sei bemerkt, dass der Harn vom 23. Juni durch das Aethylsulfid nicht beeinflusst werden konnte, da es erst um 5,30 Nachm. eingegeben wurde, während das Thier schon um 12,30 Nachm. katheterisirt wurde.

Zuerst war es von Interesse zu entscheiden, ob das veränderte Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Schwefel durch eine Vermehrung des ersteren, oder durch eine Verminderung des letzteren verursacht wurde. In Tabelle 2 habe ich die bei dieser Hündin ausgeschiedenen Mengen von Schwefel und von Stickstoff zusammengestellt:

(Infolge der alkalischen Reaction, und der darauf folgenden Fällung von Ammonium-Magnesium-Phosphat, wurde der Harn von dessen Sediment decantirt, letzteres so weit als möglich in HCl gelöst, der übrige Harn und dann wieder HCl hinzugefügt, bis das ganze schwach sauer wurde. Der Stickstoff wurde durch die Arnold'sche ¹⁾ Modification von Kjeldahl's Methode bestimmt.)

Tabelle II.

Datum	Gesamtschwefel- Ausscheidung in 24 Stunden	Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden	Verhältniss zwischen dem Schwefel und dem Stickstoff
1893	gr	gr	
Normal-Periode			
Juni 9	0,1440	3,6050	1 zu 25,0
" 10	0,1360	3,4125	1 „ 25,2
" 11 } ²⁾	0,1460	3,4125	1 „ 23,3
" 12 }	0,1460	3,4125	1 „ 23,3
Carbaminthioglycolsäures Kalium-Periode			
Juni 13	0,2040	3,5785	1 zu 17,5
" 14	0,1800	3,3250	1 „ 18,4
" 15	0,2260	3,7800	1 „ 12,3
" 16	0,2160	3,6312	1 „ 16,8
Carbaminthioglycolsäures Kalium-Nachperiode			
Juni 17	0,1640	3,6400	1 zu 22,1
" 18 } ²⁾	0,1600	3,5525	1 „ 22,2
" 19 }	0,1600	3,5525	1 „ 22,2
" 20	0,1420	3,4212	1 „ 24,0
" 21	0,1760	3,6225	1 „ 20,5
" 22	0,1840	3,6400	1 „ 19,9
" 23	0,2180	3,3512	1 „ 15,4
Aethylsulfid-Periode			
Juni 24	0,2300	3,7537	1 zu 16,3
" 25 } ²⁾	0,2120	3,6662	1 „ 17,2
" 26 }	0,2120	3,6662	1 „ 17,2
" 27	0,2140	3,8237	1 „ 17,8

1) Dieses Archiv, Bd. 53. S. 482.

2) Harn von 2 Tagen zusammengekommen.

Datum 1893	Gesamtschwefel- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Verhältniss zwischen dem Schwefel und dem Stickstoff
---------------	--	--	--

Aethylsulfid-Nachperiode

Juni	28	0,2360	3,8325	1 zu 16,2
"	29	0,2240	3,6312	1 " 16,2
"	30	0,2300	3,3862	1 " 14,7
Juli	1	0,2120	3,6750	1 " 17,3
"	2	0,2280	3,6750	1 " 16,0
"	3	0,2280	3,6750	1 " 16,0
"	4	0,2360	3,8412	1 " 16,2
"	5	0,2200	3,6312	1 " 16,2

Periode, in welcher das Futter nicht aufgefressen

Juli	6	0,2100	3,5612	1 zu 16,9
"	7	0,1620	1,8025	1 " 11,1
"	8	0,1720	2,1000	1 " 12,2
"	9	0,1500	1,6975	1 " 11,3
"	10	0,2160	1,9512	1 " 9,0
"	11	0,1880	2,2925	1 " 12,1
"	12	0,1700	2,4850	1 " 14,6

Vom 13. Juli bis zum 14. August inclusiv wurden die Bestimmungen
aufgegeben

August	15	0,2160	3,2200	1 zu 14,9
"	16	0,1300	1,6275	1 " 12,5
"	17	0,1560	2,1437	1 " 13,7
"	18	0,1560	2,1437	1 " 13,7
"	19	0,1560	2,2750	1 " 14,5
"	20	0,1360	1,2468	1 " 9,1
"	21	0,1360	1,2468	1 " 9,1
"	22	0,1280	1,2687	1 " 9,9
"	23	0,1280	1,2687	1 " 9,9
"	24	0,1620	2,3975	1 " 14,7
"	25	0,1620	2,3975	1 " 14,7
"	26	0,1660	2,7825	1 " 16,7
"	27	0,1660	2,7825	1 " 16,7
"	28	0,1640	2,9750	1 " 18,1
"	29	0,1640	2,9750	1 " 18,1
"	30	0,1900	2,5025	1 " 13,1
"	31	0,1900	2,5025	1 " 13,1

Calomel- und Jalapa-Periode

Sept.	1	—	1,7325	—
"	2	—	1,7325	—
"	3	—	1,9687	—
"	4	—	1,9687	—

1) Harn von 2 Tagen zusammengekommen.

Datum 1893	Gesamtschwefel- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Verhältniss zwischen dem Schwefel und dem Stickstoff
Periode, in welcher das Futter aufgefressen			
Sept. 5	0,0980	2,7912	1 zu 28,4
„ 6	0,0980	2,7912	1 „ 28,4
„ 7	0,1080	2,6775	1 „ 24,7
„ 8	0,1080	2,6775	1 „ 24,7
„ 9	0,0880	2,2400	1 „ 25,4
„ 10 ¹⁾	0,0880	2,2400	1 „ 25,4
„ 11	0,0920	2,1000	1 „ 22,8
„ 12	0,0920	2,1000	1 „ 22,8
„ 13	0,0840	2,1525	1 „ 25,6
„ 14	0,0840	2,1525	1 „ 25,6
„ 15	0,0880	2,3800	1 „ 27,0
„ 16	0,0600	1,3825	1 „ 23,0
„ 17	0,0940	2,7912	1 „ 29,6

Aus Obigem geht klar hervor, dass das Verhältniss zwischen dem Gesamtschwefel und dem Gesamtstickstoff verändert wurde, und zwar in einer Weise, die zeigt, dass die Zunahme des Schwefels nicht nur relativ sondern absolut war. Also während der normalen Periode von 4 Tagen (vom 9. bis 12. Juni) ist das Verhältniss 1 Schwefel zu 24,2 Stickstoff gewesen, und während derselben Zahl von Tagen weniger als einen Monat später (2. bis 5. Juli) 1 Schwefel zu 16,1 Stickstoff. Die täglichen Stickstoffmengen während derselben Zeiträume waren 3,460 gr in der normalen, und 3,705 in der späteren Periode. Vom 6. bis 12. Juli, eine Periode, in welcher das Futter nicht immer aufgefressen wurde, wurde das Verhältniss noch mehr verändert, 1 Schwefel zu 12,4 Stickstoff, bei einer täglichen Stickstoffausscheidung von 2,269 gr. Bekanntlich ist der Schwefelgehalt der verschiedenen Eiweissstoffe verschieden. Im Eiweiss nach Krüger ²⁾ beträgt er 1,6—1,8 % und der Stickstoffgehalt 15,7 % = 1 Schwefel zu 9,23 Stickstoff, und im Fibrin 1,22 % Schwefel und 16,57 % Stickstoff = 1 Schwefel zu 13,59 Stickstoff.

Wenn wir jetzt Tabelle I übersehen, so finden wir, dass die Zunahme des Schwefels diese Substanz in der neutralen Form betrifft, und zwar so, dass dessen Menge manchmal mehr als zweimal die normale Höhe übertrifft.

1) Harn von 2 Tagen zusammengekommen.

2) Dieses Archiv, Bd. 43. S. 244.

Da also bei dieser Hündin die abnormale Schwefelausscheidung einer absoluten Vermehrung des neutralen Schwefels zuzuschreiben war, so war es wünschenswerth, sich über die Oxydirbarkeit des neutralen Schwefels zu erkundigen. Zu diesem Zwecke habe ich wie L é p i n e¹⁾ in seinen Untersuchungen bei Leberkranken eine Mischung von Kaliumchlorat und Salzsäure benutzt. Der Versuch, welcher so ausgeführt wurde, dass Schwefelverlust in der Form von Schwefeldioxyd unmöglich sei, ergab folgendes Resultat: 50 ccm Harn vom 12. Juli mit 50 gr Kaliumchlorat und dem nöthigen Ueberschusse von HCl 0,0674 gr Bariumsulfat = 0,0092 gr Schwefel lieferte, dieselbe Menge des unoxydirten Harns 0,0564 gr Bariumsulfat = 0,0077 gr Schwefel. Mit Salpeter oxydirt ergab dieselbe Menge Harn 0,1248 gr Bariumsulfat = 0,0170 gr Schwefel. Also der Schwefel in der Form von Schwefelsäure betrug vor der Oxydation mit Kaliumchlorat 45,29 % und nach derselben 54,11 % des Gesamtschwefels. Während der normalen Periode am Anfange des Versuches ist der Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure ohne Oxydation des Harnes, und innerhalb 4 Tagen, 66,5 %, und während der 4 Tage am Ende des Versuches 71,24 %. Der Ueberschuss des normalen Schwefels war also schwer oxydirbar.

50 ccm Harn, sp. gr 1010, von einer anderen Hündin von 3210 gr Gewicht, mit 100 gr Brod und 30 gr Ochsenfett täglich gefüttert, mit 40 gr Kaliumchlorat in ähnlicher Weise oxydirt, lieferte 0,0747 gr Bariumsulfat = 0,0102 gr Schwefel und ohne Oxydation 0,0643 gr Barium-Sulfat = 0,0088 gr Schwefel. Der Gesamtschwefel (durch Oxydation mit Salpeter bestimmt) betrug 0,0136 gr.

Der Schwefel in der Form von Schwefelsäure war also vor der Oxydation mit Kaliumchlorat und HCl 64,7 % des Gesamtschwefels und 75,0 % nachher; und die Schwefelsäure durch diese Oxydation nahm bei der ungesunden Hündin (mit 50 gr Kaliumchlorat) $\frac{1}{5}$ tel und bei der gesunden (mit 40 gr Kaliumchlorat) $\frac{1}{6}$ tel zu.

In Bezug auf die Ursache der abnormalen Schwefelausscheidung schien es mir, als zuerst das Schwellen der Genitalia auftrat, möglich, dass das Thier heiss geworden sei; doch wenn es mit einem Hunde zusammengebracht wurde, wollten sie sich nicht paaren.

1) Revue de Medecine 1881. Vol. 1. p. 27 et 911.

Da F. Müller¹⁾ bei dem hungernden Cetti, J. Munk¹⁾ bei der hungernden Katze, und Falck²⁾ bei dem hungernden Hunde eine ähnliche Aenderung der neutralen Schwefelmenge bemerkt haben, so liegt der Gedanke nahe, dass auch vielleicht bei dieser Hündin die Verminderung des eingenommenen Futters das normale Verhältniss des neutralen zu dem sauren Schwefel gestört hat. Diese Erklärung ist aber kaum anzunehmen, da die Hündin sich nicht nur satt frass, sondern auch trotz Verminderung ihres Appetits am Anfange der abnormalen Periode an Gewicht nicht abnahm. Doch habe ich, nachdem der Appetit wieder gut war, einen Versuch gemacht, um zu ermitteln, was für einen Einfluss eine Verminderung bis zur Hälfte des Futters haben würde (Tabelle III).

Selbstverständlich verursacht eine Verminderung des Futters bis zur Hälfte während dreier Tagen eine Abnahme des Gesamtschwefels und des Gesamtstickstoffs im Harn. Die Proportion aber des ersteren, welche zu Schwefelsäure oxydirt wurde, wurde nicht bedeutend verändert, betrug also 64,9 % gegen 72,8 % an den 3 vorhergehenden Tagen, während das Verhältniss zwischen dem Gesamtschwefel und dem Stickstoff noch weniger verändert wurde: also 1 Schwefel zu 25,7 Stickstoff gegen 1 Schwefel zu 26,5 Stickstoff.

Vor der Verabreichung des Aethylsulfids war der abnormale Zustand schon vorhanden, und nur am 22. Juni — sieben Tage nach dem Einnehmen der letzten Dosis von Carbaminthioglycolsaures Kalium — wurde die procentige Menge von Schwefelsäure deutlich verringert. Die Ausscheidung des Schwefels nach Einnehmen von Calomel und Jalapa ist aber sehr schnell normal geworden; und so ist es vielleicht möglich, dass die Proportion von neutralem Schwefel im Harn weniger constant ist als man geglaubt, und dass die Schwankungen unbemerkt bleiben wegen der langen Zeit, welche die Schwefelbestimmungen in Anspruch nehmen.

Vergleichen wir jetzt die Schwefelausscheidung während der Perioden vom 9. bis 12. Juni, 14. bis 17. September und 24. bis 27. October. Jeder von diesen Zeiträumen darf als ein normaler betrachtet werden, da das Versuchsthier in jedem gesund schien,

1) Berl. klin. Wochenschr. 1887, 24. S. 433.

2) Beiträge zur Physiologie etc. Stuttgart, 1875.

Tabelle III.

Die Hündin wurde um 12,30 Nachm. katherisirt und gleich nachher geöffnet.

Datum 1893	Harn-Menge in 24 Stunden cem	Spec. Gew. ¹⁾	Gesamt-Schwefel- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Schwefelausscheidung in Form von Schwefelsäure ²⁾ in 24 Stunden gr	Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Verhältnis zwischen dem Gesamt-Schwefel und dem Stickstoff	Futter gr
Sept. 15	288	1010	0,0880	0,0670 = 76,1 % ^o des Gesamtschwefels	2,3800	Schwefel zu 27,0 Stickstoff	180 Kuchen — 500 Wasser
" 16	137	1004	0,0600	0,0420 = 70,0	1,3825	" 23,0	" "
" 17	311	1009	0,0940	0,0680 = 72,3	2,7012	" 29,6	" "
Summa	736		0,3420	0,1770	6,5337		
Pro Tag i. Mittel	245		0,0806	0,0590 = 72,2	2,1845	" 26,5	
Sept. 18	234	1007	0,0700	0,0470 = 67,1	2,0300	" 29,0	90 Kuchen — 250 Wasser
" 19	170	1006	0,0700	0,0460 = 65,7	1,8725	" 26,7	" "
" 20	190	1005	0,0840	0,0520 = 61,9	1,8200	" 21,6	" "
Summa	594		0,2240	0,1450	5,7225		
Pro Tag i. Mittel	198		0,0746	0,0483 = 64,7	1,9075	" 25,5	

1) Spec. Gewicht des Harns mit destillirtem Wasser bis zu 500 cem verdünnt.

2) Sulfat plus Aetherschwefelsäure.

Uebersichts-Tabelle für

Datum		Harmenge in 24 Stunden cem	Spec. Gew. ²⁾ des Harns	Gesamtschwefel- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Schwefel-Ausscheidung in Form ³⁾ von Schwefelsäure in 24 Stunden gr
1893					
					Normal-
Juni 9		342	1010	0,1440	0,0950 = 65,9% des Gesamtschwefels
" 10		324	1010	0,1360	0,0920 = 67,6 " "
" 11	1)	688	1011	0,1460	0,0970 = 66,4 " "
" 12			1011	0,1460	0,0970 = 66,4 " "
					Carbaminthioglycolsäures
Juni 13	1 gr Carbaminthioglycol-Kal. 9,30 Vm.	390	1012	0,2040	0,1420 = 69,6% des Gesamtschwefels
" 14		274	1009	0,1800	0,1250 = 69,4 " "
" 15	"	273	1011	0,2260	0,1470 = 65,0 " "
" 16		322	1010	0,2160	0,1510 = 69,9 " "
					Carbaminthioglycolsäures
Juni 17		354	1010	0,1640	0,1020 = 62,1% des Gesamtschwefels
" 18	1)	722	1010	0,1600	0,1070 = 66,8 " "
" 19				0,1600	0,1070 = 66,8 " "
" 20		352	1010	0,1420	0,0970 = 68,3 " "
" 21		351	1010	0,1760	0,1130 = 64,2 " "
" 22		346	1010	0,1840	0,1030 = 55,9 " "
" 23	1 gr Aethylsulfid 5,30 p.m.	348	1010	0,2180	0,1100 = 50,4 " "
					Aethyl-Sulfid-
Juni 24	1 gr Aethylsulfid 5,30 p.m.	392	1011	0,2300	0,1190 = 51,7% des Gesamtschwefels
" 25	1)	714	1011	0,2120	0,1090 = 51,4 " "
" 26				0,2120	0,1090 = 51,4 " "
" 27		384	1011	0,2140	0,1050 = 49,0 " "
					Aethyl-Sulfid-
Juni 28		355	1010	0,2360	0,1190 = 50,4% des Gesamtschwefels
" 29		344	1011	0,2240	0,1130 = 50,4 " "
" 30		338	1012	0,2300	0,1080 = 46,9 " "
Juli 1		332	1011	0,2120	0,1080 = 50,9 " "
" 2	1)	667	1011	0,2280	0,1160 = 50,8 " "
" 3				0,2280	0,1160 = 50,8 " "
" 4		299	1011	0,2360	0,1120 = 47,4 " "
" 5		298	1011	0,2200	0,1090 = 49,5 " "
					Periode in welcher das ganze
Juli 6		291	1010	0,2100	0,1070 = 50,9% des Gesamtschwefels
" 7		88	1004	0,1620	0,0720 = 44,4 " "
" 8		108	1006	0,1720	0,0790 = 45,9 " "
" 9		79	1003	0,1500	0,0590 = 32,6 " "
" 10		264	1011	0,2160	0,1030 = 47,6 " "
" 11		148	1008	0,1880	0,0720 = 38,1 " "
" 12		198	1008	0,1700	0,0770 = 45,2 " "

1) Harn von 2 Tagen zusammengekommen. 2) Spec. Gewicht des Harns mit destillirtem Wasser bis zu 500 oder 1000 cem verdünnt. 3) Sulfat plus Aetherschweifelsäure.

die ganze Periode.

Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Verhältniss zwischen dem Gesamtschwefel und dem Stickstoff	Gewicht gr	Futter
Periode Juni 6 7060			
3,6050	1 Schwefel zu 25,0 Stickstoff		190 gr Kuchen, 500 gr Wasser. Aufgefressen
3,4125	1 " " 25,2 "		" " "
3,4125	1 " " 23,3 "		" " "
3,4125	1 " " 23,3 "		" " "
Kalium-Periode			
3,5785	1 Schwefel zu 17,5 Stickstoff		" "
3,3250	1 " " 18,4 "		" "
3,7800	1 " " 12,3 "		" "
3,6312	1 " " 16,8 "		" "
Kalium-Nachperiode			
3,6400	1 Schwefel zu 22,1 Stickstoff		" "
3,5525	1 " " 22,2 "		" "
3,5525	1 " " 22,2 "		" "
3,4212	1 " " 24,0 "	7350	" "
3,6225	1 " " 20,5 "		" "
3,6400	1 " " 19,7 "		" "
3,3512	1 " " 15,4 "		" "
Periode			
3,7537	1 Schwefel zu 16,3 Stickstoff		" "
3,6662	1 " " 17,2 "		" "
3,6662	1 " " 17,2 "		" "
3,8237	1 " " 17,8 "		" "
Nachperiode			
3,8325	1 Schwefel zu 16,2 Stickstoff		" "
3,6312	1 " " 16,2 "	7560	" "
3,9862	1 " " 14,7 "		" "
3,6750	1 " " 17,3 "		" "
3,6750	1 " " 16,0 "		" "
3,6750	1 " " 16,0 "		" "
3,8412	1 " " 16,2 "		" "
3,6312	1 " " 16,2 "		" "
Futter nicht aufgefressen			
3,5612	1 Schwefel zu 16,9 Stickstoff	7600	" Etwas blieb zurück
1,8025	1 " " 11,1 "		" Mindestens $\frac{1}{2}$ blieb zurück
2,1000	1 " " 12,2 "		180 gr Kuchen, 500 gr Wasser. Aufgefressen
1,6975	1 " " 11,3 "		" Ungefähr $\frac{1}{4}$ blieb zurück
1,9512	1 " " 9,0 "		" Aufgefressen
2,2925	1 " " 12,1 "		" Ungefähr $\frac{1}{5}$ blieb zurück
2,4850	1 " " 14,6 "		" —

Datum	Harmenge in 24 Stunden ccm	Spec. Gew. ²⁾ des Harns	Gesamtschwefel- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Schwefel-Ausscheidung in Form von Schwefelsäure in 24 Stunden gr
1893				
Vom 13. Juli bis zum 14. August inclusiv				
Aug. 15	301	—	0,2160	0,0970 = 44,9% des Gesamtschwefels
" 16	152	1005	0,1300	0,0490 = 37,6 " "
" 17 } ¹⁾	428	1006	0,1560	0,0640 = 41,0 " "
" 18 }			0,1560	0,0640 = 41,0 " "
" 19	243	1007	0,1560	0,0650 = 41,6 " "
" 20	235	1005	0,1360	0,0650 = 47,7 " "
" 21			0,1360	0,0650 = 47,7 " "
" 22	422	1004	0,1280	0,0360 = 28,1 " "
" 23			0,1280	0,0360 = 28,1 " "
" 24	610	1007	0,1620	0,0690 = 42,5 " "
" 25 } ¹⁾			0,1620	0,0690 = 42,5 " "
" 26 }	736	1009	0,1660	0,0710 = 42,7 " "
" 27			0,1660	0,0710 = 42,7 " "
" 28	699	1010	0,1640	0,0820 = 50,0 " "
" 29			0,1640	0,0820 = 50,0 " "
" 30	552	1008	0,1900	0,0760 = 40,0 " "
" 31			0,1900	0,0760 = 40,0 " "
Calomel- und				
Sept. 1 } ¹⁾	0,025 gr Calomel u. 0,5 gr	386	1006	— 0,0510
" 2 }	Rad. Jalapa. 2 mal dieselbe Dosis			— 0,0510
" 3 } ¹⁾		356	1006	— 0,0520
" 4 }				— 0,0520
Periode, in welcher				
Sept. 5		702	1009	0,0980 0,0680 = 69,3% des Gesamtschwefels
" 6				0,0980 0,0670 = 69,3 " "
" 7		770	1009	0,1080 0,0750 = 69,4 " "
" 8				0,1080 0,0750 = 69,4 " "
" 9 } ¹⁾		468	1008	0,0880 0,0660 = 75,0 " "
" 10 }				0,0880 0,0660 = 75,0 " "
" 11		462	1007	0,0920 0,0600 = 65,2 " "
" 12				0,0920 0,0600 = 65,2 " "
" 13		435	1007	0,0840 0,0590 = 70,1 " "
" 14				0,0840 0,0590 = 70,1 " "
" 15		288	1010	0,0880 0,0670 = 76,1 " "
" 16		138	1004	0,0600 0,0420 = 70,0 " "
" 17		311	1009	0,0900 0,0680 = 72,3 " "
Periode, in welcher				
Sept. 18		234	1007	0,0700 0,0470 = 67,1% des Gesamtschwefels
" 19		170	1006	0,0700 0,0460 = 65,7 " "
" 20		190	1005	0,0840 0,0520 = 61,9 " "
Normal-				
Oct. 24		402	1012	0,1660 0,1170 = 70,48% d. Gesamtschwefels
" 25		388	1012	0,1640 0,1220 = 74,39 " "
" 26		357	1011	0,1780 0,1230 = 69,10 " "
" 27		408	1012	0,1760 0,1250 = 71,02 " "

1) Harn von 2 Tagen zusammengezogen. 2) Spec. Gewicht des Harns mit destillirtem Wasser bis zu 500 oder 1000 ccm verdünnt. 3) Sulfat plus Aetherschwefelsäure.

Stickstoff- Ausscheidung in 24 Stunden gr	Verhältniss zwischen dem Gesamtschwefel und dem Stickstoff	Gewicht gr	Futter
wurden die Bestimmungen aufgegeben			
3,2200	1 Schwefel zu 14,9 Stickstoff	7110	180 gr Kuchen, 500 gr Wasser. Aufgefressen
1,6275	1 " " 12,5 "		" ¹ / ₂ blieb zurück
2,1437	1 " " 13,7 "		" Ungefähr ¹ / ₆ blieb zurück
2,1437	1 " " 13,7 "		" Fast aufgefressen
2,2750	1 " " 14,5 "		" Ungefähr ¹ / ₂ blieb zurück
1,2468	1 " " 9,1 "		" " "
1,2468	1 " " 9,1 "		" Aufgefressen
1,2687	1 " " 9,9 "		Kein Kuchen, 500 gr Wasser
1,2687	1 " " 9,9 "		" " "
2,3975	1 " " 14,7 "		90 gr Kuchen, 500 gr Wasser. Aufgefressen
2,3975	1 " " 11,7 "		180 gr Kuchen, " "
2,7825	1 " " 16,7 "		" " "
2,7825	1 " " 16,7 "		" " "
2,9750	1 " " 18,1 "		" " "
2,9750	1 " " 18,1 "		" " "
2,5025	1 " " 13,1 "		" " ¹ / ₂ blieb zurück
2,5025	1 " " 13,1 "	" " Aufgefressen	
Jalapa-Periode			
1,7325	—	6820	" " "
1,7325	—		90 gr Kuchen " "
1,9687	—		Kein Futter " "
1,9687	—		180 gr Kuchen, 500 gr Wasser "
das Futter aufgefressen			
2,7912	1 Schwefel zu 28,4 Stickstoff	6730	" " "
2,7912	1 " " 28,4 "		" " "
2,6775	1 " " 24,7 "		" " "
2,6775	1 " " 24,7 "		" " "
2,2400	1 " " 25,4 "		" " "
2,2400	1 " " 25,4 "		" " "
2,1000	1 " " 22,8 "		" " "
2,1000	1 " " 22,8 "		" " "
2,1525	1 " " 25,6 "		" " "
2,1525	1 " " 25,6 "		" " "
2,3800	1 " " 27,0 "		" " "
1,3825	1 " " 23,0 "		" " "
2,7912	1 " " 29,6 "		" " "
das Futter vermindert			
2,0300	1 Schwefel zu 29,0 Stickstoff	6860	90 gr Kuchen, 250 gr Wasser "
1,8725	1 " " 26,7 "		" " "
1,8200	1 " " 21,6 "		" " "
Periode			
3,4265	1 Schwefel zu 20,6 Stickstoff	6860	180 gr Kuchen, 500 gr Wasser "
3,7625	1 " " 22,9 "		" " "
3,7975	1 " " 21,3 "		" " "
3,8937	1 " " 22,1 "		" " "

gleich gefüttert wurde (nur dass die Menge Kuchen bis 7. August täglich 190 gr und nachher 180 gr betrug), das ganze Futter zu sich nahm, und nicht unter dem Einfluss irgend einer der während des Versuches eingegebenen Substanzen gewesen sein konnte. Während der 3 Perioden war das Gewicht 7060 gr, 6730 gr und 6860 gr. Obwohl die tägliche Stickstoffausscheidung, welche während der ersten Periode 3,4606 gr betrug, während der zweiten zu 2,1765 gr herabsank, hatte sich das Verhältniss zwischen dem Stickstoff und dem Schwefel doch kaum geändert, indem es im ersteren 1 Schwefel zu 26,7 Stickstoff, und im letzteren 1 Schwefel zu 26,3 Stickstoff war. Während der dritten Periode aber, wo die Stickstoffausscheidung grösser war, als während der ersten, war das Verhältniss 1 Schwefel zu 22,2 Stickstoff geworden. Diese Thatsachen sind nicht ohne Interesse, wenn man fragt: Darf man die Ausscheidung von Schwefel, wie die von Stickstoff, als Maassstab für die Eiweisszersetzung im Organismus annehmen?

Herrn Professor Arnold bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet.

Anmerkung. Ob man die 4 Tage vor dem Eingeben des Aethylsulfids mit den 4 unmittelbar folgenden Tagen, oder mit den 12 Tagen zwischen der Verabreichung dieser Substanz und der Zeit, wo das Thier das ganze Futter nicht auffressen wollte vergleicht, so scheint es, dass kein Theil des Schwefels des Aethylsulfids zu Schwefelsäure oxydirt wurde. Doch da diese Substanz während einer abnormalen Periode eingenommen wurde, d. h. während einer Periode in welcher, durch irgend eine unerklärte Ursache ein Ueberschuss von neutralem Schwefel im Harn entstand, so werde ich diesen Versuch nochmals wiederholen.

Nachtrag.

Die Genauigkeit der bei der Oxydation des neutralen Schwefels angewandten Methode ist durch folgenden Control-Versuch festgestellt worden. Zwei Portionen (A) und (B) desselben Harns, eine jede von 50 ccm, wurden jede in einer Erlenmeyer'schen Kolbe mit 40 gr Kaliumchlorat versetzt. Die Kolben wurden stundenlang auf dem Wasserbade erwärmt, und in jede während

des Erwärmens 100 ccm starke Salzsäure nach und nach eingegossen. Die Flüssigkeit wurde dann in zwei Porcellan-Schalen bis zur Trockenheit eingedampft. Nach Zufügung von 100 ccm HCl und Eindampfen, 3 mal wiederholt, wurde die trockene Substanz in Wasser mit Hilfe von etwas HCl gelöst. Beide Lösungen wurden dann filtrirt und das Filtrat und Waschwasser in jedem Falle mit einem Ueberschusse von BaCl_2 -Lösung versetzt. Um die begleitenden Salze zu entfernen wurde das BaSO_4 nach der von Fresenius¹⁾ empfohlenen Methode behandelt. Es betrug (A) 0,0799 gr und (B) 0,0797 gr.

(Aus dem physiologischen Institut zu Königsberg i. Pr.)

Schlussbemerkung in Sachen der Residualluft.

Von

L. Hermann.

Sehr gern würde ich Schenck in der von ihm herbeigeführten Controverse²⁾ das letzte Wort gelassen haben, wenn es sich nicht um principiell wichtige Dinge von allgemeinerem Interesse handelte. Da der Streit ein rein sachlicher ist³⁾, so muss er nach allen Richtungen erledigt werden, obwohl der Leser bereits ermüdet sein könnte.

Schenck hält nach wie vor das von ihm angewandte Verfahren für zuverlässig. Bei einer Fehlerbreite von über 23⁰/₀, und

1) Quantitative Analyse Bd. 1. S. 391.

2) Vgl. dies Archiv, Bd. 55. S. 191; 57. 387; 58. 233; 59. 165, 554.

3) Ich bedaure, dass Schenck mit den Worten, seine Kritik meiner Methode könne nichts Verletzendes für mich gehabt haben, das persönliche Gebiet etwas gestreift hat. Nicht „Verletztheit“, sondern einzig das Interesse, den richtigen Werth der Residualluft festzustellen, hat meine Gegenkritiken veranlasst.