

**Ueber Essigsäure, Ameisensäure und vermuthliche
Schweflige Säure und Salpetrige Säure aus
Menschenharn.**

Von

J. L. W. Thudichum,
M. D. London.

1. Einleitende Bemerkungen.

Die erste Notiz über Essigsäure aus Menschenharn findet sich bei dem französischen Chemiker Louis Proust, in der ausgezeichneten Untersuchung, welche er zuerst in den spanischen *Annales de Historia Naturae*, 1800, No. III. p. 275 und *Ann. Chim.* 36, 258, und dann wieder in den *Ann. Chim.* 14 (1820) 260 veröffentlichte. Er nannte das Product »Essig«, und erhielt es durch die Zersetzung von sogenanntem Harnextrakt mit Schwefelsäure. Um 1844 wurde die Essigsäure von Liebig (*Annalen* 50, 161) aus gefaultem Harn dargestellt; er hielt sie für ein Zersetzungsproduct der Farbstoffe, und glaubte, dass sie aus frischem Harn nicht erhalten werden könne. Im Jahr 1863 wiederholte ich die Versuche von Proust und konnte alle Angaben desselben bestätigen und erweitern. Meine Resultate sind theils im *British Medical Journal* 1864, theils im 11. und 12. *Report of the Medical Office of the Privy Council* niedergelegt. Ueber den Befund von Essigsäure und Ameisensäure habe ich ausserdem einen Aufsatz im *Journal of the Chemical Society*, London, November 1870, mitgetheilt.

Unter diesen Umständen musste mir eine Bemerkung von Richard Gscheidl auf Seite 404 des 14. Bandes dieses Archivs auffallen, in welcher derselbe, um seine Behauptung der Gegenwart von Schwefelcyanwasserstoffsäure im Harn zu unterstützen, das Vorkommen von Essigsäure im normalen Menschenharn in Abrede zu stellen scheint. Er behandelte nämlich alkoholische Extracte von Harn (von Menschen und Thieren), welche durch Baryt

von Schwefel- und Phosphorsäure befreit und mit Thierkohle entfärbt waren, mit Ferrichloridlösung und erhielt eine intensive rothe Färbung. Er sagt weiter: »Dieselbe änderte sich nicht weder beim Kochen, noch bei Zusatz von Kaliumchlorid, Kochsalz oder Salmiak. Ich erwähne des letzteren Umstandes deswegen, weil Thudichum das Vorkommen von Essigsäure im normalen Harn auf's neue wieder nachgewiesen haben will und Essigsäure Eisenoxydsalze in der Kälte roth färbt.«

Ich will nun hier die Beobachtungen des Herrn Gscheidlen keiner objektiven Kritik unterwerfen, obwohl es auffallen muss, dass er das Extract im alkoholischen Zustande verwendet; dieselbe Reaction habe ich häufig erhalten, allein stets verschwand sie auf Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure. Was ich aber rügen muss, ist, dass Herr Gscheidlen von den Angaben der Autoren über Essigsäure aus Menschenharn in einer Weise spricht, als ob sie unbewiesene Hypothesen seien, auf welche sich eine Redeweise anwenden lasse ähnlich der, mit welcher unverbürgte Gerüchte verbreitet werden. Ob im Harn Schwefelecyanwasserstoffsäure vorkomme, wird sich beweisen lassen oder nicht. Alle Argumente des Herrn Gscheidlen könnten ganz richtig sein, nur ist es alsdann nicht begreiflich, wie er die Essigsäure und Ameisensäure im Harn übersehen konnte.

Ich habe aus grossen Mengen Harn von gesunden Männern Extract, und aus diesem mit Hülfe von Schwefelsäure flüssige Säure dargestellt. Dieselbe wurde zuerst in Sodasalz verwandelt, und dann mit Aether von rothem Oel befreit. Zersetzte ich sie nun mit Schwefelsäure, so erhielt ich die Benzoesäure in Krystallen. Die filtrirte Mischung wurde jetzt wieder destillirt und die übergehende Säure theils in Baryt-, theils in Bleisalze verwandelt. Von diesem Material habe ich viel für Analysen, Reactionen und andere Versuche verarbeitet; einige der schönsten Präparate habe ich verschenkt. Es bleiben aber eben noch in meinem Besitz folgende Präparate, deren Gewicht ich hier angebe.

Barytsalze. 1) 53 Grm. grosser Krystall einer Mischung von Baryum-Acetat und Formiat, an der ich den Isomorphismus dieser Salze bewiesen habe.

2) 39 Grm. eines weissen krystallinischen Präparats, beinahe reines Acetat.

3) 43 Grm. eines weissen krystallinischen Präparats, reines Acetat.

Also im Ganzen restiren 135 Grm. gemischter Salze von Baryt. Bleisalz. 1) 32 Grm. ganz reines, krystallisirtes Acetat, aus Alkohol krystallisirt.

2) 28 Grm. reines, krystallisirtes Acetat, wie das vorige mit Alkohol bereitet.

Alle vorstehend genannten Präparate sind aus ganz frischem Harn, das folgende Präparat ist aber aus gefaultem Harn gesunder Menschen dargestellt.

3) 126 Grm. beinahe weisses krystallisirtes Acetat und Formiat.

Also restiren im Ganzen 186 Grm. Bleisalze der gemischten Säuren.

Solche Mengen von Salzen, deren Natur ganz unverkennbar ist, sind ein beinahe spasshafter Commentar auf die oben angeführte Redensart ¹⁾ des Herrn Gscheidlen:

Keins dieser Präparate enthält, oder enthielt je, so oft auch danach geforscht wurde, eine Spur von Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Ich halte diess keineswegs für einen Beweis, dass diese Säure im Harn nicht enthalten ist. Sie könnte, wie die Salzsäure, im Extract zurückbleiben; die Destillate enthalten nämlich nie eine Spur Salzsäure, ehe alle organischen Verbindungen im Extract durch die Schwefelsäure zerstört sind, und diese Säure selbst im grossen Ueberschuss vorhanden ist. Oder die Schwefelcyanwasserstoffsäure könnte zerstört werden; dagegen spricht aber, dass die Destillate,

1) Der Redensarten: N. N. „will gefunden haben“ etc. oder: „nach X. X. soll“ dieses und jenes stattfinden, bedienen sich manche Berichterstatter oder resümirende Artikelschreiber mit der Absicht, die so behandelten Angaben auf wohlfeile Weise verdächtig zu machen. Jedenfalls schliessen die Ausdrücke eine Geringschätzung ein, die namentlich dann unverantwortlich ist, wenn ein Autor die so geringgeschätzten Arbeiten gar nicht einmal gelesen hat. Dass auch andere Schriftsteller in Bezug hierauf derselben Meinung sind wie ich, kann der Leser z. B. in den „Grundlinien der Chemischen Pathologie des Stoffwechsels“ von Professor Beneke in Marburg sehen. Derselbe beschwert sich mit Recht bitter, dass er, nach anderen Autoren, das Vorkommen von Cholesterin in den Erbsen nur gefunden haben „soll“, während er es doch wirklich gefunden „hat“. Allein, wenn er von Uromelanin spricht, so „soll“ dasselbe doch auch nur aus Urochrom entstehen, und eine wirkliche Entstehung aus Urochrom oder eine Entstehung überhaupt wird ihm nicht zugeschrieben.

obwohl wahrscheinlich stets schweflige Säure enthaltend, niemals eine Spur Schwefelwasserstoff liefern. Die salpetrige Säure aber, welche in den Destillaten stets enthalten zu sein scheint, wird wohl nicht leicht im Zusammenhang mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure zu bringen sein.

2. Methode die Essigsäure und Ameisensäure aus dem Harn zu isoliren.

a) aus frischem Harn. Der Harn wird über freiem Feuer auf ein zehntel Volum eingedampft, und dann vom Absatz, der aus Phosphaten, Uraten und zuweilen Gyps besteht, abfiltrirt. Das Filtrat wird dann langsam auf dem Sandbad abgedampft, bis sich eine Haut von Uraten bildet. Nach dem Abkühlen wird wieder filtrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbad zum Syrup verdampft; diesen lässt man nun mit dem Wasserbad recht allmählich abkühlen, um eine feste Krystallisation der Salze und des Harnstoffs herbeizuführen. Der Syrup wird jetzt von dem festen Krystallkuchen abgossen, wenn nöthig mit ein wenig Wasser verdünnt, und dann mit gebrannter Magnesia gemischt, bis er eine alkalische Reaction angenommen hat und eine filtrirte Probe bei Zusatz von etwas Essigsäure und Ferrichlorid keinen unmittelbaren Niederschlag gibt. Die Mischung wird jetzt filtrirt. Das Filtrat, welches man als „gereinigtes Harnextract“ bezeichnen kann, enthält weder Phosphor- noch Harnsäure, wenig schwefelsaure Salze und geringe Mengen von Chloriden; es enthält freies Alkali und Kreatinin, aber keine Magnesia. Dieses Harnextract wird nun in einem hohen Becherglase mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, die man tropfenweise und unter beständigem Umrühren zusetzt. Es setzt sich Uromelanin in Flocken ab; die Mischung wird jetzt filtrirt, mit Wasser verdünnt, und aus einer geräumigen Retorte destillirt. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt ist, wird man das flüssige Harz und körnige Uromelanin abgeschieden finden. Man unterbricht die Destillation, trennt Flüssigkeit und Harze durch Dekantiren und Filtriren, und bewahrt sie für weitere Untersuchungen auf. Die Destillate aber, welche die flüchtigen Säuren enthalten, werden behandelt wie ich weiter unten angeben will.

b. Aus gefaultem Harn. Der gefaulte Harn wird mit etwas gepulvertem Kalk, oder Sägespänen gemischt und filtrirt. Dabei färbt er sich dunkelbraun; er wird nun in einer Schale über freiem

Feuer verdampft. Obwohl er bald eine stark saure Reaction annimmt, geht doch hauptsächlich nur Ammoniak weg. Aller Schaum, der sich während der Verdampfung bildet, muss sorgfältig abgeschöpft werden. Wenn schwarze Partikelchen auf der Oberfläche erscheinen, lässt man die Flüssigkeit erkalten, filtrirt, giesst sie in eine Retorte, setzt verdünnte Schwefelsäure zu, und destillirt. Eine Mischung von Salzsäure, Benzoessäure, Essigsäure und Ameisensäure geht über, zugleich mit einer übelriechenden Materie, welche sich in Flocken absetzt, wenn man das Destillat stehen lässt. Der Rückstand in der Retorte setzt das Uromelamin gemischt mit Harz (Uropikrin und Omicholin) ab. Das Destillat wird weiter behandelt wie folgt.

3. Behandlung der Destillate.

Feste Benzoessäure, welche meist nur in den Destillaten aus faulem Harn vorkommt, wird abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird dann mit gepulverter Soda gesättigt und auf dem Dampfbad eingengt. Sobald sie roth wird und einen besonderen aromatischen Geruch ausstösst, wird sie abgekühlt und mit Aether erschöpft. Dieser löst das erwähnte rothe Oel auf, welches nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibt, und mit Merkurinitrat, beim Kochen, eine der des Tyrosins oder des Kreosots nicht unähnliche rothe Reaction liefert. Die Lösung der Salze wird dann weiter bis nahe zur Krystallisation verdampft und sodann mit Schwefelsäure zersetzt. Die Benzoessäure setzt sich jetzt als dicke Masse auf der Oberfläche ab, und wird abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird mit Wasser gemischt und destillirt. Das Destillat ist nun reiner, und wird abermals neutralisirt und nach erneuter Zersetzung abermals destillirt. Das Destillat giebt jetzt die Reactionen der Essigsäure und Ameisensäure als der Haupt-Ingredienzien, riecht aber dabei nach Butter- und Capronsäure. Beim Kochen mit kohlensaurem Blei werden Bleisalze erhalten, die zuweilen krystallisiren, besonders wenn sie mit etwas Aether behandelt werden; häufig aber bleiben sie als farblose, durchscheinende, manchmal feste, manchmal zähflüssige Massen. In Folge dieser sonderbaren Eigenschaften ist es sehr schwer, wenn nicht unmöglich, aus der wässrigen Lösung reine Krystalle zu erhalten. Ich verfuhr daher wie folgt.

4. Ausziehen des neutralen Blei-Acetats mittelst Alkohols.

Die wässrige Lösung des ersten Absatzes aus der Wasser-

lösung wurde in Alkohol von 85 % gegossen. Die Mischung setzte nach mehrtägigem Stehen eine grosse Menge nadelförmiger Krystalle ab. Dieselben wurden gesammelt, auf Papier getrocknet. Im lufttrocknen Zustande enthielten sie noch 1.61 % Feuchtigkeit, und dann Krystallwasser, wie folgende Analysen zeigen.

a) 2.5725 Grm. bei 130° getrocknet, schäumten auf und rochen schwach nach Essig. Nach mehrtägigem Trocknen hatten sie 0.4052 Grm. Wasser verloren, und 2.1573 Grm. trockenes Salz hinterlassen. Folglich war der Verlust 15.81 %; hiervon 1.61 % Feuchtigkeit abgezogen, lässt die 14.2 % Verlust für die theoretisch geforderten $3\text{H}_2\text{O}$.

b) 2.1573 Grm. des getrockneten Salzes wurden mit H_2SO_4 behandelt, behutsam erhitzt, zuletzt zur Rothgluth, dann nochmals mit Säure befeuchtet und abgeraucht. Es blieben 2.005 Grm. PbSO_4 , während die Theorie des Acetats 2.0102 fordert. Das trockne Salz enthielt demnach 63.66 % Pb, oder die für neutrales Acetat geforderte theoretische Menge.

5. Ausziehen des halb-basischen Acetats mittelst Alkohols.

$[2(\text{C}_4\text{H}_6\text{PbO}_4) + \text{PbO}]$ Man hat dieses Salz in chemischen Untersuchungen über die Essigsäure bisher auf folgende Weise erhalten: a) durch Schmelzen des neutralen Salzes bei 280° und Erhalten auf dieser Temperatur bis es wieder fest wurde; b) durch Digestion der wässrigen Lösung von zwei Molekeln des neutralen Salzes mit einem Molekel Bleioxyd frei von Kohlensäure, bis Lösung stattgefunden hat, und nachheriges Abdampfen. Das Salz hat alkalische Reaction. In der gegenwärtigen Untersuchung wurde dieses Salz auf folgende Weise erhalten: Die flüchtigen Säuren aus Harn wurden mit kohlensaurem Blei bis zur Sättigung behandelt, und das Filtrat verdampft. Bei einer gewissen Concentration krystallisirte es vollständig. Nach dem Wiederauflösen krystallisirte ein Theil zuerst, und wurde isolirt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die gesättigte Lösung dieses Theils in Wasser wurde nun in eine grosse Menge Alkohol gegossen. Ueber Nacht setzten sich prismatische Nadeln von glashellen Krystallen ab. Dieselben verloren bei 100° nur eine Spur Feuchtigkeit, und waren demnach frei von Krystallwasser. Zwei Bleibestimmungen ergaben 71.26 % Pb, während obige Formel 71.37 % fordert. Schindler erhielt diese Verbindung in Krystallen mit zwei Molekeln Wasser. Er goss die gesättigte

wässrige Lösung in das gleiche oder doppelte Volum Alkohol, worauf sich das Salz in perlweissen Schuppen absetzte. Diese verloren bei 90° 2 % Wasser, schmolzen, und bildeten beim Abkühlen ein farbloses Gummi. Dieses verlor mehr Wasser bei weiterem Erhitzen, und ging in eine opake weisse Masse über. Diese Formen von perlweissen Schuppen, farblosem Gummi und weisser Masse wurden auch im Lauf dieser Untersuchung erhalten. Der Umstand, dass die Krystalle frei von Krystallwasser waren, ist erklärlich dadurch, dass sie aus einem grossen Volum starken Alkohols erhalten wurden. Sie waren nicht Formiat, (welches 69.8 % Pb enthält,) und enthielten keine Ameisensäure.

Allein die dritte und vierte Krystallernte aus der Mutterlauge der eben beschriebenen Verbindung waren sichtbar Mischungen von neutralem Acetat mit Formiat; das letztere krystallisirte in kleinen opaken körnigen Gruppen, während das Acetat in glänzenden Nadeln krystallisirt. Das dritte Krystallisations-Product enthielt wenig, das vierte viel Formiat. Das fünfte Product sah sehr homogen aus, und enthielt nach zwei Bestimmungen 67.44 % Pb; mit Schwefelsäure zersetzt gab es so viel Kohlensäure und Kohlenoxyd, dass der Schluss unvermeidlich war, das Salz enthielte mehr als die Hälfte seines Gewichts an Formiat. Das sechste Product hatte ebenfalls ein ganz homogenes Aussehen, und enthielt 67.74 % Pb. Folglich enthielt dieses Product mehr Formiat als das fünfte; aber selbst in den letzten Krystallen konnte kein reines Formiat erhalten werden. Die letzten Mutterlaugen enthielten kleine Mengen an Salzen mit weniger als der für Essigsäure geforderten Bleimenge. Kurz, der Process der fractionirten Krystallisation gab kein einziges reines Product, nachdem das Vorwalten des Acetats aufgehört hatte, und selbst die Anwendung von Alkohol, durch welche man (nach den Handbüchern) das darin unlösliche Formiat von dem darin löslichen Acetat soll trennen können, ergab bei meiner Mischung kein erwünschtes Resultat; denn das Acetat hielt das Formiat in Lösung im Alkohol, oder fiel mit ihm zusammen aus der eingeengten Lösung.

6. Barytsalze der flüchtigen Säuren aus Harn.

Da die im vorigen beschriebenen Versuche mit den Bleisalzen kein Mittel zur vollständigen Trennung der Säuren geliefert hatten, so bereitete ich eine neue Menge der Säuren, und verband sie mit Baryt durch Kochen mit dem Carbonat. Die Lösung wurde bis zum

Syrup verdampft und zur Krystallisation hingestellt. Es bildeten sich langsam krystallinische Krusten, welche weggenommen und nicht analysirt wurden. Die zweite Krystallisation war ganz homogen und farblos und enthielt im Mittel von zwei Bestimmungen 54.05 Ba. Baryum-Acetat fordert 53.72 % Ba. Die Krystalle waren daher reines Acetat; sie gaben alle Hauptreactionen der Essigsäure und waren frei von Ameisensäure.

Ich liess nun die Mutterlauge lange ruhig stehen. Auf ihrer Oberfläche bildete sich eine harte Kruste, und unter derselben glashelle, durchsichtige rhomboedrische Krystalle, welche analysirt wurden.

a) 0.7712 Grm. verloren bei 110° 0.1010 Grm. Wasser, oder 13.09 %. Danach hätte man zu der Ansicht verleitet werden können, die Krystalle seien ein neues Hydrat des Baryum-Acetats von der Formel $C_4H_6BaO_4 + 2H_2O$, Atom-Gewicht 291, welches 12.37 % Krystallwasser fordert.

b) Die 0.6702 Grm. trocknen Salzes lieferten allein 0.6362 Grm. $BaSO_4$, gleich 55.74 % Ba. Die Theorie des Acetats fordert 53.72 % Ba. Das hypothetische Dihydrat des Baryum-Acetats sollte bei directer Verbrennung ohne vorhergehendes Trocknen 47.07 % Ba geben, allein

c) 0.7878 Grm. (welche bei plötzlichem Erhitzen aufschäumten) hinterliessen 0.66 $BaSO_4$, gleich 49.25 % Ba.

Die Krystalle enthielten demnach sowohl im hydratirten als trockenen Zustande etwa 2 % Ba mehr als dem Acetat entspricht. Das gewöhnliche Baryum-Acetat mit einem Molekel Krystallwasser, $C_4H_6BaO_4 + H_2O$, enthält 6.59 % H_2O , und 50.18 % Ba. Es war deshalb wahrscheinlich, dass die Krystalle entweder gar nicht aus Acetat oder nicht ausschliesslich aus Acetat bestanden. Bei der Untersuchung stellte sich nun auch ein grosser Gehalt an Formiat heraus. Die Menge desselben lässt sich mit Hülfe folgenden Vergleichs ermassen:

Acetat fordert	Krystalle enthalten	Formiat fordert
Ba 53.72 %	Ba 55.74 %	Ba 60.35 %.

Die Krystalle entsprechen einer Mischung von neun Molekeln Acetat, mit vier Molekeln Formiat, welche 55.76 % Ba erfordert. Die Form und stöchiometrischen Beziehungen des Wassers sind wahrscheinlich eine Nachahmung eines bis jetzt noch nicht bekannten Dihydrats von Baryum-Acetat. Aus allem folgt, dass Baryum-Acetat und Baryum-Formiat isomorph sind, und von einander durch

Krystallisation nicht getrennt werden können in Mischungen, in welchen die Zahl der Molekeln des Formiats auf mehr als ein Drittel der Zahl der Molekeln des Acetats steigt. Gerade so verhielten sich die Bleisalze. Weder durch Destillation, noch durch fractionirte Krystallisation der Bleisalze mit oder ohne Alkohol, noch durch fractionirte Krystallisation von Barytsalzen habe ich bis jetzt reines Ameisensaures Salz erhalten können, obwohl es in grossen Mengen vorhanden ist; aber von den vorwaltenden Essigsäure-Salzen wurde eine Krystallisation erhalten. Auf directe Weise lässt sich daher die Menge der gegenwärtigen Ameisensäure nicht bestimmen, wohl aber indirect durch Zerstörung der Ameisensäure, und Destillation der Essigsäure. Ich schätze, dass im Destillat aus Harn auf fünf Molekeln Essigsäure ungefähr ein Molekel Ameisensäure enthalten ist.

7. Bestimmung der Essigsäure und Ameisensäure, welche im täglichen Harn eines Mannes enthalten ist.

Der Harn, welchen ein gesunder Mann während vierzehn aufeinander folgenden Tagen und Nächten entleerte, wurde eingeeengt und mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt und eingedampft; die konzentrirte Lösung wurde wieder mit Schwefelsäure versetzt, und die Benzoesäure abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde abermals destillirt, und das Destillat mit kohlensaurem Blei gekocht. Das Filtrat gab ein Salz, welches nicht krystallisirt, während des Eindampfens Essigsäure verlor, und zuletzt theilweise in Wasser unlöslich wurde. Von einem Theil wurde zweibasisches Acetat in Krystallen erhalten. Das ganze Salz wurde jetzt mit Schwefelsäure zersetzt, und das Blei als Sulphat gewogen. Es wog 8.007 Grm. entsprechend 5.47 Grm. Bleimetall. Diess entspricht 8.59 Grm. Blei-Acetat aus dem Harn von elf Tagen, oder einer Ausscheidung von 3.12 Grm. Essigsäure, oder 0.288 Grm. für den Tag. Ich unterlasse es aus den gegebenen Gründen die Angaben für Ameisensäure zu berichtigen; die täglich ausgeschiedene Menge der letzteren mag sich auf 0.05 Grm. belaufen.

8. Ueber den Zustand, in welchem Essigsäure und Ameisensäure im Harn enthalten sein mögen.

Da diese Säuren aus dem Harn bis jetzt nur durch Processe erhalten werden können, welche offenbare Zersetzungen, wie z. B. die des Urochrom's, hervorbringen, so muss man die Möglichkeit

nicht aus dem Auge verlieren, dass auch sie, wie die Benzoesäure, Producte der Spaltung komplizirterer Substanzen sein können. Man kann aber bis jetzt derartige Substanzen nicht andeuten, und auf der andern Seite ebensowenig die Möglichkeit verläugnen, dass die Säuren einfach in Verbindung mit Basen sind. Die letztere Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch folgende Reaction.

Frischer Harn wird mit etwas Kalkmilch behandelt und filtrirt; es wird ihm dann Eisenchlorid zugesetzt, solange dasselbe einen Niederschlag bewirkt, und ausserdem ein kleiner Ueberschuss. Dieser Eisenniederschlag enthält beinahe die ganze Menge der Extractivstoffe und lässt sich daraus reine Kryptophansäure und Paraphansäure in grosser Menge darstellen. (Die betreffenden Versuche, bereits vor mehreren Jahren ausgeführt, hoffe ich später mitzutheilen.) Das Filtrat von dem Eisenniederschlag besitzt eine tiefrothe Farbe, ähnlich derjenigen, welche Eisensalze in Formiaten, Acetaten, Benzoaten, Succinaten, Schwefelcyaniden und anderen Salzen hervorbringen. Die Kryptophanate geben die Reaction ebenfalls. Allein auch das basische Eisenchlorid ist dunkelroth, und da der Harn stets Ammoniak enthält, wird sich wohl etwas basisches Eisensalz bilden; das Destillat von frischem Harn (ohne Säurezusatz) zeigt die Reaction in der That mit einem Tropfen Eisenchlorid sehr deutlich. Es ist daher vorläufig nicht möglich anzugeben, ob die Reaction einer der angeführten Säuren, oder allen, oder dem Schwefelcyan, oder basischem Chlorid zuzuschreiben ist.

Wenn man den Harn, oder ein Extract desselben, mit einer mässigen Menge Schwefelsäure mischt, und destillirt, so hat man in der Retorte einen eigenthümlichen Zustand der Ingredienzien, der nicht geradehin zu verstehen ist. Dieselben sind nämlich nicht etwa in der Gegenwart von Schwefelsäure, sondern nur in der einer milden chemolytischen Kraft. Die Schwefelsäure wird nämlich sozusagen eingewickelt von der chemischen Anziehung des Harnstoffs, und so lange Harnstoff vorhanden ist, wird kein Sulphat ausser dem des Ammoniaks gebildet. Obwohl im Harn-Extract ein wenig Hippursäure zersetzt, und ein wenig Benzoesäure abgeschieden wird, so bleibt doch viel Hippursäure unverändert in Lösung, und krystallisirt, nachdem das Extract Stunden lang gekocht hat. Wäre die Hippursäure in Gegenwart freier Schwefel- oder Salzsäure gewesen, so müsste sie durch halbstündiges Kochen gänzlich zersetzt worden sein. Derselben schützenden Wirkung des Harnstoffs ist es zuzu-

schreiben, dass in den aus Harnextracten während der Zersetzung des Urochrom's nach meiner Methode erhaltenen Destillaten niemals Salzsäure enthalten ist, obwohl sie stets Essig und Ameisensäure etc. enthalten. Salzsäure wird aus der Flüssigkeit nur durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure frei gemacht, und ihr Auftreten wird durch neue Erscheinungen in dem Extract sichtbar gemacht. Es wird schwarz und verliert seine vorher rothe Farbe; es setzt schwarze verkohlte Massen ab, welche von dem Uromelanin und den Harzen himmelweit verschieden sind. Aus solchem verkohlten Harn kann kein Uromelanin und überhaupt kein reines organisches Product erhalten werden. Diese Umstände nun machen es zweifelhaft, ob die Essig- und Ameisensäure als Producte der Chemolyse höherer organischer Körper, oder als aus ihren Salzen freigesetzt zu betrachten sind. Sie entwickeln sich zusammen mit der Kohlensäure, welche aus dem Harnstoff entsteht, und die Mischung beständig in gelindem Aufbrausen erhält. Die Schwefelsäure zersetzt auch von der Kryptophansäure nur einen kleinen Theil, aber sobald Salzsäure erscheint, wird die Kryptophansäure zerstört, und bildet einen Theil jener schwarzen theerartigen Massen, welche sich unter diesen Umständen absetzen. Diese eigenthümliche Reaction muss Jeder sorgfältig berücksichtigen, der diese Zersetzungen practisch zu studiren oder auch nur zu verstehen wünscht.

9. Vermuthliche schweflige Säure und salpetrige Säure.

Die Mutterlaugen der Salze, namentlich der Barytsalze der im vorigen beschriebenen Säuren, enthalten stets eine geschwefelte Säure, und eine andere, welche einige Reactionen der salpetrigen gibt. Für schweflige Säuren sprechen die folgenden Reactionen. Salpetersäure und Kochen gibt schwefelsauren Baryt (durch Umschmelzen mit kohlen-saurem Kali geprüft). Jodsaures Kali, Schwefelsäure und Stärke gibt sogleich starken blauen Niederschlag. Zink und Salzsäure entwickeln Schwefelwasserstoff. Wie ich schon oben angegeben habe, enthielten die Destillate nie Hydrothion, Blausäure, oder Schwefelcyanwasserstoffsäure. Die letztere namentlich war durch Verschwinden der Eisenchloridreaction in Salzsäure leicht ausgeschlossen. Dagegen ist der positive Beweis der drei Reactionen für schweflige Säure an sich schwach, indem ich gefunden habe, dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure ausser, wie schon bekannt, mit Salpetersäure oder Chlor Schwefelsäure, und mit Zink und Salz-

säure Hydrothion zu liefern, auch die Jodsäure reduziert, daher mit Jodat, Schwefelsäure und Stärke sogleich die zuerst von Price angegebenen bisher für diagnostisch auf schweflige Säure gehaltene Reaction gibt.

Die Möglichkeit, dass der Harn schweflige Säure enthalte, darf nicht geradezu verneint werden, da er ja zuweilen (siehe bei Thieren) unterschweflige Säure enthält (Schmiedeberg und Meissner), aus der schweflige Säure so leicht entsteht. Doch muss auch nicht vergessen werden, dass man es in diesen Reactionen mit einem bisher unbekannten schwefelhaltigen Körper zu thun haben könnte. Diess hat mir namentlich folgende Thatsache lebhaft eingeschärft.

Die oben unter 1) erwähnten 126 Grm. Acetat und Formiat aus faulem Harn wurden mit kaltem Alkohol von 85 % ausgezogen. Eine kleine Menge flockiges Salz blieb zuletzt unlöslich in Alkohol, kaltem und kochendem Wasser in kleiner Menge. Das trockne Salz im Röhrchen erhitzt gab stinkende Gase aus und hinterliess schwarz-graues Schwefelblei, das mit Salzsäure Hydrothion entwickelte. Diess schien das Verhalten des Rhodanbleis oder auch des schweflig sauren Bleis. Allein da ich reines Schwefelcyan-Blei darstellte und verglich, stellten sich die Unterschiede bald heraus. Das synthetische gab mit Jodat, Schwefelsäure und Stärke sogleich blaue Reaction, das Bleisalz aus Harn keine Reaction. Ich dachte nun, ich hätte das Salz durch Kochen mit Wasser verändert, oder zerstört, da viele Handbücher nach Liebig angeben, dass das Rhodanblei durch Kochen mit Wasser zersetzt werde. Allein ich fand, dass mein krystallisirtes, weisses (nicht gelbes, wie die Handbücher sagen) Salz von kochendem Wasser nicht nur nicht verändert, nicht in ein unlösliches unbekanntes gelbes Salz und eine saure unbekannte Lösung verwandelt, sondern ganz einfach aufgelöst und nach dem Filtriren wieder schön krystallisirt und weiss abgesetzt wurde. Jeder Tropfen der Lösung gab mit Jodat, Schwefelsäure und Stärke blaue Reaction. Somit kann mein unlösliches schwefelhaltiges Bleisalz aus Harn weder Rhodanid noch Sulphit sein, und muss weiter untersucht werden. Es könnte z. B. Sulphit gewesen, und jetzt nach Jahre langem Stehen in Sulphat übergegangen sein; und diess könnte mit hyper-basischem Acetat beim Glühen Sulphit liefern. Dass nämlich eine kleine Menge Sulphit bei jahrelangem Aufbewahren in Sulphat übergeht, ergibt sich aus der Beobachtung meiner Barytsalze der

flüchtigen Säuren aus Harn. Dieselben, oder ihre Mutterlauge gaben vor acht Jahren die oben angeführten Reactionen auf schweflige Säure, namentlich die mit Jodat, also Jodsäure sehr stark. Jetzt aber geben sie keinerlei Reaction mit Jodsäure und Stärke; die Säure, welche diese Reaction gab, ist verschwunden.

Dagegen geben diese Barytsalze (besonders 1) 53 Grm.) jetzt die für salpetrige Säure diagnostisch erachtete Reaction mit Jodkalium, Schwefelsäure und Stärke. Die Reaction ist etwas langsam, insofern die Mischung zuerst roth, dann violett, und endlich blau und schwarz, beim Verdünnen wieder ächt blau wird, ein Vorgang, der mehrere Minuten dauert.

Wir haben also hier die Thatsachen, welche vor Jahren den Stoff zu dem Streite zwischen Bence Jones und Lehmann abgaben. Mir scheint es jetzt, als habe Jeder richtig gesehen was er berichtet, und interpretirt; nur verstehe ich nicht, wie Lehmann mit Jodkalium schweflige Säure finden konnte, wenn nicht, wie ihm Bence Jones einwirft, sein Reagenz jodsaures Kali enthielt. Um dem Leser Zweifel zu ersparen, stelle ich hier fest, dass in meinen Versuchen die Möglichkeit dieser Verwechslung sorgfältig ausgeschlossen war.

Die Versuche Schönbein's, wonach es wahrscheinlich ist, dass der Harn des Menschen wirklich salpetrige Säure enthält, sind bekannt. Alles Trinkwasser, dann viele Getränke wie Bier, viele Pflanzensäfte enthalten Salpeter und salpetrige Säure, welche nach dem Genuss als Salze im Harn wieder austreten. Demgemäss wird ihre Anwesenheit darin durch Reagentien bestätigt. Wie leicht könnte nun ein kleiner Theil in ein Destillat übergehen, ungeachtet der bekannten Zersetzung, welche salpetrige Säure und Harnstoff auf einander ausüben. Ein Harnextract ist eben nicht nur eine Lösung von Harnstoff, wie ich oben auseinandergesetzt habe; ferner bestimmt die Schwefelsäure gerade eine Tension in der Ammoniakrichtung; somit kann etwas freigesetzte salpetrige Säure dem Harnstoff gerade so gut durch schnelles Verdampfen entzogen werden, wie die Hippursäure von der Schwefelsäure durch grössere Verwandtschaft der letzteren zum Harnstoff beschützt wird; oder gerade weil die Verwandtschaft des Harnstoffs zur Schwefelsäure überwiegt, hat er nicht auch zugleich seine Labilität für salpetrige Säure. Eine Art von Reaction, durch Menge begünstigt, vermindert oder schliesst aus die Neigung zu einer anderen.

Aus dem vorgehenden wird man leicht schliessen, dass Reactionen von an sich verlässlichem Character auf komplizirte Mischungen angewandt nur einen gewissen führenden Werth, aber keine endgültige Beweiskraft besitzen. Wenn ich zu ganz frischem Harn jodsaures Kali, Stärkekleister und Schwefelsäure setze, erhalte ich sogleich eine rothe, schnell blau und schwarz, beim Verdünnen wieder rein blau werdende Reaction, gerade wie im Destillat aus Extrakt. Nun entfärbt aber der Harn blauen Jodkleister (Schönbein), die Reaction verschwindet wieder, wenigstens zum Theil. Daher sind hier mehrere Körper in einem sehr komplizirten Spiele begriffen, schweflige Säure, oder Schwefelcyanwasserstoffsäure, oder eine ähnlich wirkende schwefelhaltige noch unbekannte Säure, könnten die Jodsäure reduzieren; was aber das Jodstärkeblau wieder verschwinden macht ist noch viel räthselhafter. Es wird zuweilen angenommen, dass diess durch reduzierende Substanzen bedingt sei. Dergleichen gibt es in Massen in Harn, wie man durch seine langdauernde Wirkung auf Uebermangansäure feststellen kann. Allein alle diese Annahmen führen zu keiner gültigen Erklärung. Daher gibt es hier keinen Weg zum Beweis als den der Isolirung der in Frage stehenden Substanzen durch Fällungs- und Lösungsmittel, und ihrer Elementaranalyse. So z. B. müsste Gscheidlen in seinem Bleiniederschlag nicht nur das Blei und den Schwefel, sondern auch den Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt, um die Gegenwart von Rhodan bewiesen zu haben.

Ich füge hier an, dass die Gegenwart kleiner Mengen von Schwefel im Harn, der nicht durch Baryt gefällt werden konnte, ehe der Harnrückstand mit Salpeter gegläht war, zuerst von Ronald's (Philos. Transact. Lond. 1847 p. 461) beobachtet, und dessen Menge mehrfach bestimmt wurde. Ferner machte auch Griffiths (Medical Gazette Lond. März 1848) ähnliche Beobachtungen und Bestimmungen, und fand, dass die Einnahme von Schwefel die Exkretion der beiden Formen von Schwefel im Harn auf's Doppelte vermehrte. Danach wäre die historische Einleitung von Gscheidlen's sonst an neuen Gesichtspunkten und Thatsachen reicher Abhandlung zu berichtigen und zu vervollständigen.

Nachschrift.

Nach einer genauen Bestimmung lösen 1000 Theile Wasser von 15° 3 Theile Schwefelcyanblei. Heisses Wasser löst das Mehrfache dieser Menge. Eine kalt gesättigte Lösung von Schwefelcyanblei auf die Hälfte abgedampft, setzt grosse Krystalle ab, davon ich einige analysirt habe.

	Theorie.	Gesunde.
C . .	7.43	7.46
N . .	8.66	8.64
Pb . .	64.08	63.66
S . .	19.83	20.04
	<u>100.00</u>	<u>100.00.</u>

Die Kohlen- und Stickstoffbestimmung sind durch Verbrennung im Vakuum mit vorher im Vakuum geglühtem Kupferoxyd ausgeführt worden. Der Stickstoff ist zweimal bestimmt worden. Demnach sind die Krystalle reines Schwefelcyanblei.

Die aus dem Angeführten folgende Kritik des Verfahrens des Herrn Gscheidlen kann sich der Leser nun leicht selbst machen, wenn er sich erinnert, dass das Product dieses Autors durch Erhitzen auf dem Wasserbad gebildet, und dann ausgekocht wurde. Wenn überhaupt Schwefelcyanblei in Frage war, musste das Meiste davon in der Abkochung verloren gehen.

Die Reaction, welche Harn mit Jodsäure und Stärke gibt, rührt von Harnsäure her. Jedes Urat gibt die Reaction, sogar eine kalt gesättigte Lösung von reiner Harnsäure in Wasser gibt noch röthliche Färbung.

Speichel gibt die Reaction mit Jodsäure und Stärke augenblicklich. Dieselbe eignet sich daher vortrefflich zu Demonstrationen in Vorlesungen.

In Harn und Speichel verschwindet das Blau nach einiger Zeit, da andere Substanzen das Jod der Stärke entziehen.