

mit kohlensaurem Kali und Alkohol digerirt und dann wie oben weiter verfährt.

Zur genaueren Kenntniss des menschlichen Harns. Schönbein (Journ. f. pract. Chem. Bd. 92, pag. 152) beschreibt eine Reihe höchst interessanter Versuche mit menschlichem Harn, deren Hauptresultate hier ihren Platz finden mögen. Zunächst fand Schönbein die von Pettenkofer und anderen (Trousseau und Dumontpallier) beobachtete Thatsache bestätigt, dass frischer Harn in ziemlich hohem Grade die Eigenschaft besitzt, Jod zu binden, oder, was dasselbe ist, die Jodstärke zu entbläuen. Ein Raumtheil frisch gelassenen, sauer reagirenden Harns mit 4 Raumtheilen stark rothbraunen Jodwassers versetzt, lieferten ein Gemisch, das nach wenigen Minuten der Stärkekleister nicht im Mindesten zu bläuen vermochte und nur noch schwach gelblich gefärbt war; demselben konnten jedoch im Laufe einiger Tage noch weitere 10 Raumtheile der besagten Jodlösung zugefügt werden, ohne dass das Gemisch den Kleister gebläuet hätte. Bei Mitwirkung von Wärme ging die Jodbindung und die damit verbundene Entfärbung des Urins ungleich schneller von statten. — Mittelst thierischer Kohle völlig entfärbter Harn vermag zwar auch noch Jod zu binden, aber merklich weniger als der gleiche nicht entfärbte Harn. — Selbstverständlich wird die besagte Jodbindung durch oxydirbare Stoffe des Urines bewirkt, und aus der Thatsache, dass der Farbstoff dieser Flüssigkeit durch das Jod zerstört wird und der entfärbte Harn weniger Jod als der gefärbte bindet, geht hervor, dass das Harnpigment eine der oxydirbaren Materien sei, welche an besagter Jodbindung Theil nehmen. Als eine zweite durch Jod leicht oxydirbare Substanz erkennt Schönbein die Harnsäure und ihre Salze. — Ich muss hier bemerken, dass früher schon Corvisart die jodbindende Kraft der Harnsäure beobachtete, wodurch letzterer zu dem Vorschlag veranlasst wurde, den Harnsäuregehalt des Harns durch Titriren mit Jod zu bestimmen (L'Union méd. X. No. 43. 1863). Petit (ebendasselbst No. 51. 1863) und ebenso Terreil (Gazette des Hôpitaux No. 63. 1863) haben in der That eine Reihe derartiger Versuche angestellt, die später Oskar Huppert (Bestimmung der Harnsäure durch Titriren mit Jod. Inauguraldissertation. Leipzig 1864) veranlassten, diese vorgeschlagene Methode einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Huppert gelangte wie Schönbein zu demselben Resultat, dass neben der Harnsäure noch andere Körper im Urin jodbindend wirken und nach der von letzterem beobachteten gleichzeitigen Entfärbung des Urins unterliegt

es wohl keinem Zweifel mehr, dass die Pigmente an dieser Reaction Theil haben.

Hat man Urin hinreichend lange mit Ozon behandelt, d. h. so lange bis er letzteres nicht mehr merklich zerstört, so hat derselbe, da die Farbstoffe durch Ozon zerstört und auch nach v. Gorup-Besanez die Harnsäure oxydirt wird, auch das Vermögen verloren, die wässerige Jodstärke zu entbläuen. Schüttelt man solchen Harn mit amalgamirten Zinkspänen einige Zeit zusammen, oder lässt man Metall und Flüssigkeit mehrere Tage mit einander in Berührung stehen, so wird der abfiltrirte Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief bläuen. Solcher Harn, der selbstverständlich vollkommen farblos ist, mit ein wenig Pyrogallussäure versetzt, bräunt sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort auf das Augenfälligste, und hängt man in einem verschlossenen Gefäss über diesem Gemisch einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapier, oder ein durch Indigolösung mässig gefärbtes Papier auf, so wird jener bald tief gebläut und letzterer nach einiger Zeit gebleicht werden. Diese Reactionen rühren von einem Nitritgehalt des Harns her und beruhen zunächst auf NO_2 , welches nach Schönbein sich bei Anwesenheit von Pyrogallussäure und SO_3 selbst aus sehr verdünnten Lösungen salpetrigsaurer Salze entbindet, alsdann mit dem Sauerstoff der Luft Untersalpetersäure bildet, die nun das Jodkaliumkleisterpapier bläut und das Indigopapier bleicht. (Diese Zeitschrift Bd. 1. pag. 319.) Derselbe Urin bläute auch sofort die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur, so dass also über die Nitrithaltigkeit desselben kein Zweifel walten kann. — Wie aber ist dieses salpetrigsaure Salz entstanden? Enthält der Urin selbst Nitrat, was wohl kaum zu bezweifeln, da ja alles Quell- und Flusswasser, sowie auch viele als Speise dienenden Pflanzen, Kohl, Spinat, Salat, kleine Mengen salpetrigsaurer Salze enthalten, so ist es leicht, sich über die Bildung des fraglichen Nitrits Rechenschaft zu geben. Bekanntlich hat Schönbein gezeigt, dass das Zink, mit gelösten Nitraten in Berührung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur letztere zu Nitriten reducirt, offenbar wird diess auch mit den im Urin enthaltenen salpetersauren Salzen der Fall sein.

Schönbein zeigt ferner, dass auch bei der Harngährung das Nitrat des Harns zu Nitrit reducirt wird. Ueberlässt man frischen Harn sich selbst, so zeigt er sehr bald die Eigenschaft den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Nach längerem Stehen (8—12 Tage) bringt er diese Reaction in noch viel höherem Grade hervor, um jedoch dieses Vermögen nach und nach wieder gänzlich zu

verlieren. Ist der Harn in dem Stadium, wo er den angesäuerten Jodstärkekleister am tiefsten bläut, so gibt er auch die oben angeführten und beschriebenen Reactionen mit Pyrogallussäure und Wasserstoffschwefel. Diese Reactionen rühren gleichfalls wieder von einem Nitritgehalt des Harns her, von dem anzunehmen ist, dass er bei dem Gährungsact aus dem Nitrat des Harns entstanden ist. — So lange der Harn völlig klar ist, zeigt er nach Schönbein's zahlreichen Versuchen niemals Nitritreactionen, tritt jedoch Trübung ein, so folgte dieser aber auch dann die Nitritbildung. Jetzt beobachtet man auf der Oberfläche des Urins, falls derselbe an der offenen Luft steht, auch die Bildung von Harnpilzen, die zuerst wie kleine Pünktchen zum Vorschein kommen, später zu kreisrunden, grünlich aussehenden Scheiben anwachsen, die zuletzt den Urin völlig bedecken. Schönbein hat sich nun durch eine grosse Reihe von Versuchen schon früher überzeugt, dass sehr verschiedene organische Materien mehr oder minder rasch reducirend auf die Nitrate einwirken, hier aber gefunden, dass gerade die Substanz der Harnpilze auf Nitrate kräftiger reducirend wirkt als viele anderen und namentlich die in frischem Urin enthaltenen organischen Materien. Nach Schönbein ist es daher hauptsächlich die Pilzmaterie, welche zunächst die Umwandlung des Nitrats zu Nitrit und die schliessliche Zerstörung des letzteren bewirkt, eine Wirkung woran jedoch auch andere organische Materien, wie z. B. die harnsauren Salze, einigen Theil haben können. Erhitzt man jedoch den Urin zuvor zum Kochen, oder versetzt man ihn mit etwa 1 % Wasserstoffhyperoxyd, so wird die Pilzbildung verzögert und gleichzeitig auch die Bildung von Nitrit auffallend verlangsamt.

Schüttelt man amalgamirte Zinkspäne mit Wasser und atmosphärischer Luft zusammen, so wird nach Schönbein's Anschauung bekanntlich O zu \oplus und \ominus gespalten. Ersterer verbindet sich mit dem HO zu $\text{HO} + \oplus$, während letzterer oxydirend auf das Zink und bei Anwesenheit organischer Stoffe auch oxydirend auf diese wirkt. Schüttelt man in gleicher Weise Zinkspäne mit Harn und Luft, so wird ein Theil der jodbindenden Substanz des Harns zerstört, und gleichzeitig bemerkte Schönbein einen eigenthümlichen Geruch, welchen man nicht selten in schwachem Grade an frischem normalem Harn wahrnimmt. Ungleich stärker tritt der Geruch auf, wenn der Harn vor dem Schütteln mit dem Metall durch SO_2 etwas angesäuert wurde. Die unter diesen Umständen zum Vorschein kommende riechende Substanz besitzt folgende Eigenschaften:

1. Durch ozonisirten Sauerstoff, durch Lösungen der Permanganate und Hypochloride, durch in Wasser vertheilte Superoxyde, ebenso durch Chlor, Brom und Jod wird die Substanz sofort zerstört. Durch Jod gefärbter Kleister wird also mehr oder minder rasch entbläut.

2. Eine Anzahl farbloser Metallsalze wird durch die riechende Materie gefärbt. Ein auf Papier mit Silberlösung geschriebener Buchstabe wird geschwärzt, ebenso ein mit Bleilösung geschriebener. Cadmium- und Antimonsalze werden gelb, letztere schliesslich rothbraun.

3. Alle gelösten Alkalien bringen die riechende Materie augenblicklich zum Verschwinden. Sie wird gebunden und kann durch Säuren wieder in Freiheit gesetzt werden. Daher auch mit Alkalien versetzter Urin beim Schütteln mit amalgamirtem Zink den Riechstoff nicht entwickelt, sofort aber nach dem Zusatz einer Säure.

Diese riechende Substanz verhält sich demnach wie Schwefelwasserstoff. Schönbein hält sie jedoch für eine besondere schwefelhaltige Verbindung. Eindampfen des Harns benimmt ihm nicht die Fähigkeit unter den genannten Umständen die riechende Substanz zu erzeugen; er entbindet sie im Gegentheil um so reichlicher, je stärker er durch Eindampfen concentrirt ist. Harn auf den zehnten Theil seines ursprünglichen Volums eingedampft und mit SO_2 angesäuert, entwickelt mit amalgamirten Zinkspänen etc. so viel der riechenden Materie, dass selbst mit Brechweinstein oder einer Cadmiumsalzlösung getränkte Papierstreifen ziemlich roth dadurch gefärbt werden. Jedenfalls haben die Sulfate des Urins nichts mit der Bildung dieser Substanz zu thun, da mit Chlorbaryum ausgefallter Urin sich genau wie gewöhnlicher verhielt.

Ueber die Bildung einer fluorescirenden Substanz beim Faulen des menschlichen Harns. Lässt man Harn so lange an der Luft stehen, bis er wieder nitritlos geworden ist und auf seiner Oberfläche eine dicke Pilzschicht sich gebildet hat, so zeigt die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit nach Schönbein's Beobachtungen, eine merklich starke Fluorescenz von smaragdgrünem Licht. Geringe Mengen der stärkeren organischen und unorganischen Säuren einem derartigen Harn beige-mengt, heben dessen Fluorescenz sofort auf, welche jedoch durch Alkalien wieder hervorgerufen werden kann. Diese Substanz verhält sich demnach wie das Aesculin und bildet wie dieses einen Gegensatz zum Chinin, dessen Fluorescenz bekanntlich durch die gleichen Säuren noch gesteigert wird. Die Wasserstoffsäuren des Jods, Chlors und Broms jedoch schwächen diess Vermögen der gelösten Chininsalze zu fluoresciren