

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

221-2
50 a

schwefel (ohne Ueberschuss) entfärbte Indigotinktur, welche beim Vermischen mit Wasser, das verschwindend kleine Mengen eines salpetrigsauren Salzes enthält, noch augenblicklich und deutlichst gebläut wird. Da es bisweilen geschieht, dass einer schwach nitrihaltigen Flüssigkeit noch anderweitige (reducirende) Materien beigemischt sind, welche die Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters verhindern, nicht aber diejenige der entfärbten Indigotinktur, so ist in einem solchen Falle die Anwesenheit sehr kleiner Mengen eines salpetrigsauren Salzes nur durch das letzterwähnte Reagens zu erkennen, wie aus den Angaben der folgenden Mittheilungen erhellen wird.

3) Ein Beitrag zur genauern Kenntniss des menschlichen Harnes.

Wie noch nichts vollkommen gekannt ist, so auch nicht der viel untersuchte Harn, an dem ich unlängst bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Verbreitung katalytisch wirksamer Materien in thierischen Flüssigkeiten eine Reihe von Thatsachen ermittelte, welche mir der Beachtung sowohl der Chemiker als Physiologen nicht ganz unwerth zu sein scheinen. Herr Pettenkofer hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass frischer Harn in einem auffallenden Grade das Vermögen besitze, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, ohne dass meines Wissens der ausgezeichnete Münchner Gelehrte die Ursache dieser Wirkung näher angegeben hätte. Meine über den gleichen Gegenstand angestellten Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Ein Raumtheil frisch gelassenen, deutlich sauer reagirenden und honiggelb gefärbten Harnes mit vier Raumtheilen stark rothbraunen Jodwassers versetzt, lieferte ein Gemisch, das nach wenigen Minuten den Stärkekleister nicht im Mindesten mehr zu bläuen vermochte und nur noch

schwach gelblich gefärbt war; demselben konnten jedoch im Laufe einiger Tage noch weitere zehn Raumtheile der besagten Jodlösung zugefügt werden, ohne dass das Gemisch den Kleister gebläut hätte und kaum ist nothwendig zu bemerken, dass unter Mitwirkung der Wärme diese Jodbindung und die damit verbundene Entfärbung des Harnes ungleich rascher als bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Nicht unerwähnt darf aber die Thatsache bleiben, dass ein z. B. aus vier Raumtheilen Jodwassers und einem Raumtheile Harnes bestehendes Gemisch, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure noch augenfälligst thut, auf welche Reaction ich weiter unten wieder zurückkommen werde.

Mittelst thierischer Kohle völlig entfärbter Harn vermag zwar auch noch Jod zu binden, aber merklich weniger als der gleiche nicht entfärbte Harn, und bei einem Versuche fand ich, dass die Menge des durch ersteren gebundenen Jodes nur zwei Drittel von derjenigen betrug, welche der nicht entfärbte Harn zu binden vermochte, wobei es kaum nöthig ist zu bemerken, dass durch Chlor oder Brom dieses gebundene Jod wieder frei werde.

Selbstverständlich wird die besagte Jodbindung durch oxydirbare im Harn enthaltene Materien bewerkstelligt 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. Da das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke durch die Harnsäure und deren Salze entfärbt wird und bekannt ist, dass auf diese Substanzen bei Anwesenheit von Wasser die Salzbildner zersetzend einwirken und die genannte Säure wie auch einige ihrer alkalischen Salze nie fehlende Bestandtheile des Harnes ausmachen, so ist nicht daran zu zweifeln, dass das Vermögen dieser

Flüssigkeit, Jod zu binden, also das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, hauptsächlich auf ihrem Gehalt an Harnsäure und deren Salzen beruhe. Was die letztern, namentlich das saure, harnsaure Kali, Natron und Ammoniak betrifft, so wirken sie nach meinen Beobachtungen noch rascher als die Harnsäure entfärbend auf das Jodwasser u. s. w. ein, wobei noch zu bemerken ist, dass die hierdurch erhaltene und den Kleister nicht mehr bläuende Flüssigkeit beim Zufügen verdünnter Schwefelsäure denselben augenblicklich und noch merklich stark bläut, welche Reaction nach meinem Dafürhalten von kleinen Mengen eines unter diesen Umständen gebildeten jodsauren Salzes (Kali-, Natronjodates u. s. w.) herrührt. Während nämlich ein Theil Jodes auf die Harnsäure einwirkt, setzt sich ein anderer Theil dieses Salzbildners mit der alkalischen Basis des harnsauren Salzes in Jodmetall und Jodat um, und fügt man nun dem gelösten Gemisch verdünnte Schwefelsäure zu, so wird die hierdurch frei gewordene Jodsäure mit der vorhandenen Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser sich umsetzen. Da nun der Harn ausser freier Harnsäure auch noch harnsaure Salze mit alkalischer Basis enthält, so erklärt sich hieraus die oben erwähnte Thatsache, dass ein Gemisch frischen Harnes und Jodwassers, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure thut.

Nach diesen Angaben versteht es sich nun von selbst, dass wie der Harn, so auch die harnsäurehaltigen Sedimente dieser Flüssigkeit auf das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke entfärbend einwirken und kaum wird noch die Angabe nöthig sein, dass der Harnstoff auf die beiden letztern ohne alle Wirkung ist.

Noch verdient hier die Thatsache der Erwähnung, dass die Anwesenheit kleiner Mengen einer kräftigen Säure die Wirksamkeit des Jodes gegenüber den oxydirbaren Harn-

bestandtheilen merklich stark abschwächt, wie daraus erhellt, dass mit Schwefel- oder Salzsäure versetzter Harn das in Wasser gelöste Jod ungleich langsamer bindet, als diess der gleiche, aber unangesäuerte Harn thut. 100 Gramme frischen Harnes, denen nur fünf Tropfen Vitriolöl zugefügt worden, mit der gleichen Menge Jodwassers versetzt, liefern ein Gemisch, welches bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Minuten stehen muss, bevor es aufhört, den Stärkekleister zu bläuen, wogegen die gleiche Menge des unangesäuerten Harnes 400 Gramme Jodwassers beinahe augenblicklich der Fähigkeit beraubt, den Kleister zu färben. Ohne Zweifel hängt dieses Verhalten mit der von mir unlängst besprochenen Thatsache zusammen, dass schwefel- oder salzsäurehaltiges Jodwasser die Indigotinktur nur höchst langsam zerstört, die säurefreie Jodlösung dagegen die abgestumpfte Indigotinktur ziemlich rasch entbläue.

Bekanntlich zerstört das Ozon alle organischen Farbstoffe, wie es auch nach den Versuchen von Gorup oxydirend auf die Harnsäure einwirkt, wesshalb es nicht auffallen kann, dass der Harn Ozon aufnimmt und dadurch sowohl entfärbt, als auch noch anderweitig verändert wird. Hat man Harn hinreichend lang mit Ozon behandelt, d. h. so lange, bis er letzteres nicht mehr merklich zerstört, so hat derselbe auch das Vermögen verloren, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, und schüttelt man solchen Harn mit amalgamirten Zinkspähnen 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 bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort auf das Augenfälligste und hängt man in einem verschlossenen Gefässe über diesem Gemisch einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapier oder

ein durch Indigolösung mässig stark gefärbtes Papierstück auf, so wird jener bald tief gebläut und letzteres nach einiger Zeit vollständig gebleicht erscheinen. Diese Reactionen rühren von einem Nitritgehalte des Harnes her und beruhen zunächst auf NO_2 , welches sich nach meinen Erfahrungen bei Anwesenheit von Pyrogallussäure und SO_2 selbst aus äusserst verdünnten Lösungen salpetrigsaurer Salze entbindet, mit dem in der atmosphärischen Luft des Gefässes vorhandenen O Untersalpetersäure bildend, von welcher bekanntlich schon kleinste Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und durch Indigolösung gefärbtes Papier zu bleichen vermögen (man sehe in Fresenius' Zeitschrift meine Angaben über die empfindlichsten Reagentien auf die Nitrite). Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass der in Rede stehende Harn auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinktur augenblicklich zu bläuen vermöge, so dass also über die Nitriethaltigkeit desselben kein Zweifel walten kann.

Es fragt sich nun, wie dieses salpetrigsaure Salz entstanden sei. Nimmt man an, dass schon in dem frischen Harne kleine Mengen eines Nitrates enthalten seien, so ist es leicht, über die Bildung des fraglichen Nitrites sich Rechenschaft zu geben. Bekanntlich haben meine Versuche dargethan, dass das Zink, mit gelösten Nitraten in Berührung gesetzt, diese Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Nitriten reducire; ist nun meiner Annahme gemäss ein salpetersaures Salz im frischen Harne vorhanden, so muss dasselbe durch das genannte Metall ebenfalls in Nitrit verwandelt werden.

Woher aber das Nitrat im frischen Harne? Nach meinen Untersuchungen enthält alles Quell-, Fluss-, Seewasser u. s. w., wie auch viele als Speise dienende Pflanzen: Kohl, Spinat, Salat u. s. w. kleine Mengen salpetersaurer Salze, welcher Umstand die ausnahmslose Nitriethaltigkeit des Har-

nes leicht begreiflich macht. Ob aber alles in dieser Flüssigkeit vorkommende Nitrat von Speise und Trank herrühre, dürfte schwer zu entscheiden sein, da möglicher-, wenn auch sehr unwahrscheinlicher Weise ein kleiner Theil dieses Salzes innerhalb des Organismus sich gebildet haben könnte.

Bekanntermassen erleidet der bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Harn mannigfaltige Veränderungen, deren Inbegriff man die Harngährung zu nennen pflegt und von welchen stofflichen Wandelungen ich vollen Grund habe anzunehmen, dass sie bei Weitem noch nicht alle gekannt, geschweige verstanden seien. Meine über diesen so interessanten Gegenstand gemachten Beobachtungen und angestellten Versuche haben zur Ermittlung folgender Thatsachen geführt.

Vier bis sechs Tage lang bei $6-10^{\circ}$ sich selbst überlassener Harn, gleichgiltig ob offen an der Luft stehend, oder von ihr abgeschlossen, zeigt die Eigenschaft, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Nach acht- bis zwölftägigem weitem Stehen bringt er diese Reaction in noch viel stärkerem Grade hervor, um jedoch dieses Vermögen nach und nach wieder gänzlich zu verlieren. Bei etwas höherer Temperatur, z. B. bei $16-20^{\circ}$ finden diese Veränderungen ungleich rascher statt, so dass bisweilen schon nach acht- bis zwölfstündigem Stehen der Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister deutlichst zu bläuen vermag, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass Harn von dem gleichen Individuum zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst völlig gleichen Umständen verschieden lang stehen muss, bevor er fähig ist, die besagte Reaction hervorzubringen. Ich habe z. B. den Fall beobachtet, dass Harn, um 10 Uhr Vormittags gelassen, schon nach 12 Stunden den Jodkaliumkleister deutlichst bläute, während der zwei Stunden später von der gleichen Person gelassene Harn drei volle Tage stehen musste, ehe er diese

Wirkung zu verursachen vermochte, obgleich beide Harnportionen neben einander in dem gleichen Zimmer standen.

Ist der Harn in dasjenige Stadium seiner freiwilligen Zersetzung getreten, in welchem er den angesäuerten Jodkaliumkleister am Tiefsten bläut, so vermag er auch, wenn mit ein wenig Pyrogallus- und verdünnter Schwefelsäure vermischt, einen (in einem Gefäss) über ihm aufgehängenen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapiere rasch auf das Tiefste zu bläuen, wie auch ein mit Indigotinktur gefärbtes Papierstück in nicht gar langer Zeit vollständigst zu bleichen. Dass solcher Harn ebenfalls die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung sofort zu bläuen vermöge, bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung.

Natürlich rühren diese Reactionen gleichfalls wieder von einem Gehalte des Harnes an Nitrit her, von welchem Salze obigen Angaben gemäss anzunehmen ist, dass es aus einem schon im frischen Harn vorhandenen Nitrat entstanden sei.

Meine frühern Versuche haben gezeigt, dass alle in Wasser gelösten salpetersauren Salze, diejenigen mit alkalischen Basen nicht ausgenommen, nicht nur durch Wasserstoff, Zink, Kadmium u. s. w., sondern auch durch sehr verschiedenartige organische Substanzen: Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. allmählig erst zu Nitriten reducirt und diese Salze selbst wieder bei noch längerer Einwirkung der genannten reducirenden Materien des Gänzlichen zerstört werden. Man möchte desshalb geneigt sein zu vermuthen, dass die schon im frischen Harn enthaltenen oxydirbaren Substanzen, z. B. die Harnsäure und deren Salze, auf das in ihm vorhandene Nitrat in der Weise einwirkten, dass sie es erst in Nitrit verwandelten, später aber auch noch dieses Salz zerstörten. Wie man sieht, würde durch eine solche Annahme die That- sache erklärlich, dass der sich selbst überlassene Harn erst die Fähigkeit erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w., diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit

wieder verliert. Zu Gunsten einer solchen Erklärung liesse sich auch noch die Thatsache anführen, dass gelöstes Ammoniaknitrat u. s. w. mit Harnsäure oder deren Salzen einige Zeit in Berührung gesetzt, nitritartig wird.

Es liegen jedoch einige Thatsachen vor, welche der Vermuthung vollen Raum geben, dass der Hergang der Sache nicht ganz so einfach sei und zu der besprochenen Nitritbildung andere als die erwähnten Materien das Wesentlichste beitragen. Bevor ich aber diese thatsächlichen Gründe näher angebe, muss ich noch bemerken, dass der Harn, nachdem er schon so nitritartig geworden ist, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen zu können, doch noch in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, Eigenschaften, welche sich gegenseitig auszuschliessen scheinen, die aber beweisen, dass in einem solchen Harne neben einer oxydirenden Materie (Nitrit) auch noch oxydizable oder jodbindende Substanzen enthalten seien. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich jedoch ganz einfach durch die oben erwähnte Thatsache auf, dass die Gegenwart einer kräftigen Säure die Einwirkung des Jodes auf die Harnsäure oder deren Salze stark hemmt, wesshalb in dem vorliegenden Falle das Jod schneller ausgeschieden, als durch die zuletzt genannten Säuren und Salze des Harnes wieder gebunden wird, welcher Umstand, wie man leicht einsieht, die Bläuung des Stärkekleisters möglich macht. Noch muss ich beifügen, dass auch der Harn, welcher durch hinreichend langes Stehen wieder nitritlos und alkalisch geworden ist, immer noch in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, auch nachdem die Flüssigkeit durch eine Säure vollkommen neutralisirt worden ist, was beweist, dass die im frischen Harne schon enthaltenen reducirenden Materien auch noch im alten vorhanden sind.

Meinen Beobachtungen gemäss, und ich darf wohl sagen, über diesen Gegenstand Hunderte gemacht zu haben, zeigt der Harn, so lange er noch völlig klar ist, niemals die Nitritreactionen; fängt er aber an, sich deutlich zu trüben, so hat er auch die Fähigkeit erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister, oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinktur zu bläuen, und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass der Harn auf letzteres Reagens schon deutlichst bläuend einwirkt, wenn er das erstere noch ungefärbt lässt, wovon der Grund darin liegt, dass obigen Angaben gemäss auch selbst bei Anwesenheit von Schwefelsäure die im Harn enthaltenen reducirenden Materien doch immer noch, wenn auch langsam bindend, auf freies Jod einwirken. Tritt nun der Fall ein, dass nur sehr geringe Mengen Jodes aus dem Jodkalium des Kleisters entbunden werden, so treten dieselben im Augenblicke ihres Freiwerdens sofort wieder in den gebundenen Zustand, wesshalb sie auch den Kleister nicht zu bläuen vermögen. Was aber die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung betrifft, so bläut sie sich gleich leicht, ob neben einem Nitrite auch noch Harnsäure u. s. w. vorhanden sei oder nicht, wesshalb sie in gegebenen Fällen ein noch viel empfindlicheres Reagens ist, als selbst der Jodkaliumkleister.

Bald nachdem die Trübung des Harnes und die ihr auf dem Fusse folgende Nitritbildung eingetreten ist, kommen, falls die Flüssigkeit an der offenen Luft steht, auf deren Oberfläche kleine Pünktchen zum Vorschein, welche allmählig zu kreisrunden, grünlich aussehenden Scheiben anwachsend im Laufe einiger Wochen den Urin völlig bedecken. Bringt man solche nitritlose Harnpilze zu frisch gelassenem Harn, so wird derselbe viel früher die Nitritreactionen zeigen, als diess Portionen des gleichen Harnes thun, welche man für sich allein unter sonst gleichen Umständen sich selbst überlässt. Mittelst der durch Wasserstoffschwefel entfärbten

Indigotinktur fand ich, dass frischer Harn, nachdem er bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Stunde lang mit Harnpilz in Berührung gestanden hatte, bereits deutliche Spuren eines Nitrites enthielt, während der gleiche Harn erst nach mehrstündigem Stehen den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermochte. Unter dem Einflusse besagter Pilze wird auch das im Harn entstandene Nitrit ziemlich rasch zerstört, wie daraus erhellt, dass verhältnissmässig wenig frischer Harn mit viel Pilzmaterie bei $16-20^{\circ}$ in Berührung gesetzt, schon nach 36—48 Stunden die Nitritreaction nicht mehr zeigt, während der sich selbst überlassene Harn ungleich längere Zeit stehen muss, bis er völlig nitritlos geworden ist.

Was die Materie betrifft, durch welche die freiwillige Trübung sowohl des abgeschlossenen, als offen an der Luft stehenden Harnes verursacht wird, so erweist sie sich unter dem Mikroskop ihrer Hauptmasse nach als eine organisirte Materie, d. h. als ein fadiger Pilz, häufig gemengt mit Pilzspuren und einigen Krystallen. Wie den auf der Oberfläche des offen stehenden Harnes sich bildenden Pilzen, kommt auch der besagten organisirten Materie in einem sehr merklichen Grade das Vermögen zu, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, wie ich auch finde, dass sie, dem frischen Harne beigemengt, die Nitritbildung in demselben namhaft beschleunigt. Da meinen früheren Versuchen gemäss die Fähigkeit, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen, bei allen uns bekannten Fermenten angetroffen wird, so darf man sagen, dass die in und auf dem Harne sich bildenden Pilze hefenartige Materien seien.

Man kann nun fragen, wie diese Organismen die Erzeugung und Zerstörung eines Nitrites im Harne zu bewerkstelligen vermögen. Es könnte diess auf zweierlei Art geschehen: entweder in Folge des Vorganges der Bildung

besagter Organismen selbst, oder aber durch eine reducirende Wirkung, welche das stoffliche Material der schon gebildeten Pilze auf das im Harn enthaltene Nitrat hervorbrächte.

Da gegenwärtig viel die Rede ist von chemischen Wirkungen, deren nächste Ursache man in Bildungsvorgängen thierischer oder pflanzlicher Organismen sucht und man namentlich Gährungserscheinungen von einer solchen Ursache ableitet, so kann ich nicht umhin, bei diesem Anlasse die Bemerkung zu machen, dass mir die Richtigkeit dieser Annahme noch höchst zweifelhaft erscheint, wenn auch nicht in Abrede zu stellen sein dürfte, dass mit manchen Zersetzungsvorgängen immer auch die Bildung gewisser Organismen zusammen gehe. Hieraus aber zu schliessen, dass eine dieser Erscheinungen auch die unmittelbare Ursache der andern sei, möchte doch eine allzu gewagte Folgerung sein; denn gar wohl lässt sich die Möglichkeit denken, dass die einem Organisationsvorgange als solchem zugeschriebenen Wirkungen von der chemischen Beschaffenheit des stofflichen Materiales thierischer oder pflanzlicher Gebilde hervorgebracht werden und des Gänzlichen unabhängig wären von den physiologischen Vorgängen, welche bei der Bildung solcher Organismen stattfinden.

Auf den ersten Anblick möchte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass auch die Bildung der besagten Harnpilze als solche es sei, welche die Erzeugung und Zerstörung des Nitrites im Harne zur unmittelbaren Folge habe und dieselben somit die Wirkungen eines organischen Bildungsvorganges wären. Es liegen jedoch Thatsachen vor, gemäss welchen die fragliche Nitritbildung und Zerstörung mit physiologischen Vorgängen unmittelbar nichts zu thun hätten, d. h. als gewöhnliche chemische Wirkungen zu betrachten wären.

Lässt man nämlich verhältnissmässig kleine Mengen

einer verdünnten Lösung chemisch reinen Ammoniaknitrates mit Harnpilzen nur etwa fünf bis sechs Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen, so wird die Flüssigkeit bereits in deutlichster Weise die Nitritreactionen zeigen: Bläuung der durch Wasserstoffschwefel entfärbten Indigotinktur und diejenige des angesäuerten Jodkaliumkleisters, und ich will beifügen, dass unter den gleichen Umständen auch die übrigen Nitrate mit alkalischer Basis, z. B. der Kalisalpeter, nitrihaltig werden. Es kann aber wohl kein Zweifel darüber walten, dass in dem vorliegenden Falle das salpetrigsaure Salz aus dem vorhandenen Nitrate dadurch entstehe, dass einem Aequivalente desselben zwei Aequivalente Sauerstoff entzogen werden, was nur durch die oxydirbare Materie des Harnpilzes bewerkstelligt werden kann. Auch ist offenbar, dass unter den erwähnten Umständen nicht nur keine Pilzbildung stattfindet, sondern Pilzmaterie nothwendig zerstört werden muss.

Wie schon erwähnt, vermögen nach meinen früheren Versuchen sehr verschiedenartige organische Materien mehr oder minder rasch reducirend auf die Nitrate einzuwirken, wesshalb es nicht auffallen kann, dass auch der Substanz der Harnpilze dieses Vermögen zukomme; warum dieselbe aber gegenüber den Nitraten kräftiger reducirend wirke, als diess viele andere und namentlich die im frischen Harn enthaltenen organischen Materien thun, wüsste ich eben so wenig zu sagen, als es mir möglich ist, den Grund anzugeben, wesshalb das Zink ein oxydirbareres Metall ist, als das Gold.

Da ich annehme, dass im frischen Harn ein Nitrat enthalten sei, so muss ich auch geneigt sein, dem reducirenden Vermögen der besagten Pilzmaterie die Umwandlung dieses Salzes in Nitrit und die Zerstörung des letztern vorzugsweise zuzuschreiben, an welchen Wirkungen jedoch auch noch andere im frischen Harne schon vorhandene organische

Materien, wie z. B. die harnsauren Salze einigen Theil haben könnten, eine Möglichkeit, die aus der bereits erwähnten Thatsache erhellt, dass gelöstes Ammoniaknitrat, nachdem es einige Zeit mit harnsaurem Ammoniak zusammen gestanden, als nitrihaltig sich erweist.

Ob aber alles beim Stehen des Harnes zum Vorschein kommende Nitrit aus dem ursprünglich in dieser Flüssigkeit enthaltenen Nitrate hervorgehe, ist eine Frage, welche ich weder im bejahenden, noch verneinenden Sinne zu beantworten wage; denn so lange wir die zahlreichen und allem Anschein nach höchst verwickelten Vorgänge, welche bei der sogenannten Harngährung stattfinden, noch so unvollkommen kennen, als es dermalen der Fall ist, lässt sich Nichts mit Sicherheit hierüber sagen und daher auch die Möglichkeit sich denken, dass im Harn noch auf eine weitere, als die von mir angenommene Weise Nitrit gebildet werde, was ich jedoch nicht für sehr wahrscheinlich halte.

Ehe ich zur Besprechung anderer den Harn betreffender Thatsachen übergehe, muss ich noch einiger Beobachtungen erwähnen, welche auf die spontane Nitritbildung dieser Flüssigkeit Bezug haben und nicht ohne theoretische Bedeutung sein dürften. Meine oft und immer mit dem gleichen Erfolge wiederholten Versuche haben dargethan, dass in frisch gelassenem Harne, den man nur wenige Minuten hatte aufsieden lassen, die spontane Nitritbildung ungleich später eintritt, als in dem gleichen Harne, welcher nicht erhitzt worden. Wenn z. B. vom gleichen Harne eine Portion ohne vorausgegangene Erhitzung schon nach zwölfstündigem Stehen in einem geheizten Zimmer die Nitritreactionen auf das Deutlichste zeigte, vermochte unter sonst gleichen Umständen eine andere vorher bis zum Sieden erhitzte Portion erst nach fünf oder sechs Tagen den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Erwähnenswerth dürfte hier noch der Umstand sein, dass durch eine

solche kurze Erhitzung die gelbe Färbung des Harnes etwas tiefer wird, als sie es ursprünglich gewesen, was beweist, dass irgend ein Harnbestandtheil eine chemische Veränderung in der Siedhitze erleide.

Einen ähnlichen Einfluss übt das Wasserstoffsuperoxyd auf den Harn aus, dessen freiwillige Trübung und Nitritbildung schon durch verhältnissmässig kleine Mengen beigemischten HO_2 namhaft verlangsamt wird, wie daraus erhellt, dass frisch gelassener Harn, dem nur 1 % Wasserstoffsuperoxydes beigefügt worden, volle zehn Tage stehen musste, bevor er anfang, sich zu trüben und die Nitritreactionen zu zeigen, während eine Portion desselben Harnes unter den gleichen Umständen sich selbst überlassen, schon nach 15 Stunden trüb und nitrihaltig wurde. Ich will hier noch beifügen, dass auch die Trübung des HO_2 -haltig gemachten Harnes von einer pilzartigen Materie herrührt, wie die Untersuchung derselben unter dem Mikroskop zeigt, woraus erhellt, dass wie bei dem gewöhnlichen, so auch bei dem mit Wasserstoffsuperoxyd vermischten Harn die Bildung der Pilze mit derjenigen eines Nitrites in engem Zusammenhange stehe, d. h. dass die Umstände, welche die Entwicklung der Organismen im Harn zurückhalten, auch die Erzeugung des erwähnten Salzes verlangsamen. Auf welche Weise das Wasserstoffsuperoxyd oder die Erhitzung des Harnes die Pilzbildung verzögert, weiss ich für jetzt noch nicht zu sagen, doch ist mir schon so viel bekannt, dass der Harn und das genannte Superoxyd in einer merkwürdigen Beziehung zu einander stehen, wie eine nachstehende Mittheilung diess umständlicher zeigen wird.

Noch habe ich einige den Harn betreffende Thatsachen zu besprechen, welche mir ebenfalls der Beachtung werth zu sein scheinen und auf das Verhalten dieser Flüssigkeit gegen amalgamirte Zinkspähne und den atmosphärischen Sauerstoff sich beziehen. Bekanntlich entsteht beim Schütteln der

besagten Metallspähne mit reinem Wasser und atmosphärischer Luft rasch und in noch nachweisbaren Mengen Wasserstoff-superoxyd, unter gleichzeitiger Bildung von Zinkoxyd. Da ich annehme, dass unter diesen Umständen O in Θ und Θ gleichsam sich spalte, ersteres mit dem Wasser zu $\text{HO} + \Theta$ sich verbinde und Θ das Zink oxydire, so musste ich es für möglich halten, dass dieses Θ zwischen dem Metalle und einer etwa vorhandenen oxydirbaren Materie sich theile, d. h. die letztere zugleich mit dem Zink oxydirt werde in ähnlicher Weise, wie diess geschieht, wenn man durch Indigotinktur gefärbtes Wasser mit fein zertheiltem oder geschmolzenem Phosphor und atmosphärischem Sauerstoff zusammenschüttelt, unter welchen Umständen durch das hierbei auftretende Ozon nicht nur der Phosphor, sondern auch das gelöste Indigoblau zu Isatin oxydirt wird, unter gleichzeitiger Bildung von HO_2 . Ich hielt es daher für möglich, dass beim Schütteln der genannten Metallspähne mit atmosphärischer Luft und Harn Oxydationswirkungen auf den einen oder andern organischen Bestandtheil dieser Flüssigkeit hervorgebracht und dadurch in ihr chemische Veränderungen verursacht werden.

Frischer Harn von honiggelber Färbung, mit etwa dem doppelten Gewicht amalgamirter Zinkspähne und atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, entfärbte sich allmählig und hatte man diese Operation längere Zeit fortgesetzt, so vermochte der vom gebildeten Zinkoxyd abfiltrirte Harn nicht mehr so viel Jodwasser zu entfärben, als diess der gleiche Harn in seinem natürlichen Zustande that. Bei einem Versuche betrug die Menge des Jodes, welche durch den mit Zink behandelten Harn gebunden wurde, nur noch 2 Drittel von derjenigen Menge, die der gleiche, aber unveränderte Harn zum Verschwinden brachte, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Theil der in der thierischen Flüssigkeit vorhandenen jodbindenden Substanzen durch Oxy-

dation zerstört wurde. Ob durch eine derartige hinreichend lang fortgesetzte Behandlung des Harnes ausser dem Farbstoff dieser Flüssigkeit auch noch die übrigen darin enthaltenen oxydirbaren Materien zerstört werden können, habe ich noch nicht ermittelt, eben so wenig als die chemische Natur der aus ihrer Oxydation hervorgehenden Erzeugnisse; eine Materie tritt jedoch unter den erwähnten Umständen auf, über welche ich einige nähere Angaben machen kann.

Beim Schütteln frischen, so gut als geruchlosen und etwas sauer reagirenden Harnes mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft kommt sofort ein eigenthümlicher und für mich unangenehmer Geruch zum Vorschein, an denjenigen erinnernd, welchen man nicht selten in schwachem Grade am frischen normalen Harn wahrnimmt. Merklich stärker tritt der besagte Geruch auf, wenn der Harn vor dem Schütteln mit dem Metalle durch SO_3 etwas angesäuert wird. Die unter diesen Umständen zum Vorschein kommende riechende Materie besitzt folgende Eigenschaften.

1) Sie wird durch ozonisirten Sauerstoff, die Lösungen der Permanganate und Hypochlorite, wie auch durch die in Wasser zertheilten Superoxyde des Manganes, Bleies u.s.w. augenblicklich zerstört. Ebenso durch Chlor, Brom und Jod, welche selbstverständlich gebunden werden, wie diess z. B. daraus erhellt, dass durch Jod gefärbter Stärkekleister, wenn der Einwirkung der riechenden Materie ausgesetzt, mehr oder minder rasch entbläut wird, je nachdem dieselbe mehr oder minder reichlich vorhanden ist.

2) Eine Anzahl farbloser Metallsalze wird durch die riechende Materie gefärbt, so oder anders, je nach der Basis des Salzes und der Dauer der Einwirkung des Riechstoffes. Zu den empfindlichsten Reagentien dieser Art gehört das Silbernitrat, welches im festen und gelösten Zustande erst gebräunt und dann geschwärzt wird. Ein mit verdünnter Silberlösung auf Papier geschriebener Buchstabe zeigt diese

Farbenveränderung ziemlich rasch und ebenso die mittelst Bleisalzlösungen hervorgebrachte Schrift. Die Kadmium- und Antimonoxysalze werden durch die riechende Materie, die ersteren gelb und die letzteren rothbraun gefärbt, welche Reactionen am Bequemsten erhalten werden mittelst Papierstreifen, die mit den Lösungen der genannten Salze beschrieben sind. Damit diese Färbungen jedoch recht augenfällig und etwas rasch auftreten, ist nöthig, dass die riechende Materie möglichst reichlich in einem Gefässe entwickelt worden sei, was, wie weiter unten angegeben wird, leicht bewerkstelligt werden kann.

3) Alle gelösten Alkalien bringen die riechende Materie augenblicklich zum Verschwinden, was jedoch nicht auf deren Zerstörung, sondern Bindung beruht, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Uebersäuern dieser Alkalien wieder zum Vorschein kommt. Damit hängt auch die Thatsache zusammen, dass der durch KO, NaO u. s. w. alkalisch gemachte Harn mit amalgamirten Zinkspähnen geschüttelt, den fraglichen Geruch nicht einmal spurweise entwickelt; wird aber der so behandelte Harn übersäuert, so tritt die riechende Materie sofort auf, wie diess der ihr eigenthümliche Geruch und die erwähnten empfindlichern Reagenspapiere zeigen.

Aus den voranstehenden Angaben ersieht man, dass die in Rede stehende Materie eine flüchtige, leicht oxydirbare, mit Alkalien verbindbare, somit säureartige Substanz sei und gegen die erwähnten Metallsalze wie Schwefelwasserstoff sich verhalte, wesshalb es wohl auch keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die riechende Substanz eine schwefelhaltige Verbindung sei.

Durch rasches Eindampfen verliert der Harn seine Fähigkeit nicht, unter den erwähnten Umständen die riechende Materie zu erzeugen; er entbindet sie im Gegentheil um so reichlicher, je stärker er auf diese Weise concentrirt worden. Harn auf den zehnten Theil seines ursprünglichen

Raumes eingedampft und mit SO_3 angesäuert, entwickelt beim Schütteln mit amalgamirten Zinkspähnen u. s. w. so viel der riechenden Materie, dass selbst mit Brechweinstein- oder einer Kadmiumsalzlösung getränkte Papierstreifen ziemlich rasch dadurch gefärbt werden.

Welcher Harnbestandtheil zur Bildung der besprochenen Materie beitrage, weiss ich nicht anzugeben, jedenfalls haben aber die im Harn enthaltenen Sulfate nichts damit zu thun, wie sich daraus abnehmen lässt, dass derselbe, auch wenn er völlig von den besagten Salzen mittelst Chlorbariums befreit worden, wie gewöhnlicher Harn sich verhält.

Weitere Untersuchungen werden sowohl über die Zusammensetzung, als auch den Ursprung der fraglichen Schwefelverbindung Aufschluss geben; anderweitiger Arbeiten halber, die alle meine freie Zeit in Anspruch nehmen, ist es aber mir selbst nicht möglich, den Gegenstand weiter zu verfolgen, wesshalb ich wünschen möchte, dass ihn ein anderer Chemiker aufnähme, der damit freilich keine sehr leichte Untersuchung übernehmen würde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in den beiden folgenden Abschnitten von einigen Bestandtheilen des Harnes die Rede sein wird, welche bis jetzt noch nicht erwähnt worden sind.

4) Ueber die Bildung einer fluorescirenden Materie beim Faulen des menschlichen Harnes.

Lässt man Harn offen an der Luft so lange stehen, bis er wieder nitritlos geworden ist und auf seiner Oberfläche eine dicke Pilzschicht sich gebildet hat, wozu je nach der obwaltenden Temperatur kürzere oder längere Zeiten, jedenfalls Wochen erforderlich sind, so wird die abfiltrirte alkalisch reagirende Flüssigkeit eine merklich starke Fluoreszenz von smaragdgrünem Licht zeigen, ohne dass zur Wahr-