

dauernde Wirkung dieser ein entscheidender Beweis für dieselben. Wäre ihre Wirkung die Folge einer Oxydation des dünnen Zink- und Kupferüberzugs, wie bald würde sie ein Ende nehmen. Wenn nun aber eine Voltaische Säule zugleich eine trockne ist, so muss die Flüssigkeit die Rolle des Papiers übernehmen. Diess hat nichts Widersprechendes, da das Papier als Leiter wirkt, welche Function die Flüssigkeit noch in einem höhern Grad übernehmen kann.

Der Unterschied in der Wirkung einer geschlossenen und nicht geschlossenen Säule dürfte vielleicht auf folgende Weise aufgefasst werden. Nach einem Versuch von Faraday ist die Richtung des elektrischen Stroms, der durch chemische Einwirkung entsteht, die entgegengesetzte von der, welche durch Berührung erzeugt wird. Beide werden, da sie in entgegengesetzter Richtung wirken, in der ungeschlossenen Säule sich im Gleichgewicht halten. Die Elektrizität der Platten wird die der Flüssigkeiten abstossen und hierdurch die chemische Einwirkung hemmen, so wie nun aber durch die Schliessung der Säule diese abgeleitet wird, wird das Gleichgewicht aufgehoben und die Flüssigkeiten werden jetzt das Metall der Platten mit neuer Kraft angreifen können. Auf einem solchen Spiel der Kräfte, dessen Detail noch näher durch Versuche auszumitteln wäre, scheint die Wirkung der Voltaischen Säule zu beruhen.

Seit der Abfassung dieser Abhandlung sind neue Versuche zu Gunsten der Contacttheorie angestellt worden, welche in einem neuen Aufsatz über den gegenwärtigen Standpunct der Elektrochemie abgehandelt werden sollen.

LXXXVI.

Fortgesetzte Versuche über die Bildung des Harnstoffes im thierischen Körper.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

(Vergleiche dieses Journal, Band XI. p. 449.)

Aus meinen früheren Untersuchungen „über das Vorkommen des Harnstoffes im thierischen Körper, ausserhalb des Harnes,“ ging hervor, dass es bis jetzt keinen directen Beweis für

die Präexistenz des Harnstoffes im gesunden Blute gäbe. Die Bemühungen, denselben daraus darzustellen, waren fruchtlos, und ich suchte durch eine einfache Rechnung zu zeigen, dass es unmöglich wäre, ihn in der Menge aufzufinden, welche wir in dem Blute annehmen dürften. Nach der Voraussetzung, dass der Mensch z. B. zwanzig Pfund Blut besäße, müssten in demselben fast zwei Loth Harnstoff enthalten sein, um nachgewiesen werden zu können, da $\frac{1}{400}$ Harnstoff, welcher dem Blute absichtlich zugesetzt wird, nur mit der grössten Schwierigkeit wieder aufgefunden werden kann. Dennoch glaubte ich mit Recht annehmen zu dürfen, die Bildung des Harnstoffes finde nicht in dem uropoetischen Systeme statt, sondern schon in dem Blute selbst. Diese Ansicht hat nicht den allgemeinen Beifall erhalten, sie hat einen Widerspruch erfahren, welcher mich veranlasste, von Neuem meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zuzuwenden. Wie schwierig auch im Anfange es erschien, einen neuen Weg einzuschlagen, welcher mit grösserer Sicherheit dem Ziele zuführte, als die bisher betretenen, so war ich doch so glücklich, einen solchen aufzufinden.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Harnstoff die Eigenschaft besitzt, dem Kochsalze eine andere Krystallform zu ertheilen als dasselbe gewöhnlich besitzt. Man weiss, dass die Hexaëderform, in welcher die Chlornatriumkrystalle anzuschleifen pflegen, dadurch in ein Octaëder verwandelt wird. Umgekehrt ist es bei dem Chlorammonium. Das Octaëder, die gewöhnliche Krystallform des Salmiaks, geht in das Hexaëder über. In den Lehrbüchern der Chemie findet man meist die Bemerkung hinzugefügt, Alkohol ziehe den Harnstoff aus der Verbindung nicht aus. Vor einiger Zeit theilte mir mein Freund, der Herausgeber dieses Journals, eine Erfahrung des H. Peligot mit, welcher bemerkt hatte, dass eine ungemein geringe Quantität von Harnstoff hinreiche, um eine grosse Menge Kochsalz der Form nach umzuwandeln. Ich wiederholte diese Versuche und fand sie vollkommen bestätigt; $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ Grm. Harnstoff in 100 bis 130 Grm. Wasser gelöst, vermochte noch dem Kochsalz eine andere Form zu ertheilen. Es ist natürlich, dass man aus diesen Krystallen mittelst Alkohols keinen Harnstoff ausziehen kann. Man hat eine Zeit lang das auf diese Weise modificirte Salz für eine chemische Verbindung desselben mit Harnstoff gehalten.

492 Marchand, Versuche üb. d. Bild. d. Harnstoffes.

Diess ist nicht der Fall. Findet man wirklich Harnstoff darin, so ist er nur eine zufällige Beimischung. Wie man die Neigung des Kochsalzes, bei Gegenwart von Harnstoff eine andere als die gewöhnliche Form anzunehmen, zu erklären habe, davon kann ich in diesem Augenblicke keine Rechenschaft geben. Ich glaube indess, diese Thatsache reicht hin, sowohl das Chlor-natrium als auch das Chlorammonium den dimorphen Substanzen beizählen zu müssen. — Diese umwandelnde Kraft des Harnstoffes, um mich so auszudrücken, welche in der That so höchst merkwürdig ist, wirkt, wie wir gesehen haben, in solch geringer Menge, dass es möglich wird, diese Eigenschaft als Reagens auf den Harnstoff anzuwenden.

Wir besitzen in der organischen Chemie und namentlich in der Zoochemie so wenig sichere Reactionen, dass wir uns glücklich schätzen müssen, wenn es uns gelingt, dergleichen aufzufinden. Während in der Mineralchemie eine Operation von wenig Augenblicken hinreicht, um die Gegenwart oder die Reinheit eines Körpers nachzuweisen und zu prüfen, sind wir oft in der organischen Chemie auf langwierige Procedures angewiesen. Die organische Analyse, eine zwar leicht auszuführende, jedoch oft unsichere und stets einige Stunden raubende Operation muss nicht selten geradezu als einfache Reaction angewendet werden. Dürfen wir uns daher wundern, wenn man, namentlich in der physiologischen Chemie, bis jetzt die Präcision vermisst, mit welcher man die Chemiker in anderen Zweigen ihrer Wissenschaft arbeiten zu sehen gewohnt ist?

Ich glaubte die erwähnte Eigenschaft des Harnstoffes anwenden zu können, um seine Gegenwart im gesunden Blute nachzuweisen. Ich coagulirte 20 Pfund Serum aus dem Venenblut einiger Kühe, mittelst hinzugesetzten Alkohols. Diese Art, das Eiweiss abzuschcheiden, ist viel vorzüglicher als die Coagulation durch Wärme. Durch diese gerinnt dasselbe zu festen, dicken Klumpen, welche, wie ich an einem anderen Orte gezeigt habe *), den Harnstoff sehr fest und hartnäckig einhüllen, so dass er vollkommen verborgen bleibt; der Alkohol hingegen, namentlich wenn er nach und nach hinzugesetzt wird, scheidet

*) S. dieses Journal, Bd. 11. S. 452.

das Eiweiss in leichten Flocken ab, welche leicht ausgewaschen und ausgepresst werden können.

Als das Eiweiss vollständig ausgefällt und sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen und ausgepresst war, wurden die vermischten Flüssigkeiten im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, abgedampft und mit kochendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser wurde abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einer Kochsalzlösung vermischt und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit waren in der That daraus Krystalle von Chlornatrium in octaëdrischer Form angeschossen. Ich glaube kaum, dass es voreilig möchte geschlossen sein, dass es Harnstoff gewesen wäre, welcher diese Formveränderung hervorgerufen hat, da wir, wenigstens bis jetzt, keine Substanz kennen, mit der der Harnstoff diese merkwürdige Eigenschaft theilt.

Die Versuche der Nierenexstirpation haben gleich darnach, als sie angestellt worden waren, einen grossen Theil der Chemiker und Physiologen der Hypothese zugewendet, der Harnstoff werde in den Nieren nur ausgeschieden, nicht gebildet. Dagegen haben sich, wie gesagt, viele Stimmen erhoben, und es sind in der That Auctoritäten der ersten Classe, welche unserer Meinung gegenüber stehen. Es würde mir Vergnügen machen, wenn meine so eben beschriebenen Versuche vielleicht dazu beitragen könnten, einen Streit zu beendigen, welcher noch in der neuesten Zeit eine Discussion hervorgerufen hat, die von der einen Seite in einer Sprache geführt wurde, welche man in den Verhandlungen über wissenschaftliche Gegenstände nur mit Bedauern anwenden sieht.

Ich führte in meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand an *), dass es mir öfter nicht gelungen sei, Harnstoff aus Flüssigkeiten auszuschcheiden, in denen ich ihn zu vermuthen Ursache hatte, und zwar aus dem Grunde, weil die ungemein grosse Menge von Eiweiss, welche zugleich in dieser Flüssigkeit auftrat, ihn so vollkommen einhüllte, dass es keine Möglichkeit war, ihn darzustellen. Ich hatte vor kurzem Gelegenheit, eine Flüssigkeit aus einer Hydrocele zu untersuchen, welche gegen 12% Eiweiss enthielt und völlig fadenziehend

*) A. a. O. S. 452.

494 Marchand, Versuche üb. d. Bild. d. Harnstoffes.

und klebrig war. Durch Alkohol wurde sie coagulirt, und wirklich gelang es mir, Harnstoff daraus darzustellen, und zwar nicht nur indem ich die Formveränderung des Kochsalzes dadurch bewirkte, sondern indem ich ihn wirklich als salpetersaure Verbindung daraus abschied.

Noch einen anderen *Punct* meiner früheren Untersuchung fühlte ich mich veranlasst, von Neuem aufzunehmen, und zwar die Frage, ob der Harnstoff aus unbrauchbaren Nahrungsstoffen, oder aus schon gebildeter Thiersubstanz entstehe. Ich sprach früher die Meinung aus, das Letztere finde statt, und führte zur Bestätigung Lassaigue's Erfahrung an, nach welcher ein Verrückter, der achtzehn Tage gefastet hatte, Harn liess, in welchem Harnstoff vorhanden war. Zugleich erwähnte ich meine eigene Erfahrung, dass der Harn nach der Mahlzeit nicht mehr Harnstoff enthielt als des Morgens frühe, kurz nach dem Aufstehen. Diese beiden Erfahrungen stehen indessen einzeln da, und es schien nöthig, sie zu vervielfältigen.

Ich wandte dazu ein Verfahren an, welches Ioh. Müller in seiner trefflichen Physiologie *) vorschlägt, nämlich Thiere hungern zu lassen, ihnen darauf die Nieren zu exstirpiren und Harnstoff im Blute aufzusuchen.

Ich glaubte, der Erfolg des Experimentes würde in nichts geändert werden, wenn das Thier nicht ganz nahrungslos bliebe, sondern vielmehr mit vollkommen stickstofffreier Substanz gefüttert würde. Man erinnert sich zwar aus Magendie's Versuchen, dass Thiere nicht länger leben, wenn sie völlig stickstofflose Nahrung, als wenn sie gar keine erhalten, indessen glaubte ich doch, sie würden bei dieser Nahrung nach der Operation länger ausdauern als ohne alle Nahrung. In der That entsprach der Erfolg des Versuches vollkommen meinen Erwartungen.

Es wurde ein grosser, gesunder, starker Schäferhund zu dem Versuche gewählt, welcher früher wohl etwas schlecht mochte ernährt worden sein. Dieser Hund erhielt Milch zur Nahrung; nach den ersten fünf Tagen enthielt sein Harn 2,6% Harnstoff, und nach abermals fünf Tagen 3%, eine Menge, welche sich, nach zwei Versuchen, nicht wesentlich mehr ver-

*) Bd. 1. S. 586. Aufl. 3.

änderte. Jetzt wurde das Thier mit reinem destillirtem Wasser, und völlig reinem, schön krystallisirtem, gestossenem Candiszucker ernährt. Durch sehr genaue Versuche hatte ich mich von der vollkommenen Reinheit dieses Zuckers überzeugt, und namentlich von der völligen Abwesenheit einer stickstoffhaltigen Substanz, indem ich denselben zu drei verschiedenen Malen in dem Dumas'schen Stickstoffapparat *) verbrannte. In vier Analysen, denen ich diesen Zucker unterwarf, erhielt ich:

	I.	II.	III.	IV.
C	42,62	42,70	42,59	42,80.
H	6,61	6,52	6,65	6,43.

Ich konnte daher wohl den Zucker als vollkommen rein ansehen. Er hinterliess zwar eine ungemein geringe Menge einer kalkhaltigen Asche; diese glaubte ich indessen übersehen zu dürfen.

Das Thier verzehrte täglich gegen 10 Unzen Zucker und befand sich anfangs bei dieser Nahrung ganz wohl. Nach 6 Tagen enthielt der Harn 2,8% Harnstoff. Wiederum nach 5 Tagen 2,4%. Jetzt begann das Thier ziemlich schwach und mager zu werden; nach abermals fünf Tagen enthielt der Harn nur noch 1,8% Harnstoff, eine Menge, welche sich in der nächsten Zeit nicht mehr veränderte. Wenn das Thier auch sehr matt geworden war, so zeigten sich doch noch nicht die Geschwüre auf der Cornea, von denen Magendie spricht, und es gelang mir auch, obwohl das Thier ungefähr 20 Tage diese Nahrung erhalten hatte, es mittelst Milch und Bouillon wieder zu seinem früheren Gesundheitszustande zurückzubringen. Ich schreibe diess einer kleinen Vorsicht zu, nämlich, dass ich das Thier nöthigte, sich täglich Bewegung in frischer Luft zu machen. Ohne Zweifel sind die Hunde, welche man früher zu diesen Versuchen anwendete, stets eingeschlossen gewesen, und ich zweifle nicht, dass diess Verfahren dazu beigetragen hat, ihren Tod zu beschleunigen.

Nachdem der Hund einige Zeit bei kräftiger Nahrung sich erholt hatte, enthielt der Harn nur noch 2,4% Harnstoff, obwohl anscheinend ganz sein früherer Zustand wieder eingetreten war. Erst nach mehr als 14 Tagen fand ich 3,2 — 3,5%

*) Dieses Journal. Bd. XIV. S. 213.

496 Marchand, Versuche üb. d. Bild. d. Harnstoffes.

Harnstoff auf. Jetzt erhielt das Thier, welches vollkommen ausgelassen war, gleichsam, als freue es sich, einer drohenden Gefahr entronnen zu sein, wiederum seine frühere nahrungslose Nahrung; Wasser und Zucker. Nach 8 Tagen enthielt der Harn 2% Harnstoff. Jetzt wurden die Nieren unterbunden, ganz in der Art, wie es früher beschrieben worden war. Ich habe alle Ursache, diess Verfahren für viel vorzüglicher zu halten als die Exstirpation, und auch dieses Mal war ich von dem Erfolge vollkommen befriedigt. Die Heilung trat bald ein, und die nächsten 6 Tage verflossen, ohne dass etwas Erhebliches geschehen wäre. Das Thier kränkelte zwar, doch frass es anscheinend mit Appetit. Jetzt aber trat Erbrechen ein, durch welches eine schleimige, saure, flüssige Masse ausgeleert wurde. Es ging dieselbe zwar nicht völlig verloren, doch schien sie mir zu unbedeutend, um genügende Versuche damit anstellen zu können. Vier Tage darauf, also zehn Tage nach der Unterbindung der Nieren, öffnete ich die Jugularis und fing das Blut auf. Nachdem das Thier ungefähr 3 Pfund verloren hatte, verschied es. Es war dasselbe fast skelettartig abgemagert und äusserst schwach. Das Blut war dunkelroth, aber sehr dünnflüssig, und gerann später als gewöhnlich, indem es sich mit einer starken Entzündungshaut überdeckte. Die Ausscheidung des Harnstoffes geschah ganz auf die früher angewendete Art, nur dass das Eiweiss durch Alkohol gefällt wurde. Ich erhielt mit aller angewendeten Sorgfalt 4,88 Grm. salpetersauren Harnstoffes.

Ich muss noch bemerken, dass der Harn des Hundes vor der Unterbindung der Nieren, auch während der Ernährung durch Zucker, stets bemerkbare Spuren von Harnsäure enthielt.

Obgleich nun diese beiden Versuche dasjenige, was sie beweisen sollten, und wovon ich für meine Person fest überzeugt bin, höchst wahrscheinlich machen, nämlich: dass der Harnstoff sich schon fertig gebildet im gesunden Blute finde, und zweitens, dass derselbe aus der schon gebildeten, lebenden thierischen Substanz erzeugt werde, nicht aber aus stickstoffhaltigen, nicht assimilirten Theilen der Nahrungsmittel, so muss ich dennoch zugeben, dass der directe Beweis für diese beiden Sätze hierdurch noch keineswegs geliefert ist.

Was den ersteren derselben betrifft, so habe ich mich

schon oben über die Beweiskraft des Experimentes ausgesprochen, und ich will nicht leugnen, dass eine scrupulöse Gewissenhaftigkeit noch gültigere Beweise verlangen kann. Dasselbe gilt auch von dem andern Satze. Den einzigen Einwurf, den man machen könnte, will ich sogleich selbst anführen; man kann ihn aus der Pflanzenphysiologie entlehnen. Boussingault, dem die Wissenschaft für seine mühsamen und erfolgreichen Untersuchungen so viel Dank weiss, und der in der neuesten Zeit über die Ernährung der Pflanzen und die wissenschaftlichen Principien der Landwirthschaft so viel Licht verbreitet hat, bewies, dass die Pflanzen zu gewissen Zeiten Stickstoff absorbiren, und denselben zu ihrer Entwicklung verwenden*). Die Frage, ob die Thiere ebenfalls Stickstoff absorbiren, ist oft berührt, zuweilen bejaht, zuweilen verneint worden.

H. Davy, Pfaff und Thomson nehmen eine Stickstoffabsorption an, während diese von Despretz, Berthollet, Nysten und Dulong geleugnet wird. Herrmann in Moskau hat sich zuletzt mit dieser Frage beschäftigt und ebenfalls eine Stickstoffabsorption wahrgenommen **).

Wenn man eine Stickstoffabsorption annehmen will, so kann man leicht auf den Gedanken kommen, der Harnstoff werde aus dem aufgenommenen Stickstoff gebildet. Wenn gleich diese Annahme sehr gezwungen erscheint, so ist es doch allein das Experiment, welches das Gegentheil davon beweisen könnte. Dieses anzustellen, fehlte mir die Gelegenheit.

Ueber einige andere Versuche, welche sich hier anschliessen, über die Nährungsfähigkeit verschiedener Substanzen, werde ich nächstens berichten.

*) Dieses Journal. Bd. XIV. S. 193.

**) Poggend. Ann. Bd. XXXII. S. 294.