

Ueber den

Uebergang der Ammoniaksalze in den Harn.

INAUGURAL-DISSERTATION

welche

mit Bewilligung der Hochverordneten

Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu

DORPAT

zur Erlangung

des

Doctorgrades

öffentlich vertheidigen wird

Julius Lohrer,

Pole.



DORPAT.

Gedruckt bei E. J. Karow, Universitäts-Buchhändler.

1862.

I m p r i m a t u r

haec dissertatio, ea tamen lege, ut simulac typis fuerit excusa, numerus exemplorum praescriptus tradatur collegio ad libros explorandos constituto.

Dorpati Livonorum d. XIX. m. Aprilis a. MDCCCLXII.

N^o 75.
(L. S.)

Dr. Rud. Buchheim,
med. ord. h. t. Decanus.

024598

Seinem vielgeliebten Onkel

A u g u s t R o n d t h a l e r

widmet

diese Arbeit als geringes Zeichen

seiner Dankbarkeit und Hochachtung

der Verfasser.

Die Veröffentlichung vorliegender Blätter giebt mir Gelegenheit allen meinen Lehrern an dieser Hochschule für ihre mir in so reichlichem Maasse während meiner Studien theilgewordene wissenschaftliche Unterstützung meinen innigsten Dank zu sagen. Zu besonderem Danke fühle ich mich noch dem Herrn Professor Buchheim verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich diese Untersuchungen angestellt habe.

Die Frage über das Verhalten der Ammoniaksalze im Organismus ist, wenn auch nicht neu, doch lange noch nicht abgeschlossen. So liegen überhaupt über die Ausscheidung derselben nur mangelhafte Angaben vor, die noch einer weiteren Bestätigung bedürfen. Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht zu erforschen, ob und in welcher Menge die eingenommenen Ammoniaksalze durch den Harn ausgeschieden werden, in welcher Hinsicht bis jetzt nur die mit Salmiak von Neubauer angestellten Untersuchungen vorliegen. Der Grund, warum diese sowohl in physiologischer, als auch in pharmacologischer Hinsicht so interessante Frage bis jetzt noch so wenig bearbeitet ist, mag wohl hauptsächlich in den grossen Schwierigkeiten liegen, welche sich dem Untersuchenden entgegenstellen. So war es bis unlängst noch eine Streitfrage zwischen Bences Jones einerseits, welcher bewiesen haben wollte, dass die eingenommenen Ammoniaksalze sich im Harne theilweise als Salpetersäure vorfänden, und Jaffé und Lehmann andererseits, welche die Beweiskraft seiner Untersuchungen zu widerlegen suchten. Diese Frage ist vor kurzem von Dr. Wulffius ¹⁾ dahin geschlichtet worden, dass Bences Jones allerdings Salpetersäure im Harne nachgewiesen habe, dass diese aber nicht von den aufgenommenen Ammoniaksalzen abzuleiten, sondern höchst wahrscheinlich ein normaler Bestandtheil des Harns sei, und dass sich

1) Ueber den Nachweis von Salpetersäure im Harn. 1861. Inaugural-Dissertation.

die Menge derselben nach dem Gebrauche von Salmiak durchaus nicht vergrößere. Wenn also aus den Untersuchungen von Dr. Wulffius unzweifelhaft hervorgeht, dass sich die Ammoniaksalze im Organismus nicht zu Salpetersäure oxydiren, so ist zwar ein wichtiger Schritt für meine Aufgabe vorwärts gethan, doch noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden, um dieselbe direct in Angriff nehmen zu können. Denn um zu beweisen, dass die eingenommenen Ammoniaksalze durch den Harn ganz oder theilweise wieder ausgeschieden werden, ist es unumgänglich zu entscheiden, ob der frisch gelassene normale Harn Ammoniak enthalte oder nicht. Hiernach also wird meine Arbeit in zwei Theile zerfallen:

I. Ist Ammoniak ein constanter Bestandtheil des Harns, und namentlich welche Methoden hat man zum Nachweis desselben angewandt?

II. Wie gross ist die Menge des Ammoniak's im Harne, und inwiefern verändert sich dieses Verhältniss nach Einnahme von Ammoniaksalzen?

I.

Die Frage ob Ammoniak zu den normalen Harnbestandtheilen gehöre, ist zwar schon vielfach behandelt, aber von verschiedenen Autoren in verschiedenem Sinne beantwortet worden. Noch neuerdings hat Bamberger²⁾ diesen Gegenstand wieder aufgenommen, was zu einer Controverse zwischen ihm und Heintz Veranlassung gab, in welcher endlich Bamberger durch die von seinem Gegner gelieferten Beweise überzeugt, die Anwesenheit des Ammoniaks im normalen Harn zugiebt, in dem er sagt³⁾: „freies oder kohlen-saures Ammoniak findet sich im normalen Harn durchaus nicht, und wird daher immer als eine höchst wichtige pathologische Erscheinung zu betrachten sein, dagegen findet sich Ammoniak im normalen Harn in Form einer nicht flüchtigen Verbindung.“ Trotzdem kann diese Frage noch nicht als endgültig abgeschlossen betrachtet werden, und erscheinen neue Untersuchungen noch sehr wünschenswerth. Es stehen unter den Gegnern obiger Meinung noch immer so gewichtige Autoritäten da, als: Lehman und Liebig, auch Hoppe⁴⁾ giebt höchstens sehr geringe Mengen von Ammoniak im Harne zu. Lehmann⁵⁾ sucht seine Ansicht durch folgendes Experiment ausser Zweifel zu setzen: er liess aus Morgenharn die grösste Menge Wasser

2) Würzburger medicin. Zeitschrift 1860. pag. 146.

3) Würzburger medicinische Zeitschrift Heft 1—4, 1861.

4) Hoppe's Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse p. 161.

5) Lehmann, Lehrbuch der physiol. Chem. 1853, Bd. I., p. 417.

gefrieren, und erhielt so einen ganz concentrirten, fast weinrothen Harn, von dem angenommen werden konnte, dass er die Bestandtheile unzersetzt enthielt, mit Aetzkali vorsichtig versetzt gab derselbe einen Niederschlag, der, selbst wenn er längere Zeit mit dem Harne in Berührung gelassen worden war, keine Harnsäure enthielt. „Denn, schliesst Lehmann, wären im Urin Ammoniaksalze enthalten gewesen, so würde harnsaureres Ammoniak präcipitirt worden sein, letzteres geschah erst auf Zusatz von Salmiak.“ Das Ammoniak im Harn hält Lehmann ⁶⁾ für ein Zersetzungsproduct des Harnpigments und Harnstoffes, und er fand beim Abdampfen ganz frischen Harns im Destillat immer Ammoniak, während der rückständige Harn noch saurer wurde. Er erklärt dies in der Weise, dass das saure phosphorsaure Natron zersetzend auf den Harnstoff oder Farbstoff, oder auf beide zugleich einwirke, wodurch sich phosphorsaures Natron-Ammoniak bilde, welches schon bei 100.^o Ammoniak abgebe, und sich wieder in saures phosphorsaures Natron umwandle. — Liebig ⁷⁾ sieht das Ammoniak nur für einen zufälligen Bestandtheil des Thierkörpers und seiner Secrete an, und glaubt im Harn kommen nur sehr kleine oder zweifelhafte Spuren von demselben vor, welche dem Körper wahrscheinlich durch die Nahrung zugeführt werden. Ferner sagt er bei Besprechung dieses Gegenstandes, dass das Platinchlorid sich zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn nicht eigne, da die nie fehlenden Kalisalze des Harns, so wie das Ammoniak, welches sich durch Einwirkung dieses Reagens auf die organischen Bestandtheile des Harns bilde, es in seiner Anwendung unsicher mache. Liebig jedoch scheint nicht genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand ange-

6) l. c. p. 194.

7) Annalen der Chem. u. Pharmacie Bd. 50. p. 194.

stellt zu haben, so dass seine Meinung mehr à priori gefasst als auf ausführliche Experimente gestützt erscheint.

Die Ansichten Lehmann's und Liebig's haben indess viele Gegner gefunden, welche das Gegentheil zu beweisen suchten. Aus diesen Meinungs-Differenzen lässt sich schon im Voraus der Schluss ziehen, dass die Untersuchung dieses Gegenstandes nicht so ganz leicht sein muss. Doch wenden wir uns zu den Methoden selbst, welche man zum Nachweis des Ammoniaks im Harn angewandt hat.

Die älteste Methode ist die von Heintz ⁸⁾, welcher namentlich die Behauptung Liebig's, dass sich Platinchlorid zum Nachweis des Ammoniaks im Harn nicht eigne, zu widerlegen suchte. Sein Verfahren ist folgendes: Ganz frischer Harn wird mit Platinchlorid, dem dreifachen Volumen absoluten Alkohol, und dem einfachen Volumen Aether versetzt. Der dadurch gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und mit aetherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen. Dieser Niederschlag konnte neben Kaliumplatinchlorid und vielleicht Ammoniumplatinchlorid noch schwefelsaure und phosphorsaure Salze enthalten. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet in das Filtrum eingewickelt und in einem gewogenen gut zugedeckten Platintiegel geglüht, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten wurde sein Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen und die Flüssigkeit in eine Porcellanschale abfiltrirt, dann der Tiegel mit dem Wasser so lange ausgewaschen, bis die vom Filter abfließende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Der Tiegel, wie das Filtrum wurden nun getrocknet, dieser in jenem vollständig verbrannt und gewogen. So wurde nach Abzug der Asche des Filtrums eine Menge Platin erhalten, welche dem Kali und dem Ammo-

8) Poggendorf's Annalen, Bd. LXVI. p. 114.

niak, wenn nämlich dieses vorhanden war, entsprechen müsste. Aus dem Filtrate wurde nach dem Abdampfen mittelst Platinchlorid und Alkohol ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid gewonnen, welcher noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthalten konnte. Ammoniumplatinchlorid war natürlich nicht mehr in dem Niederschlage vorhanden. Wurde das Filtrum mit diesem Niederschlage ebenso behandelt wie oben, so konnte die Quantität Platin, welche der Menge des Kali's im Harn entspricht, bestimmt werden. War kein Ammoniak vorhanden, so musste das Gewicht beider erhaltenen Mengen Platin gleich sein. Da dieses aber nicht der Fall war, so war die Gewichts-differenz nicht anders, als durch die Anwesenheit des Ammoniaks zu erklären. Nach Anführung mehrerer durch seine Methode erlangter Resultate, fügt Heintz hinzu: „gegen die Beweiskraft dieser Versuche für die Existenz von Ammoniak oder vielmehr von Ammoniakverbindungen im frischen Harn möchte auch die strengste Kritik nichts einzuwenden haben.“ Auch durch die schon erwähnte Controverse zwischen Heintz und Bamberger hat diese Methode noch mehr an Zuverlässigkeit gewonnen. Indess ist die Umständlichkeit dieses Verfahrens leicht einzusehen. Ja Heintz⁹⁾ selbst giebt willig zu, dass sich Neubauer das Verdienst erworben, eine schneller zum Ziele führende Methode geprüft zu haben, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Eine andere Methode ist von de Vry empfohlen worden, dessen Angabe einer brieflichen Mittheilung entnommen folgendermaassen lautet¹⁰⁾: „Nachdem ich Gelegenheit gehabt hatte, die Brauchbarkeit der schwefelsauren Magnesia zur Ammoniakbestimmung in einem anomalen ammoniakalischen Harn zu prü-

9) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 404.

10) Annalen der Chem. und Pharm. v. Wöhler u. Liebig. Bd. 59. p. 383.

fen, wollte ich diese Reagenz auch bei der Untersuchung von normalem Harn in Anwendung bringen, dessen saure Beschaffenheit bekanntlich die Bildung des phosphorsauren Bittererdeammoniaks hindert. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich durch ein sehr einfaches Mittel meinen Zweck erreicht. Der frisch gelassene Harn wurde mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt, filtrirt und mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Nach einigen Minuten hatte sich der bekannte charakteristische Niederschlag gebildet.“ Neubauer¹¹⁾ glaubt, dass sich dieses Verfahren besser eignen würde, als die Anwendung des Platinchlorid's. Auch Hoppe¹²⁾ führt diese Methode an, ohne irgend welche Inconvenienzen derselben zu erwähnen. Lehmann¹³⁾ dagegen bemerkt: „soll diese Methode zu genauerer Bestimmung benutzt werden, so ist zweierlei dabei zu berücksichtigen; erstens fällt nämlich durch das doppeltkohlensaure Natron schon Ammoniak mit der Talkerde nieder, und zweitens ist es möglich, dass das phosphorsaure Natron des Harns nicht ausreicht, um alles Ammoniak mit der Talkerde zu verbinden und auszufüllen; beide Mängel würden sich jedoch leicht umgehen lassen, der erste durch Bestimmung der Talkerde in dem durch kohlensaures Natron erhaltenen Präcipitate, der letztere durch überschüssiges phosphorsaures Natron.“ Wir begegnen also keinem Zweifel über die Zuverlässigkeit der de Vry'schen Methode, im Gegentheil scheint sie ganz probat und die angeführten Inconvenienzen leicht zu umgehen. Indess sind diese Angaben, man möchte fast sagen ganz flüchtig, nirgends verlautet, ob diese Methode schon ausgeführt worden ist, noch weniger wissen wir von den durch

11) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 179.

12) Hoppe's Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse p. 161.

13) Lehmann, Lehrbuch der physiol. Chem. 2. Bd. p. 578.

sie gewonnenen Resultaten, so dass eine Prüfung derselben um so wünschenswerther erscheint, als diese Methode, falls sie sich bewähren sollte, ihrer Einfachheit wegen grosse Vortheile verspricht.

Indem ich aus dem angegebenen Grunde unternahm diese Methode zu erproben, suchte ich mich vor allem zu überzeugen, dass sich durch die von de Vry angeführte Weise wirklich Triplephosphatkrystalle bilden. Zu diesem Zwecke werden zwei gleiche Portionen frischgelassenen Harns mit überschüssigem doppeltkohlensaurem Natron versetzt, und zu der einen noch schwefelsaure Magnesia hinzugefügt. In dieser letzten Portion bildeten sich mit blossem Auge sichtbare Krystalle, von welchen sich in der ersten keine Spur nachweisen liess. Es war also zu entscheiden, ob diese Krystalle wirklich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia waren, da sie möglicherweise auch aus basisch kohlensaurer Magnesia bestehen konnten. Dazu wurden nochmals zwei gleiche Mengen Harn mit denselben Quantitäten schwefelsaurer Magnesia und doppeltkohlensauren Natrons versetzt, und zu einer von ihnen noch Salmiak zugefügt. In beiden bildete sich ein Niederschlag, welcher in der mit Salmiak versetzten Portion viel feinere Krystalle zeigte. Auf einem Filter gesammelt, wurde der Niederschlag in einem Probirgläschen mit Salzsäure behandelt, wodurch sich derselbe vollkommen, aber ohne aufzubrausen löste, nach Zusatz von Ammoniak bildete sich wieder ein Niederschlag. Somit war der Beweis geliefert, dass wir es nicht mit basisch kohlensaurer Magnesia, sondern wirklich mit Triplephosphaten zu thun hatten. Auch die Gegenwart der Phosphorsäure wurde bewiesen, indem der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt wurde, wodurch ein gelber Niederschlag entstand. Eine dem gebrauchten Harn gleiche Menge Aq. destill. mit doppeltkohlensaurem Natron und

schwefelsaurer Magnesia behandelt gab keinen Niederschlag, was noch mehr obigen Schluss bestätigte.

Wenn es nun unzweifelhaft war, dass durch dieses Verfahren Ammoniak präcipitirt werde, so blieb noch die Frage zu beantworten, ob wirklich die ganze im Harn enthaltene Menge derselben auf diesem Wege erhalten werden könne. Diese Frage lässt sich am besten indirect beantworten, nämlich: wenn wir im Stande sind durch die de Vry'sche Methode die Ammoniaksalze des Harns in Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia vollständig zu fällen, so müssen wir bei Ueberschuss von Ammoniakverbindungen auch alle Magnesia aus dem Harn ausscheiden können. Die Controlle ist leicht zu führen, da wir ja zur Bestimmung der Magnesia des Harns eine gute Methode besitzen, die darin besteht, dass durch Zusatz von Ammoniak zum Harn ein Niederschlag sich bildet, welcher die Magnesia und den Kalk des Harns enthält, welche dann leicht zu trennen sind. Gleiche Portionen von demselben Harn nach beiden Methoden behandelt, müssten dann gleiche Mengen Magnesia liefern. Es wurden zu diesem Zwecke vier Portionen Harn zu 180 Gramm. abgewogen, welche zusammen zwei Drachmen Salmiak enthielten. Zwei davon (1 und 2) wurden mit überschüssigem Ammoniak, zwei (3 und 4) mit überschüssigem doppeltkohlensaurem Natron versetzt, zugedeckt bis zum folgenden Tage stehen gelassen und dann die Niederschläge auf vier besondern gleich grossen, aus Berzeliuspapier verfertigten Filtern gesammelt. Von den beiden letzten mit doppeltkohlensaurem Natron versetzten Portionen gab das Filtrat nach Zusatz von Ammoniak abermals einen relativ ziemlich bedeutenden Niederschlag, was in dem Filtrat der beiden ersten Portionen nicht der Fall war. Die letzterwähnten Niederschläge (3a und 4a) wurden auf zwei besondern Filtern gesammelt, und also sechs Filter erhalten. Alle diese Niederschläge wur-

den verbrannt, gewogen und auf 100 Theile Harn berechnet, was folgende Resultate gab:

$$\begin{aligned}
 1 &= 0,0587 \text{ Grm.} & 3 &= 0,0147 & 3a &= 0,0370 \\
 2 &= 0,0569 \quad ,, & 4 &= 0,0168 & 4a &= 0,0336 \\
 3 + 3a &= 0,0517 & : & 4 + 4a &= 0,0504.
 \end{aligned}$$

Nach Abwägung eines jeden Niederschlages wurde derselbe im Platintiegel mittelst eines Tropfens Salzsäure gelöst, in ein Becherglas gebracht, zugedeckt und stehen gelassen. In dieser Lösung musste, da das Ammoniak durch das Glühen entwichen war, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia enthalten sein. Um ersteren von letzterer zu trennen, wurde eine solche Lösung mit essigsauerm Natron und oxalsaurem Ammoniak versetzt und gekocht. Die so erhaltenen Niederschläge wurden auf Filtern gesammelt und als schwefelsaurer Kalk gewogen. Das Gewicht der auf diese Weise erhaltenen Mengen schwefelsauren Kalks auf 100 Theile Harn berechnet betrug:

$$\begin{aligned}
 1 &= 0,0332 \text{ oder auf } 3\text{CaO,PO}_5 \text{ reducirt} &= 0,0252 \\
 2 &= 0,0301 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0229 \\
 3 &= 0,0091 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0069 \\
 4 &= 0,0086 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0065 \\
 3a &= 0,0276 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0210 \\
 4a &= 0,0246 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0187 \\
 3 + 3a &= 0,0367 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0279 \\
 4 + 4a &= 0,0332 \quad ,, \quad ,, \quad ,, &= 0,0252
 \end{aligned}$$

Das von den letzten Filtern abgeflossene Fluidum enthielt endlich die gesuchte Magnesia an Phosphorsäure gebunden, sie wurde durch überschüssiges Ammoniak gefällt, auf Filtern gesammelt, und gewogen und folgende Quantitäten derselben für 100 Theile Harn erhalten:

$$1 = 0,0318$$

$$2 = 0,0321$$

$$3 = 0,0062$$

$$4 = 0,0053$$

$$3a = 0,0168$$

$$4a = 0,0150$$

$$3 + 3a = 0,0230$$

$$4 + 4a = 0,0203$$

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass durch doppeltkohlensaures Natron bei hinreichender Menge von Ammoniakverbindungen nicht alle Magnesia aus dem Harn gefällt wird. Es ist also auch umgekehrt nicht darauf zu rechnen, dass sich bei Gegenwart von überschüssiger Magnesia alles Ammoniak fällen werde und mithin ist die de Vry'sche Methode nicht zu gebrauchen. Und dies war auch schon vorauszusehen, da sich ja Triplephosphate im Harne nur bilden können, wenn derselbe stark alkalisch ist ¹⁴⁾. Durch doppeltkohlensaures Natron aber, welches eine nur ganz schwache alkalische Reaction besitzt, ist es unmöglich den Harn stark alkalisch zu machen.

Weiter ist die von Mohr ¹⁵⁾ empfohlene Methode zu erwähnen, welcher sagt: „Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht Säure an das Kali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lakmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet, und das zugesetzte Kali hat ebensoviel an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Am-

14) Neubauer's Analyse des Harns p. 271.

15) Mohr's chemisch-analytische Titirmethode II. Abtheilung p. 215—216.

moniak, aber das Kali bleibt als kohlen-saures Kali zurück und das Kali hat Nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist aber ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des filtrirten Harns.

Die Operation führt Mohr in der folgenden Art aus:

„100 Cbcm. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lakmuspapier genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das fünffache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 cc Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammonikalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und dampft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lakmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von 10 cc Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak. Diese Methode ist leichter auszuführen als die von Schlössing, man kann die Beendigung an einem sicheren Zeichen erkennen, und dieselbe beliebig herbeiführen.“

Andere Autoren haben sich, so viel mir bekannt, über diese Methode noch nicht ausgesprochen, auch lässt sich gegen das Princip auf welchem dieselbe beruht nichts einwenden. Doch liegt ein misslicher Umstand darin, dass die genaue Sättigung der Säure des Harns gar nicht so leicht auszuführen

ist, da wir durchaus kein so sicheres Zeichen, wie Mohr angiebt, besitzen, um die eingetretene Sättigung zu erkennen. Zu einen Harn, welcher weder blaues Lakmuspapier röthet, noch rothes bläut, kann man noch verhältnissmässig bedeutende Mengen Aetzkali bringen ohne dass in der Reaction auf Lakmuspapier eine Veränderung eintritt, so dass man nie genau wissen kann, ob nicht schon zu viel, oder noch zu wenig Aetzkali zum Harn hinzu gebracht worden ist. Bekanntlich sind es die phosphorsauren Salze, welche diese Unsicherheit der Reaction des Harns bedingen. Es werden also wohl schwerlich genaue Resultate durch diese Methode zu erzielen sein, aus welchem Grunde sie sich nicht wohl zur Ammoniakbestimmung des Harns eignen kann. Auch ist zu bemerken, dass sich der Harn beim Kochen nur sehr langsam zu zersetzen scheint, denn bei einem nach Mohr's Vorschrift von mir angestellten Versuche kochte der Harn schon fast 3 Stunden und die entweichenden Dämpfe waren immer noch alkalisch, während man sich auch durch den Geruch überzeugen konnte, dass die Ammoniakentwicklung noch fortdauere.

Endlich haben wir noch die Methode von Neubauer zu betrachten. Neubauer ¹⁶⁾ stützt sich auf das Verfahren zur Ammoniakbestimmung von Schlössing, welches darauf beruht, dass eine wässrige freies Ammoniak enthaltende Lösung ihr Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit verdunnen lässt, wenn sie in einem möglichst flachen Gefäss eine nicht zu hohe Schicht bildet, und dass in einem Ammoniak enthaltenden Raume verdünnte Schwefelsäure sämtliches Ammoniak resorbirt. Wenn man also neben eine freie Ammoniak enthaltende Flüssigkeit in einem abgeschlosse-

16) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 180, und Analyse des Harns von Neubauer p. 190.

nen Raume Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt bringt, so wird das verdunstende Ammoniak an die Schwefelsäure gebunden. Aus der Menge der übriggebliebenen Schwefelsäure, welche man durch Binden mit Natronlauge von bekanntem Gehalt leicht bestimmen kann, wird die an Ammoniak gebundene Schwefelsäure und somit auch die Menge des aus der Flüssigkeit entwichenen Ammoniaks gefunden. Um das im Harn etwa vorkommende Ammoniak in ein freies zu verwandeln brachte Neubauer zu dem Harn eine hinreichende Menge Kalkmilch.

Die Vorrichtung, welche Neubauer zur Ausführung dieses Verfahrens gebraucht, ist folgende 17): „Auf eine mattgeschliffene und mit Talg bestrichene Glasplatte stellt man ein flaches Gefäß von Glas oder Porzellan (zweckmässig ein einen Zoll hoch vom Boden abgesprengtes Becherglas) in welchem 10 oder besser 20 CC des zu prüfenden, vom Schleim befreiten Harns sich befinden. Aus einem Glasstab biegt man darauf ein Dreieck, legt dieses auf das Schälchen und stellt darauf ein flaches Gefäß mit niedrigen Rändern, welches 10 CC der filtrirten Schwefelsäure enthält. Ueber das ganze stülpt man eine unten abgeschliffene, mit Talg bestrichene Glasglocke, so dass auf diese Weise ein hermetisch verschlossener Raum erhalten wird. Ist der Apparat vorgerichtet, so hebt man die Glocke auf, bringt zu dem Harn aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinreichende Menge Kalkmilch und setzt sogleich die Glocke wieder fest auf. Nach 48 Stunden ist aus dem Harn alles Ammoniak ausgetrieben und von der Schwefelsäure obsorbirt. Titirt man die nicht gesättigte mit der Natronlauge zurück, so bekommt man die durch das Ammoniak gesättigte Menge und damit den Ammoniakgehalt der 10 oder 20 CC Harn.“

17) Neubauer's qualit. u. quant. Analyse des Harns p. 191.

Neubauer gelangte durch seine Methode zu folgenden Resultaten ¹⁸⁾:

dass aus frischem Harn ohne Zufügung von Kalkmilch, und dass aus einer Mischung von reinem Harnstoff mit Kalkmilch in 48—96 Stunden kein Ammoniak entwickelt werde, dass aus frischem mit Kalkhydrat versetztem Harn alles Ammoniak in 48 Stunden frei werde, und dass nach dieser Zeit keine Ammoniakentwicklung mehr zu Stande kommt;

dass dieses Ammoniak kein Zersetzungsproduct der Farb- und Extractivstoffe und also ein wirklicher Bestandtheil des frischen normalen Harns selbst sei. In dieser letzten Hinsicht wurden von ihm zwei Versuche angestellt, der eine mit dem Harn eines Icterischen, welcher also viel Farbstoff enthielt, der zweite mit normalem Harn aus welchem die Farb- und Extractivstoffe durch eine Mischung von Bleizucker und Bleiessig entfernt worden waren. Beide Proben ergaben dieselben Mengen Ammoniak.

Schon früher hatte Boussingault ¹⁹⁾ ein ähnliches Verfahren angewandt, welches darauf beruht, dass aus gelösten Ammoniaksalzen alles Ammoniak entwickelt werden kann, wenn man sie mit kohlensaurem Natron oder Aetzkalk im Vacuo bei 40—50° zur Trockne verdunstet, und dass dagegen Harnstoff bei einer gleichen Behandlung nicht zersetzt wird. Dieser Methode fehlte nur der Beweis, dass nach Entfernung der Farb- und Extractivstoffe die Resultate gleich bleiben.

Die Methode von Neubauer scheint ausser dem Erfinder von Niemanden weiter angeführt worden zu sein, und sie wird nur von Hoppe ²⁰⁾ angegriffen, welcher sagt: „einerseits wer-

18) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 181.

19) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 51. p. 281.

20) Hoppe's Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse p. 161.

den beim Stehen selbst Spuren von reinem Harnstoff in der wässrigen Lösung zersetzt, andererseits gibt eine Chlorammonlösung mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, selbst beim Evacuiren und Durchsaugen der entwickelten Gase durch filtrirte Schwefelsäure, nur sehr allmähig das Ammoniak an die Atmosphäre, mit der sie in Berührung ist, ab. Da ein Harn, welcher nicht fault, stets nur sehr geringe Mengen oder gar kein Ammoniak enthält, so ist also diese Methode zur Auffindung und Bestimmung des Ammoniaks zu verwerfen.“ Obgleich nun Neubauer diesen Einwürfen im Voraus begegnet zu sein scheint, so ergiebt sich doch aus dem Gesagten deutlich genug, dass auch diese Methode noch der Begründung ermangelt, und das eine Prüfung derselben nöthig war. Aus diesem Grunde schien es mir unerlässlich, die von Neubauer angestellten Experimente zu wiederholen mit besonderer Berücksichtigung der von Hoppe gemachten Einwürfe.

Zur leichteren Controllè der einzelnen Versuche schien es zweckmässig mehrere Apparate zu besitzen, wodurch zugleich einem bedeutenden Zeitverluste vorgebeugt werden konnte. Als mir sechs dieser nach der Vorschrift von Neubauer construirten Apparate zu Gebote standen, mit Glocken von verschiedenen Grössen, und zwar betrug bei:

1.	der Durchmesser der Basis	180	Höhe	120	Centim.
2. u. 3.	„	„	122	„	90
4. u. 5.	„	„	130	„	100
6.	„	„	195	„	150

bereitete ich eine Quantität verdünnter Schwefelsäure, eine Natron- und eine Lakmuslösung.

Der Gehalt der reinen Schwefelsäure in der bereiteten Verdünnung wurde durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt. Zwei in dieser Hinsicht angestellte Analysen ergaben in 10CC unsrer Schwefelsäure 0,5228 Grmm. und 0,5186 Grmm. reine

Schwefelsäure und da der Unterschied zwischen beiden Resultaten sehr gering war, so wurde das Mittel 0,5207 Grmm. als richtig angenommen.

Es fragte sich nun wie viel CC der bereiteten Natronlösung zur Neutralisirung von 1CC der nassen Schwefelsäure nöthig waren. Um dies zu bestimmen, wurden aus einer graduirten Bürette 10CC Schwefelsäure in ein Becherglas gelassen, und einige Tropfen Lakmuspflanze bis zur deutlich rothen Färbung zugefügt, dann aus einer Bürette so lange Natronlösung hinzugeträufelt, bis sich die Flüssigkeit blau färbte. Bei mehreren nach einander angestellten Versuchen, waren dann genau 72CC Natronlösung erforderlich, so dass also 1CC Schwefelsäure 0,72 Natronlösung zur Sättigung brauchte. Da aber 10CC verdünnte, oder die in derselben enthaltenen 0,5207 Grmm. reine Schwefelsäure zur Sättigung 0,22129 Grmm. Ammoniak, mithin 1CC Schwefelsäure 0,022129 Ammoniak zur Sättigung nöthig haben, so werden also 0,72CC Natronlösung ebenso viel Schwefelsäure sättigen wie 0,02219 Ammoniak, daher wird 1CC Natronlösung 0,0307 Ammoniak entsprechen.

Nach diesen Vorbereitungen wurde der tagtäglich von mir gelassene Harn gesammelt*), gemessen, zur Entfernung des Schleim's eine hinreichende Portion von demselben filtrirt, anfangs zu 40, später zu 20CC davon in die für den Harn bestimmten Gefäße gebracht, über jedes 10CC Schwefelsäure auf einem aus Draht gefertigten Dreieck aufgestellt, dann der Harn mit 20CC Kalkmilch versetzt, das Ganze schnell mit der Glasglocke zugedeckt und stehen gelassen, wobei zu bemerken ist, dass immer gleichzeitig mehrere Proben von demselben Harn angestellt wurden. Nach 24, 48 oder 72 Stunden wurde dann

*) Um den Harn unzersetzt zu haben wurde derselbe immer in niedriger Temperatur aufbewahrt.

Luftpumpe gestellten Proben gaben, nach möglichst starker Verdünnung der Luft, nicht mehr Ammoniak als sonst. Die in dieser Hinsicht gesammelten Daten sind folgende:

	Unter der Luftpumpe.	Sonst.
1. Ammoniakmenge	0,2514 Grmm.	0,1795 Grmm.
2. „	0,3570 „	0,4290 „
3. „	0,4576 „	0,5760 „
4. „	0,3276 „	0,3276 „
5. „	0,5708 „	0,6342 „
6. „	0,5800 „	0,5800 „

Demnach hatte sich einmal mehr, dreimal weniger und zweimal eben so viel Ammoniak unter der Luftpumpe als in nicht verdünnter Luft entwickelt.

Bei Berücksichtigung der Einwürfe Hoppe's prüfte ich übrigens diese Methode noch auf folgende Weise: anstatt des Harn's brachte ich unter den Apparat einmal 0,2329 Grmm. Salmiak, worin 0,07406 Grmm. Ammoniak enthalten waren, nach 48 Stunden waren davon 0,07326 Grmm. an die Schwefelsäure gebunden. Ein andermal wurden 0,22 Grmm. Salmiak, welche 0,06995 Grmm. Ammoniak enthielten zu demselben Experimente gebraucht, nach 48 Stunden waren an die Schwefelsäure 0,06930 Ammoniak getreten. Der Unterschied zwischen der zum Experimente angewandten und an die Schwefelsäure gebundenen Ammoniakmenge betrug im ersten Fall 0,0008, im zweiten 0,00065 Grmm. Ammoniak, ein Unterschied welcher wohl kaum auf die Unzuverlässigkeit der Methode zu beziehen wäre.

Wenn mir nun nach dem Gesagten die Neubauersche Methode zum Ammoniaknachweis des Harns vollkommen geeignet scheint, so ist doch nicht zu verkennen, dass die durch sie gewonnenen Resultate noch manches zu wünschen übrig lassen. Der Hauptmangel liegt darin, dass nur verhältnissmässig

kleine Quantitäten Harn zur Ammoniakbestimmung genommen werden können, wodurch bei Uebertragung der etwa vorgekommenen, wenn auch kleinen Fehler, z. B. bei 1000 CC Harn fünfzigmal vergrössert in Rechnung kommen. Uebrigens liesse sich diesem Mangel durch Anwendung bedeutend grösserer Luftpumpenglocken und entsprechender Behälter für den Harn und für die Schwefelsäure vorbeugen, da die Grösse der Luftpumpenglocken nach meinen Beobachtungen nicht den geringsten Einfluss auf die entwickelten Ammoniakmengen üben. Freilich müssten dann wohl besondere eigens zu diesem Zwecke construirte Apparate gebraucht werden. Dann ist es auch bei der Wichtigkeit der Ammoniakfrage des Harns wünschenswerth ein Verfahren zu besitzen, welches sofort am Krankenbette ausgeführt werden könnte, da in vielen pathologischen Zuständen der Harn Ammoniak enthält, was für die Diagnose und das Verständniss des Krankheitsprocesses von Wichtigkeit werden kann. Doch liegt dieser Gesichtspunkt ausserhalb meines Themas. Zu meinem Zwecke genügt es mir zu wissen, dass Ammoniaksalze einen normalen Harnbestandtheil ausmachen. Und zu diesem Schlusse glaube ich mich mit Neubauer vollkommen berechtigt. Denn, wenn aus dem mit Kalkmilch behandelten Harn bei jedem Versuche Ammoniak frei wird, wenn dagegen Harn nicht mit Kalk behandelt kein Ammoniak während derselben Zeit entweichen lässt, wenn endlich das so erhaltene Ammoniak auch kein Product der organischen Harnbestandtheile ist, so kann nur angenommen werden, dass Ammoniakverbindungen im Harn constant vorkommen, aus welchen das Ammoniak durch Kalk ausgetrieben wird. Aus demselben Grunde will ich auch die Frage, ob dieses Ammoniak mit den Speisen in den Körper gelange, oder ein Spaltungsproduct der Körpergewebe sei, nicht weiter berücksichtigen, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Schliesslich muss ich als Anhang zur Betrachtung der zur Ammoniakbestimmung des Harns angewandten Methoden noch erwähnen, dass ich auch einige Versuche darüber anstellte, ob sich die von Dr. Sonnenschein ²¹⁾ zum Nachweis von Ammoniak in verschiedenen Lösungen überhaupt empfohlene Phosphormolybdänsäure nicht auch zum Nachweis des Ammoniaks im Harn eigne. Hinsichtlich der Bereitung und Anwendung dieses Reagens auf die Angaben des Erfinders verweisend, begnüge ich mich zu erwähnen, dass Harn mit Salzsäure und Phosphormolybdänsäure versetzt, nicht den charakteristisch gelben, sondern einen flockig grünlichen Niederschlag giebt, wie dies bereits G. Graefe ²²⁾ angeführt hat. Da diese Farbveränderung von einer Reduction der Molybdänsäure abhängt, so fragte es sich, welche Harnbestandtheile diese reducirende Wirkung üben, und ob sich dieselben nicht eliminiren lassen. Harnstoff und Hippursäure haben nach meinen Experimenten diese Wirkung nicht, wohl aber die Harnsäure. Aber Harn giebt nach Entfernung seiner Harnsäure dennoch nicht den erwünschten Niederschlag, es müssen also noch andre Harnbestandtheile diese Eigenschaft der Harnsäure theilen, möglicherweise die Farb- und Extractivstoffe. Ich fällte diese mit Bleiessig und bekam dann die gewünschte Reaction. Dasselbe Resultat erlangte ich durch Versetzung des Harns mit dem fünffachen Volumen einer gesättigten Alaunlösung und dem dreifachen Volumen Kalkmilch. Darnach glaube ich, dass auch durch diese Methode der Ammoniakgehalt des Harns sich werde nachweisen lassen. Indess wäre dieses Verfahren wegen der grossen Menge Alaunlösung und Kalkmilch auch schwer am Krankenbette anzuwenden. Auch ist nicht zu vergessen, dass der

21) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 66, 5.

22) Archiv der Pharmacie 1857. Bd. 91. p. 282.

käufliche Alaun häufig Ammoniak enthält, es musste derselbe daher vor der Anwendung stets auf seine Reinheit geprüft werden. Aus diesem Grunde wäre der Bleiessig vorzuziehen. Dann wäre auch noch zu erforschen wie aus dem Niederschlage das Ammoniak zu bestimmen sei.

II.

Da ich durch die Prüfung der Neubauerschen Methode zur Ueberzeugung gelangt bin, dass sie sich ganz gut zum Nachweis des Ammoniakgehalt's des Harns eigne und dass Ammoniakverbindungen wirklich einen constanten Bestandtheil des Harns ausmachen, dass ferner bei Anwendung dieser Methode nach 48 Stunden höchstens nur noch zweifelhafte Spuren Ammoniak entwickelt werden, so lag es mir nun weiter ob zu erfahren, wie gross die Menge des durch den Harn ausgeschiedenen Ammoniaks sei.

In dieser Hinsicht sind die Angaben verschieden. So will Neubauer²³⁾ gefunden haben, dass ein Mann von

36 Jahren 2,31

36 „ 1,47

24 „ - 1,03 pro mille Ammoniak mit

dem Harn entleere. Ziemlich gleiche Resultate gibt Boussingault an. Dieser fand

bei einem Manne von 46 Jahren 1,40

„ „ „ „ 46 „ 1,27

„ „ „ „ 20 „ 1,14

„ einer Frau „ 17 „ 1,66 pro mille Ammoniak.

Heintz²⁴⁾ fand bei zwei Versuchen einmal 2,19 und einmal 2,16 pro mille.

23) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 183.

24) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 183.

Um die von einem gesunden Menschen innerhalb 24 Stunden entleerte Quantität Ammoniak zu finden, hat Neubauer²⁵⁾ längere Zeit Versuche an zwei Individuen angestellt und gefunden, dass bei dem einen als Durchschnitt von 12 Versuchen mit 1592 CC Harn 0,8351 Grmm., bei dem andern mit 1558 CC Harn 0,6137 Grmm. Ammoniak in 24 Stunden, oder im ersten Falle mit je 1000 CC Harn 0,5245 im zweiten 0,3939 Grmm. Ammoniak entleert wurden.

Um ein möglichst genaues Resultat für die beim Menschen durch den Harn in 24 Stunden ausgeschiedene Quantität Ammoniak zu erhalten, wäre erforderlich an einer grösseren Zahl von Individuen Untersuchungen zu machen; da sich mir aber dazu keine günstige Gelegenheit darbot, so musste ich mich damit begnügen zu erforschen, wie sich dieses Verhältniss bei mir selbst gestaltet. Zu diesem Zwecke sammelte ich sorgfältig meinen Harn und bestimmte darin nach der Neubauer'schen Methode das in je 24 Stunden ausgeschiedene Ammoniak desselben. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Zahl der Versuche.	Harnmenge v. 24 St.	Ammoniakmenge in 48 Stunden.
1.	1156 CC	0,8087 Grm.
2.	855 „	0,5758 „
3.	855 „	0,3915 „
4.	1160 „	0,2043 „
5.	1020 „	0,2043 „
6.	1130 „	0,5175 „
7.	1100 „	0,4050 „
8.	1050 „	0,4095 „
9.	880 „	0,5148 „
10.	1320 „	0,5143 „

25) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 64. p. 279.

ausgeschieden wurden, und dass 2 Tage darauf die Ausscheidung wieder normal war.

Ich begann meine Versuche ebenfalls mit Salmiak.

Den 7. März nahm ich auf einmal eine Lösung von $\text{Zij} = 7,45528$ Grmm *) Salmiak ein, in welchen 2,3707 Ammoniak enthalten waren, wonach ich ein ziemlich starkes Brennen in der Magengegend empfand, welches $\frac{1}{2}$ Stunde dauerte. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	Harnmenge.	Ammoniak (48 St.)**)	Ueberschuss.
1 e 24 Stunden	980 CC	0,7320 Grmm.	0,3136 Grmm.
2 e " "	720 "	0,6394 "	0,3320 "
3 e " "	750 "	0,4439 "	0,1237 "

Gesamtmenge in dreimal 24 Stunden 0,7693 Grmm.

Danach wurde in 3 Tagen kaum $\frac{1}{3}$ des im eingenommenen Salmiak enthaltenen Ammoniak's ausgeschieden.

Den 10. März nahm ich nochmals Zij Salmiak, aber nicht auf einmal, sondern in 2 Portionen während einer Stunde ein, da Tags vorher die ganze Quantität auf einmal eingenommen, schon nach einigen Minuten wieder ausgebrochen wurde. Diesmal empfand ich kein Brennen in der Magengegend.

Resultate:

	Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss.
1 e 24 Stunden	2020 CC	1,5089 Grmm.	0,6544 Grmm.
2 e " "	750 "	1,1827 "	0,8625 "

Znsammen 1,5169 Grmm.

*) 1 Drach. = 3,72764 Grmm. gerechnet.

**) Um dem Vorwurfe zu entgehen, dass vielleicht bei Gegenwart grösserer Mengen von Ammoniakverbindungen im Harn eine längere Zeit nöthig sei als 48 Stunden, damit alles Ammoniak frei werde, habe ich nebenbei Proben nach 72 Stunden untersucht und mehr weniger dasselbe Verhältniss gefunden als im ersten Theile meiner Arbeit. Fünfmal waren die Ammoniakmengen nach 48 und 72 Stunden gleich, dreimal etwas grösser, zweimal etwas kleiner. — Unter der Luftpumpe entwickelte sich nie mehr, meist etwas weniger als sonst.

Nachdem ich den 12. März abermals ʒij Salmiak eingenommen, erhielt ich:

	Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss.
1 e 24 Stunden	1200 CC	0,9960 Grmm.	0,4836 Grmm.
2 e " "	880 "	0,8360 "	0,4603 "
3 e " "	770 "	0,7477 "	0,4190 "
4 e " "	700 "	0,8930 "	0,5941 "
5 e " "	730 "	0,8005 "	0,4888 "

Zusammen 2,4858 Grmm.

Den 17. März nahm ich ʒij Salmiak ein, zweistündlich Dj und fand:

	Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss.
1 e 24 Stunden	1950 CC	1,5444 Grmm.	0,7118 Grmm.
2 e " "	1000 "	1,3860 "	0,9590 "
3 e " "	820 "	1,1265 "	0,7764 "
4 e " "	830 "	0,8217 "	0,4673 "

Zusammen 2,9145 Grmm.

Die Resultate dieser 4 Versuche stimmen mit den Angaben Neubauer's nicht überein. Aus den gefundenen Zahlen glaube ich schliessen zu müssen, dass eingenommener Salmiak gar nicht so regelmässig weder ausgeschieden werde, wie es nach Neubauer's Angaben schien. Wahrscheinlich reiht sich das Salmiak auch in dieser Hinsicht an das Kochsalz an, welches sich im Körper vertheilt und erst nach und nach ausgeschieden wird. Der Umstand, dass bei jedem folgenden Versuche die übergegangene Ammoniakmenge grösser ausfiel, ist leicht dadurch zu erklären, dass die nicht sogleich in den Harn übergegangene Menge nach der ersten Portion Salmiak erst später secernirt wurde. Im Ganzen habe ich ʒvij Salmiak = 9,4828 Grm. Ammoniak eingenommen, davon waren 5 Tage nach der letzten Einnahme erst 7,6465 Grm. wieder ausgeschieden, es fehlten also noch 1,8363 Grm., welche entweder

im Körper zurückgeblieben und noch später in den Harn übergegangen sind, oder sich auf anderem Wege ausgeschieden haben.

In Betreff der Wirkung des Salmiaks muss ich noch hinzufügen, dass ich von einer vermehrten Schleimsecretion nichts bemerken konnte und dass auch sonst das Befinden dadurch keineswegs alterirt würde.

Von den übrigen anorganischen Ammoniaksalzen stellte ich noch Versuche mit schwefelsaurem Ammoniak an.

Ich gebrauchte den 21. März 3ij von diesem Salze, in welchem 1,92029 Grm. Ammoniak enthalten waren, zweistündlich Dj.

Die Resultate waren:

		Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss.
1 e	24 Stunden	1300 CC	1,2870 Grmm.	0,7319 Grmm.
2 e	„	1100 „	1,0890 „	0,5698 „
3 e	„	1300 „	1,0296 „	0,4745 „
4 e	„	890 „	0,7921 „	0,4121 „

Zusammen 2,1883 Grmm.

Nach Einnahme einer ebenso grossen Dosis den 25. März fand ich:

		Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss.
1 e	24 Stunden	1300 CC	1,2870 Grmm.	0,7319 Grmm.
2 e	„	890 „	0,8811 „	0,5011 „
3 e	„	1240 „	0,7365 „	0,2071 „

Zusammen 1,4401 Grmm.

Auch hier finden wir die grösste Menge des mit dem Salze eingeführten Ammoniaks im Harn wieder. Das erstemal war die Ausfuhr sogar grösser als die Einfuhr, was vielleicht noch von dem früher nicht ganz ausgeschiedenen Salmiak abhängen mag; das zweitemal fehlten 0,4801 Grmm.

Der pharmacologischen Wirkung nach ist dieses Salz zur Gruppe des Glaubersalzes ²⁷⁾ zu zählen, es verursacht wässrige Stühle und Kolikschmerzen, welche nach der Stuhlentleerung weichen. Von einer vermehrten Schleimsecretion habe ich auch hier nichts beobachtet.

Von den organischen Ammoniaksalzen experimentirte ich mit citronensaurem Ammoniak. Der Ammoniakgehalt dieses Salzes wurde nach Mohr's Vorschrift ²⁸⁾ auf folgende Weise bestimmt. Eine gewisse Quantität dieses Salzes wurde mit Normalnatronlauge so lange gekocht, bis sich keine Ammoniakhaltigen Dämpfe nicht mehr entwickelten, dann die Flüssigkeit mit Lakmustinctur blau gefärbt und tropfenweise Normal-schwefelsäure bis zur rothen Färbung hinzugefügt. So fand sich, dass 0,307 Grmm. von dem Salze 0,0615 Ammoniak enthielten. Bekanntlich wird die Hauptmenge der pflanzensauren Kali- und Natronsalze oder der im Organismus aus ihnen gebildeten kohlen-sauren Salze im Harne wiedergefunden, wodurch die Reaction des Harns neutral oder selbst alkalisch wird ²⁹⁾, es wäre daher interessant zu erfahren, ob sich die entsprechenden Ammoniaksalze ähnlich verhalten.

Den 28. März nahm ich 5ij citronensaures Ammoniak ein, welche nach obiger Berechnung 1,4934 Grmm. Ammoniak enthielten, in 4 gleichen Dosen im Verlaufe von 12 Stunden, und erhielt folgende Resultate:

	Harnmenge.	Ammoniak	Ueberschuss.
1 e 24 Stunden	1360 CC	0,9928 Grmm.	0,4121 Grmm.
2 e " "	1400 "	0,8316 "	0,2338 "
3 e " "	940 "	0,7444 "	0,3421 "
Zusammen			0,9880 Grmm.

27) Buchheim's Arzneimittellehre, 2. Auflage p. 139.

28) Mohr's chemisch-analytische Titrimethode. 1. Abthil. p. 66.

29) Buchheim's Arzneimittellehre, 2. Auflage p. 144.

Den 31. März brauchte ich $\mathfrak{z}\text{ij}$ von demselben Salze, worin also 2,9868 Grm. Ammoniak enthalten waren, und bekam:

	Harnmenge.	Ammoniak.	Ueberschuss,
1e 24 Stunden	2180 CC	1,2894 Grmm.	0,3586 Grmm.
2e " "	900 "	0,9756 "	0,6170 "
3e " "	1020 "	0,8078 "	0,3723 "
4e " "	940 "	0,6514 "	0,2501 "
5e " "	740 "	0,5860 "	0,2701 "

Zusammen 1,8681 Grmm.

Ich glaube aus diesen Zahlen zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass die pflanzensauren Ammoniaksalze nur sehr allmählig durch den Harn wieder ausgeschieden werden. Von 4,4802 Grmm. Ammoniak des eingenommenen Salzes waren 5 Tage nach Einnahme der letzten Dosis erst 2,8561 Grmm. durch den Harn ausgeschieden worden. Die Reaction des Harns blieb sauer. Ob zum Eintreten der neutralen oder der alkalischen Reaction vielleicht grössere Dosen nöthig sind, als $\mathfrak{z}\text{ij}$, dass musste andern Untersuchungen überlassen bleiben, da ich durch Umstände genöthigt war, hier meine Experimente abubrechen.



T h e s e s .

1. Sal ammoniacum inter remedia expectorantia non est habendum.
 2. Ex ureae copia existimari non potest, quantum substantiarum nitrogenium continentium intra organismum consumatur.
 3. Veritas placiti illius: omnis cellula a cellula nondum ex toto probata.
 4. In angina membranacea tracheotomiae nulla est utilitas.
 5. In operationibus plasticis methodus a Burow commendata omnibus ceteris est praeferenda.
 6. Aetas lege praescripta, ex qua matrimonia inire licet, polittiae medicae respectu habito, justo minor est.
-