

(Aus dem physiologischen Institute zu Breslau.)

## Ueber das constante Vorkommen einer Schwefelcyanverbindung im Harn der Säugethiere.

Von

**Dr. Richard Gscheidlen,**

Assistent am physiologischen Institut zu Breslau.

Bekanntlich hat Voit <sup>1)</sup> zuerst gefunden, dass der Harn des Menschen und verschiedener Säugethiere beim Verbrennen mit Kali und Salpeter mehr durch Baryumchlorid fällbare Schwefelsäure liefert, als wenn der Harn direkt mit dem Barytsalze gefällt wird. Diese Thatsache ist bis jetzt von allen Forschern, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben, bestätigt worden; in jüngster Zeit von Baumann <sup>2)</sup> für den Harn des Menschen, des Pferdes, des Hundes und des Kaninchens.

Auf das Vorkommen einer schwefelhaltigen organischen Substanz im Harn lenkte auch Schönbein <sup>3)</sup> die Aufmerksamkeit. Schönbein wies nach, dass wenn man Harn mit amalgamirten Zinkspähnen und verdünnter Schwefelsäure behandelt, sich eine riechende Substanz entwickelt, welche sich wie Schwefelwasserstoff verhält und Silber- und Bleisalze schwärzt. Die Entbindung des Schwefelwasserstoffs tritt auch ein, wenn die Sulphate aus dem Harn entfernt sind. Ich hebe letzteren Umstand deshalb hervor, weil Neubauer <sup>4)</sup> als charakteristisch für die Sulphate angiebt, dass sie bei Gegenwart

---

1) Bischoff und Voit, Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers S. 281. 1860.

2) Baumann, Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Dieses Archiv Bd. 13. S. 285. 1876.

3) Schönbein, Ein Beitrag zur genaueren Kenntniss des menschlichen Harns. Journ. für prakt. Chem. Bd. 92. S. 166. 1864.

4) Neubauer und Vogel, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. S. 64. 1876.

von feuchten organischen Stoffen bei mässig erhöhter Temperatur Schwefelwasserstoff entwickeln. Da nun die Schwefelwasserstoffentwicklung auch nach Entfernung der Sulphate im Harn eintritt, so ist die Vermuthung ausgeschlossen, es möchte der Schwefelwasserstoff, der bei der Behandlung des Harns mit Zink und einer Mineralsäure meist unter Wärmeentwicklung entsteht, von diesen herrühren. Später haben Sertoli <sup>1)</sup> und Lobisch <sup>2)</sup> sich bemüht, den Körper zu finden, welchem der Harn die Fähigkeit, Schwefelwasserstoff zu entwickeln, verdankt; allein ihre Versuche waren nicht mit Erfolg gekrönt. Genannte Forscher ermittelten allerdings einige Eigenschaften, welche diesem schwefelhaltigen Körper zukommen, den Körper selbst aber darzustellen gelang ihnen nicht.

Ich glaube nun gefunden zu haben, dass das Vermögen des Harns, mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln, auf seinem Gehalte an Schwefelcyan beruht und dass dieses an Kalium oder Natrium gebunden einen constanten Bestandtheil des Harns der Säugethiere ausmacht. Diese Thatsache habe ich bereits vor mehr als zwei Jahren in der medicinischen Section der schlesischen Gesellschaft <sup>3)</sup>, sowie auf der Naturforscherversammlung zu Breslau <sup>4)</sup> mitgetheilt. Die Richtigkeit derselben, unter anderm von Külz <sup>5)</sup> bestätigt, mag aus nachfolgenden Zeilen hervorgehen.

Wenn man Harn des Menschen mit etwas Salzsäure ansäuert und dann mit wenigen Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung versetzt, so nimmt er eine dunklere schwach röthliche Färbung an. Diese Färbung ähnelt sehr derjenigen, welche der Harn früher oder später annimmt, wenn er mit Salzsäure allein versetzt wird. Fällt man aus etwa 100 Ccm. Harn die Sulphate und Phosphate durch Barytwasser, dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz ein, zieht mit Wein-

1) Sertoli, Sull' esistenza di uno speciale corpo solforato nell' orina. Gaz. med. italiana lombard. Vol. 29. p. 197. 1869.

2) Löbisch, Bemerkungen über den schwefelhaltigen Körper des Harns. Sitzungsber. der math. naturw. Classe der kaiserl. Akadem. der Wissensch. Bd. 63. 2. Abth. S. 488. 1871.

3) Gscheidlen, Ueber den Nachweis des Rhodans in thierischen Sekreten und das Vorkommen desselben im Harn. Zweiundfünfzigster Jahresbr. der schles. Ges. für vaterl. Cultur für 1874, S. 207. 1875.

4) Tageblatt der 47. Versammlung der Naturf. und Aerzte in Breslau S. 98. 1874.

5) Külz, Ueber die schwefelhaltigen Körper des Harns. Sitzungsber. der Ges. zur Beförd. der gesamm. Naturw. in Marburg. Jahrg. 1875. S. 76.

geist aus, verjagt den Alkohol, löst in Wasser, entfärbt mit wenig Thierkohle und setzt nun Ferrichlorid zu, so ist die entstehende Färbung intensiv roth.

Dasselbe Resultat erhält man mit Pferde-, Rinder-, Hunde-, Kaninchen- und Katzenharn.

Wenn man diese Versuche gemacht hat, so wird man alsbald auf den Gedanken kommen, dass man es mit einer Schwefelcyanverbindung zu thun hat; denn von dieser wissen wir, dass sie durch Eisenoxydsalze roth gefärbt wird. Man wird sich daran erinnern, dass Schwefelcyanverbindungen mit Zink- und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt werden, dass Schwefelcyanverbindungen in Alkohol löslich sind, dass dieselben mit Salzsäure, Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt werden und man wird den Schlüssel zu den Angaben von Schönbein, Sertoli und Löbisch über den Schwefelwasserstoff entwickelnden Körper des Harns haben. Der Gedanke, dass eine Schwefelcyanverbindung im Harne vorkommt, hat an sich nichts Wunderbares, seitdem wir wissen, dass Rhodanalkali sich im Speichel aller Säugethiere, die darauf bis jetzt untersucht wurden <sup>1)</sup>, findet und nach den bekannten Versuchen von Frerichs und Wöhler <sup>2)</sup> nach Injection in den thierischen Kreislauf alsbald im Harn erscheint. Dazu kommt noch, dass Leared <sup>3)</sup> bereits das Vorkommen von Rhodanwasserstoff im physiologischen und pathologischen Harn studirt hat.

---

1) Zum Nachweise des Rhodanalkalis im Speichel empfehle ich Filtrirpapier mit verdünnter, etwas freie Salzsäure enthaltender Ferrichloridlösung zu tränken und das Papier zu trocknen. Bringt man auf derartig zubereitetes Papier Speichel, so erscheint überall da, wo der Speichel das Papier benetzt, ein röthlicher Fleck. Die schwach alkalische Reaction des Speichels kommt hiebei nicht in Betracht; denn spült man den Mund mit verdünnter Salzsäure aus, so dass der Speichel sauer reagirt, so ist das Resultat das nämliche. Mittelst dieses Papiers ist der Nachweis des Rhodans im thierischen Speichel sehr bequem; man hat nur die feuchten Lippen oder die Zunge des Thieres zu berühren, um sofort die Reaction auf Rhodan zu erhalten. Das Papier muss in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da es Feuchtigkeit anzieht.

2) Frerichs und Wöhler, Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden. *Annal. der Chem. und Pharm.* Bd. 65. S. 342. 1848.

3) Leared, On the presence of sulphocyanides in the blood and urine. *Proc. of the roy. society of London.* Vol. 16 p. 18. 1870.

Um nun zu zeigen, dass eine Rhodanverbindung im Harn vorkommt, fällte ich aus einer grösseren Menge Harns des Menschen, des Pferdes, der Kuh, des Hundes und des Kaninchens die Phosphate und Sulphate mit Barytwasser, dampfte auf dem Wasserbade ein, extrahirte mit Alkohol, löste den Rückstand in Wasser, entfärbte mit Thierkohle und stellte mit den Filtraten nachfolgende Reactionen auf Schwefelcyan an.

Mit Ferrichloridlösung versetzt trat eine intensiv rothe Färbung auf. Dieselbe änderte sich nicht weder beim Kochen noch nach Zusatz von Kaliumchlorid, Kochsalz oder Salmiak. Ich erwähne des letzteren Umstandes deswegen, weil Thudichum<sup>1)</sup> das Vorkommen von Essigsäure im normalen Harn auf's neue wieder nachgewiesen haben will und Essigsäure Eisenoxydsalze in der Kälte roth färbt.

Wie Pettenkofer<sup>2)</sup> nachgewiesen, unterscheidet sich die durch Mekonsäure hervorgerufene rothe Färbung der Eisenoxydsalze dadurch von der durch Rhodanverbindungen hervorgerufenen, dass letztere mit Ferricyankalium versetzt bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erwärmen augenblicklich Berlinerblau bildet. Diese Reaction ist von verschiedener Seite so aufgefasst worden, als wäre dieselbe dem Schwefelcyan eigenthümlich; dem ist aber keineswegs so. Die Bildung von Berlinerblau aus Ferrichlorid und Ferricyankalium wird vielmehr durch die verschiedenartigsten Substanzen hervorgerufen, z. B. durch Kochen von Traubenzucker, Harnsäure etc. mit obiger Mischung.

Ich unterwarf weiter eingeeengten Harn nach Ausfällung der Sulphate und Phosphate mit Barytwasser der Destillation mit verdünnter Phosphorsäure und brachte in die Vorlage Bleicarbonat. Das Blei schwärzte sich durch entwickelten Schwefelwasserstoff. Ich kochte dasselbe mit Wasser, dann mit Alkohol aus, behandelte den Rückstand mit Natriumcarbonat zur Zerlegung etwa gebildeten Schwefelcyanbleis, filtrirte, verdampfte das Filtrat und zog den Rückstand mit Weingeist aus. Der Auszug wurde mit Ferrichlorid stark geröthet.

---

1) Thudichum, Vorkommen von Essigsäure im menschlichen Harn. Referat von Gerstl. Ber. der deutsch. chem. Ges. Jahrg. 3. S. 578. 1870.

2) Pettenkofer, Ueber den Schwefelcyan-Gehalt des menschlichen Speichels. Buchners Repert. für die Pharm. Bd. 91. S. 303. 1846.

Ich machte ferner aus einer grösseren Menge eingedampften Harns alkoholische und ätherische Extracte. Sämmtliche Reactionen auf Schwefelcyan fielen positiv aus; ingleichen gelang die von Sertoli und Löbisch angegebene Schwefelwasserstoffentwicklung mit Zink und Salzsäure. Der Schwefelwasserstoff entwickelnde Körper kann durch Alkohol aus dem Harn vollständig ausgezogen werden. Der Rückstand gibt keine Schwefelwasserstoffreaction mehr.

Schliesslich stellte ich aus einer grösseren Menge Menschenharn Schwefelcyanblei dar und bestimmte durch Behandlung desselben mit Salpetersäure das daraus hervorgehende Bleisulphat. Zu dem Ende machte ich aus 14 Ltr. Menschenharn nach Ausfällung der Sulphate und Phosphate mit Barytwasser alkoholische Extracte, verjagte den Alkohol, löste in Wasser, versetzte mit Kalkmilch, wodurch der grösste Theil der Farbstoffe gefällt wurde, und filtrirte. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde auf's neue auf dem Wasserbade eingengt, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und nach Verjagung desselben in Wasser aufgenommen. Um die auf diese Weise erhaltene Lösung vollständig zu entfärben und die durch Blei fällbaren Substanzen zu entfernen, ohne dass es dabei zur Bildung einer erheblichen Menge von Schwefelcyanblei kommen konnte, wurde die Lösung in 40 Portionen getheilt, jede derselben mit Bleizucker versetzt und rasch filtrirt. Die Filtrate wurden vereinigt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit schied sich ein schwach gelbliches, leicht absetzbares krystallinisches Pulver aus, das mit destillirtem Wasser ausgekocht, gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Sein Gewicht war 0.1381 Gr. Es wurde in ein kleines Bechergläschen gespült und mit Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Wie Liebig <sup>1)</sup> nachgewiesen, bildet sich auf diese Weise aus dem Schwefelcyanblei Bleisulphat. Dasselbe gewaschen und bei 100° C. getrocknet wog 0.1221 Gr. Daraus berechnet sich die Menge des Schwefelcyanbleis zu 0.1373. Es geht daraus hervor, dass das gewonnene Präparat von grosser Reinheit war.

Nachdem ich nun, wie ich glaube, erschöpfend dargethan habe, dass im Harn der Säugethiere sich eine Schwefelcyanverbindung findet und dass die Reactionen, die demselben zukommen, mit den

---

1) Liebig, Ueber einige Produkte, welche durch die Zersetzung mehrerer Salze mittelst Chlor erhalten werden. Poggendorff's Annal. der Physik und Chem. Bd. 15. S. 546. 1829.

Eigenschaften, die Sertoli und Löbisch ihrem Körper zuschreiben, im Einklang stehen, erübrigt es sich noch darüber zu handeln, in wie weit die Reactionen des Schwefelcyans mit dem Verhalten des Voit'schen schwefelhaltigen Körpers übereinstimmen. Voit<sup>1)</sup> gibt denselben als stickstoffhaltig an, weiter dass er mit Mercurinitrat eine leicht zersetzbare Verbindung eingeht und in einem blanken Silbertiegel mit Kalkwasser oder Kalilauge erwärmt die innere Oberfläche des Tiegels unter reichlicher Ammoniakentwicklung schwarz färbt. Dieser Körper liefert nach Ranke<sup>2)</sup>, wie ihm direkte Bestimmungen ergeben haben, die aber von Ranke nicht angeführt werden, Schwefelwasserstoff.

Auch diese Eigenschaften stimmen mit dem Verhalten des Schwefelcyans überein. Das Schwefelcyan wird durch Mercurinitrat gefällt, mit Kalilauge auf einer blanken Silbermünze erwärmt, schwärzt es das Silber intensiv und lässt Ammoniakdämpfe entweichen.

Wenn man Harn des Menschen nach Versetzen mit Barytwasser und Abfiltriren des Niederschlages extrahirt, den Alkohol verjagt, das Residuum in Wasser löst und mit Mercurinitrat so lange versetzt, bis ein Tropfen mit Natriumcarbonat gelbe Färbung zeigt, so fällt mit dem Harnstoff auch das Schwefelcyan nieder. Sammelt man diesen Niederschlag auf einem Filter, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, neutralisirt mit Natron, dampft ein, nimmt mit Alkohol auf und löst wieder in Wasser, so tritt beim Versetzen des wässrigen Extractes mit Ferrichloridlösung rothe Färbung auf; in gleicher Weise gelingt es aus dem Extracte mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Die Lösung schwärzt mit Kali oder Kalkwasser in einem blanken Silbertiegel gekocht die innere Oberfläche derselben.

Daraus geht hervor, dass die Reactionen, die Voit seinem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper zuschreibt, auch dem Schwefelcyan zukommen.

Um zu untersuchen, ob die von Baumann entdeckten schwefelhaltigen Bestandtheile des Harns, welche bei der Behandlung mit Salzsäure in der Wärme durch Baryumchlorid fällbare Schwefelsäure liefern, zu dem Vermögen des Harns, mit Zink und Salzsäure

---

1) Voit, Die Gesetze der Zersetzungen der stickstoffhaltigen Stoffe im Thierkörper. Zeitschr. für Biolog. Bd. 1. S. 127. 129 und 149. 1865.

2) Ranke, Grundzüge der Physiologie des Menschen S. 431. 1868.

Schwefelwasserstoff zu entwickeln, beitragen, fällte ich nach dem Ansäuern mit Essigsäure Menschen-, Pferde- und Rinderharn mit Baryumchlorid aus, versetzte die Filtrate weiter mit Salzsäure, erwärmte auf dem Wasserbade eine Stunde, filtrirte und brachte zu dem Filtrate Zink und Salzsäure. Es trat eine deutliche Reaction von Schwefelwasserstoff auf; jedoch wurde das Bleipapier, das als Reagens diente, nicht in demselben Masse gebräunt, als dies durch andere Portionen derselben Harne vor dem Zusatze der Salzsäure und dem Erwärmen auf dem Wasserbade geschah. Diese Abnahme der Schwefelwasserstoffreaction findet in dem Verhalten des Schwefelcyans, durch starke Mineralsäuren in der Wärme unter Schwefelwasserstoffbildung zerlegt zu werden, seine Erklärung; die Richtigkeit derselben ergibt sich, wenn man das Erwärmen der Harne mit Salzsäure in einer Retorte vornimmt, deren Vorlage Bleicarbonat enthält; das Blei schwärzt sich. Die Thatsache, dass Harn des Menschen mit Salzsäure beim Sieden, Pferde- und Hundeharn mit Salzsäure bei 60° C. Schwefelwasserstoffreaction hervorruft, gibt auch Sertoli schon an.

Aus der ganzen Untersuchung glaube ich folgern zu dürfen, dass so lange nicht gezeigt ist, dass neben dem Schwefelcyan noch ein anderer Körper vorkommt, der die von Schönbein, Sertoli, Löbisch und Voit angegebenen Reactionen zeigt, man annehmen muss, dass diese von dem Gehalte des Harns an Schwefelcyan herrühren. Diese Behauptung erhält jedoch dadurch Einschränkung, wenn unterschweflige Säure im Harn vorkommt. Dieselbe fand Schmiedeberg<sup>1)</sup> im Hunde- und Katzenharn, im ersteren jedoch keineswegs constant, womit die Angaben von Meissner<sup>2)</sup>, Senff<sup>3)</sup> und Salkowsky<sup>4)</sup> übereinstimmen. Ist unterschweflige Säure im Harn vorhanden, dann ist es klar, dass die Schwefelwasserstoffreaction auch von diesem Körper mit herrühren kann.

---

1) Schmiedeberg, Ueber das Vorkommen von unterschwefliger Säure im Harn von Hunden und Katzen. Arch. der Heilkunde, Jahrg. 8. S. 429. 1867.

2) Meissner, Beiträge zur Kenntniss des Stoffwechsels im thierischen Organismus. Zeitschr. für rat. Med. III. R. Bd. 31. S. 323. 1868.

3) Senff, Ueber den Diabetes nach Kohlenoxydathmung S. 14. 1869.

4) Salkowsky, Ueber die Entstehung der Schwefelsäure und das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus. Virchow's Arch. Bd. 58. S. 503. 1873.

Vor einigen Jahren ist von Höne<sup>1)</sup> angegeben worden, es fände sich im normalen Harn die schwefelhaltige Taurocholsäure; allein gesetzt auch, dass diese Angabe richtig ist, so kommt dieselbe keineswegs bei der Erklärung der Schwefelwasserstoffreaction des Harns mit Zink und Salzsäure in Betracht, da die Taurocholsäure mit Zink und Salzsäure keine Schwefelwasserstoffreaction giebt.

Die Menge der Schwefelcyanverbindung, welche im Harne ausgeschieden wird, ist beim Menschen und den verschiedenen Thieren verschieden. Beim Menschen ist die Ausscheidung am reichlichsten in dem Nachmittagsharn, dem sogenannten *urina chyli*. Im Harn der Leute, welche Tabak rauchen, findet sich ungleich mehr Schwefelcyan, als in dem derer, welche sich dieses Genusses enthalten. Es geht dies aus der verschiedenen Intensität der Farbe hervor, welche gleiche Mengen verdünnter Ferrichloridlösungen in je 50 Cbcm. eingedampften, mit Kalkmilch versetzten, filtrirten und mit Salzsäure angesäuertem Harne hervorrufen.

Um Anhaltspunkte über die Menge des Schwefelcyans im Harn zu bekommen, benützte ich die von Oehl<sup>2)</sup> angegebene colorimetrische Methode, bei welcher aus der Intensität der Färbung und dem jeweiligen Grade der Verdünnung zweier mit Ferrichlorid gerötheter Schwefelcyanlösungen, von denen die eine von bekanntem Gehalte, der Gehalt der andern an Schwefelcyan abgeleitet wird. Ich musste zu dieser Methode meine Zuflucht nehmen, da die zur Bestimmung von Schwefelcyanverbindungen von Pettenkofer vorgeschlagene Methode, den Schwefel des Schwefelcyans mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu oxydiren, die Schwefelsäure mit Baryumchlorid zu fällen und aus dem gebildeten Baryumsulphat das Schwefelcyan zu berechnen, wegen der beträchtlichen Menge Schwefels, die unter Umständen im Harne erscheint und deren Quelle zu entdecken Baumann<sup>3)</sup> theilweise bereits gelungen ist, von vornherein sich schon verbietet.

Ich machte mir daher zunächst eine 1% Schwefelcyanlösung, indem ich 1,0311 Gr. getrocknetes Schwefelcyanalkalium in 61.6 Cbcm.

---

1) Höne. Ueber die Anwesenheit der Gallensäuren im physiologischen Harne. S. 68. 1873.

2) Oehl, *La saliva umana studiata colla siringazione dei condotti ghiandolari*. p. 177. 1864.

3) Baumann, Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Dieses Archiv Bd. 13. S. 285. 1876.



Wasser löste. 1 Cbcm. dieser Lösung wurde durch Zusatz von Wasser und Ferrichloridlösung, so lange noch eine Rothfärbung stattfand, zu einem Volumen von 100 Cbcm. verdünnt. 10 Cbcm. dieser Lösung wurden in ein planparalleles Glaskästchen gebracht. Hierauf brachte ich die auf ihren Schwefelcyangehalt zu untersuchende Flüssigkeit in ein anderes ebenso gebautes Glaskästchen. Die Flüssigkeit stammte aus 50 Cbcm. Harn, der auf dem Wasserbade auf  $\frac{1}{3}$  seines ursprünglichen Volumens concentrirt, mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung versetzt war. Die Farbe der beiden Flüssigkeiten in den Glaskästchen wurde mit einander verglichen und zu der stärker tingirten so lange Wasser aus einer Bürette zugesetzt, bis Farbengleichheit eintrat. Aus dem ursprünglichen Volumen und der Menge des zugesetzten Wassers wurde der Gehalt an Schwefelcyan dann in bekannter Weise berechnet.

Mittelst dieser Methode, die selbstverständlich auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, fand ich in 1000 Thln. Menschenharn im Mittel aus 14 Bestimmungen 0.0225 Schwefelcyan, entsprechend 0.0314 Schwefelcyannatrium oder 0.0376 Schwefelcyankalium. Als Beleg führe ich die jeweiligen erhaltenen Werthe in eine Tabelle zusammengestellt an. Es fanden sich in:

Cc. Menschenharn.	Schwefelcyan entspr.	Schwefelcyannatrium	oder Schwefelcyankalium
1050	0.0126	0.0175	0.0210
830	0.0182	0.0254	0.0304
1200	0.0288	0.0402	0.0481
960	0.0480	0.0670	0.0802
1420	0.0240	0.0335	0.0401
1000	0.0224	0.0312	0.0374
1000	0.0162	0.0226	0.0270
780	0.0110	0.0153	0.0183
400	0.0072	0.0100	0.0120
650	0.0145	0.0202	0.0242
120	0.0042	0.0058	0.0702
1260	0.0321	0.0448	0.0536
910	0.0225	0.0314	0.0376
170	0.0046	0.0064	0.0076

Mittelst obiger colorimetrischer Methode versuchte ich auch den Schwefelcyangehalt des Pferde-, Rinder- und Hundeharns zu bestimmen; allein es gelang nicht, einigermaßen schwach gefärbte Extracte aus den betreffenden Harnen zu gewinnen. Die Anwendung

der Thierkohle schloss sich bei einer Untersuchung der Menge des Schwefelcyans deswegen aus, weil ein Theil der Schwefelcyanverbindung durch dieselbe zurückgehalten wird. Dagegen gelang es aus dem Kaninchenharn ein Extract zu gewinnen, das nur wenig gelb gefärbt war. Ich fand in

Cc. Kaninchenharn.	Schwefelcyan. entspr.	Schwefelcyannatrium	oder Schwefelcyankalium.
28	0.0005	0.0007	0.0009
43	0.0006	0.0008	0.0010

Demnach enthalten 1000 Cbcm. Kaninchenharn im Mittel aus beiden Bestimmungen ungefähr 0.0211 Schwefelcyannatrium oder 0.0267 Schwefelcyankalium.

Fragen wir uns nun, woher stammt die Schwefelcyanverbindung des Harns? Entsteht dieselbe in einem besonderen Organ oder allenthalben im Organismus und gelangt nur durch die Speicheldrüsen und die Nieren zur Ausscheidung, etwa wie eine in den Organismus eingebrachte Jodverbindung alsbald im Speichel und Harn erscheint?

Eine Schwefelcyanverbindung, nach Tiedemann und Gmelin<sup>1)</sup> ist es Schwefelcyannatrium, ist im Speichel aller Thiere, die bis jetzt darauf untersucht wurden, gefunden worden. Auch im Blute lässt sich eine solche nach den Angaben von Leared finden, dagegen nicht im Chylus und dem Pankreassekret; denn die alkoholischen Extracte derselben geben, wie Lehmann<sup>2)</sup> anführt, mit Ferrichlorid keine rothe Färbung. Die Anschauung Bernards<sup>3)</sup>, dass die Rhodanverbindung in dem Speichel nicht präformirt enthalten ist, sondern erst aus letzterem durch einen noch unbekannten Zersetzungsprocess entsteht, hat wenig Anklang gefunden, da man die Schwefelcyanverbindung auch in dem direkt aus dem Ausführungsgange der Drüsen aufgefangenen Speichel nicht vermisste. Man hat die leicht zu constatirende Thatsache, dass der Speichel der Personen, welche Tabak rauchen, viel mehr Schwefelcyan enthält, als der von Personen, welche nicht rauchen, für die Bernard'sche Anschauung verwerthet; allein dieselbe kann auch in der ungemein reichlicheren Speichelsekretion der Tabakraucher ihre Erklärung finden.

1) Tiedemann und Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen. Bd. I. S. 22. 1826.

2) Lehmann. Zoochemie S. 79 und 221. 1858.

3) Bernard, Leçons de physiologie expérimentale T. II. p. 140. 1856.

Die Frage über den Ursprung der Schwefelcyanverbindung des Harns kann dadurch experimentell einer Entscheidung entgegengeführt werden, wenn es gelingt, Speichel und Harn während längerer Zeit gesondert aufzufangen und in dem einen das Vorhandensein der Schwefelcyanverbindung, in dem andern aber das Fehlen derselben zu constatiren. Ich durchschnitt deshalb bei einem Hunde, wobei ich mich der thätigen Mitwirkung des Herrn Professor Heidenhain zu erfreuen hatte, sämtliche Ausführungsgänge der Speicheldrüsen, brachte durch die nicht vernähten Operationswunden den Speichel zum Ausfluss und sammelte den Harn während 6 Tagen. Es stellte sich dabei heraus, dass der aus den Wunden fließende Speichel Rhodan enthielt, nicht aber der Harn. Das alkoholische Extract desselben gab nach geeigneter oben geschilderter Behandlung mit Ferrichloridlösung keine Röthung; auch gelang es nicht, aus demselben nach Ausfällen der Sulphate mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entbinden. In dem Blute dieses Thieres konnte keine Schwefelcyanverbindung entdeckt werden, während es mir früher gelang, in den alkoholischen Extracten des Blutes und der Leber vom Hunde mit Ferrichlorid Röthung zu erzielen.

Das nämliche Resultat wurde bei einem zweiten Hunde, der auf die nämliche Weise operirt war und dessen Harn während 9 Tagen gesammelt und auf die Anwesenheit einer Schwefelcyanverbindung untersucht wurde, erzielt. Es ist demnach der Schluss gerechtfertigt, dass die Schwefelcyanverbindung des Harns aus dem Speichel oder den Speicheldrüsen stammt; zugleich geht daraus auf's neue hervor, dass die Schwefelwasserstoffentwicklung des Harns mit Zink und Salzsäure auf den Gehalt desselben an einer Schwefelcyanverbindung zurückzuführen ist.

Die Menge des Schwefelcyanalkalis im Speichel hat Oehl mittelst obiger colorimetrischer Methode zu bestimmen versucht. Nach seinen Angaben enthält der Parotisspeichel des Menschen meist 0.03% Schwefelcyanalkalium, der Submaxillarspeichel 0.0036%. Hieraus berechnet Oehl, dass die beiden Parotiden in 24 Stunden 0.0264 Gr., die beiden Submaxillardrüsen 0.0108 Gr. Schwefelcyanalkalium liefern. Jakubowitsch<sup>1)</sup> fand in 1000 Theilen gemischtem Mundspeichel 0.0621 Gr. Schwefelcyanalkalium.

Nimmt man die mittlere 24 stündige Harnmenge zu 15 Cbcm.

---

1) Jakubowitsch, De Saliva p. 15. 1848.

an, so enthält derselbe nach obigem Mittel ungefähr 0.0472 Gr. Schwefelcyannatrium oder 0.0565 Schwefelcyankalium.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass es nicht an Beziehungen zwischen der in 24 Stunden in dem abgesonderten Speichel enthaltenen Menge Schwefelcyanalkalis und dem im Harne vorkommenden fehlt, namentlich wenn man berücksichtigt, wie verschieden die Menge desselben im Speichel verschiedener Personen ist.

Aus dieser Untersuchung folgt, dass eine Schwefelcyanverbindung sich im normalen Harne findet; dieselbe ist mithin unter die normalen Bestandtheile des Harns der Säugethiere aufzunehmen.

## Ueber die Verrichtungen des Grosshirns.

Zweite Abhandlung<sup>1)</sup> von

Prof. **Fr. Goltz** zu Strassburg i. E.

Unter Mitwirkung von

**Dr. E. Gergens.**

In der ersten Abhandlung habe ich die Erscheinungen geschildert, welche Hunde darbieten, denen ein erheblicher Theil der grauen Rinde einer Halbkugel des Grosshirns zerstört wurde. Seitdem habe ich mich bemüht, ähnliche Verstümmelungen des Grosshirns auf beiden Seiten anzurichten und die darauf folgenden Störungen zu beobachten. Zwar haben diese Untersuchungen ihren Abschluss noch nicht gefunden; doch haben sie bisher schon so viele neue Ergebnisse geliefert, dass ich eine Veröffentlichung für angezeigt halte. Die Störungen, welche ein Hund darbietet, welcher eine erhebliche Einbusse der grauen Rinde beider Halbkugeln des Grosshirns erlitten hat, sind in der That so eigenthümlicher Natur, dass ich bezweifeln muss, ob vor mir Jemand ein so verstümmeltes Thier wissenschaftlich beobachtet hat, da sie sonst wohl schwerlich unbekannt geblieben wären. Meine Beobachtungen gründen sich auf eine sehr grosse Reihe von Fällen. Bis jetzt habe ich

1) Vergl. S. 1 des XHI. Bandes dieses Archivs.