

allenfallsigen Aenderung der Atomgewichtszahlen für spätere Untersuchungen benutzbar sind. So habe ich leider in Bezug auf die eben erörterte Frage nach der Natur des phosphorsauren Kalks in Frémy's Analysen wenig Anhaltspunkte finden können, da er die Angabe des Kalkrestes nach Abzug der CO_2 und PO_5 entsprechenden Mengen versäumt hat. Ist es erlaubt, aus dem Vergleich der Aschenmengen mit der Quantität der einzelnen Bestandtheile auf die Grösse dieses Kalkrestes zu schliessen, so würde schon nach der obigen Tabelle von Frémy ein durchschnittlich geringerer Ausfall desselben als in den Heintz'schen Analysen, ja bisweilen (Femme de 22 ans, Homme de 30 ans) ein Minus angenommen werden dürfen. Mag diese Differenz zum Theil auch ihre Ursache in der Verschiedenheit der angewendeten Aequivalentzahlen finden, jedenfalls kann man Frémy nicht unbedingt beipflichten, wenn er in der Analyse d'un os d'aigle den Umstand, dass der Kalkgehalt nach Abzug des der CO_2 zugehörigen Theils $= 31,97$ der auf CaO zu berechnenden $\text{PO}_5 = 27,4$, in dreibasischer Verbindung angenommen, genau entspricht, als strengen Beweis für die Richtigkeit der Formel $\text{PO}_5 \cdot 3\text{CaO}$ ansprechen will, da hiernach dem aus der Aschenmenge erschlossenen FI die nöthige Base fehlen würde.

II.

Picard's Bestimmungsmethode des Harnstoffs im Blut.

Picard schlägt folgendes Verfahren ein: 50—300 Gr. Blut werden mit der doppelten Menge Alkohol von 95° versetzt, unter Zufügung einiger Tropfen $\bar{\text{A}}$ möglichst rasch coagulirt, das Filtrat mit Hülfe einiger Gramme Gyps zur Trockene eingedampft, dann mit einer Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether ausgezogen, das Extract wieder eingedampft, der Rückstand behufs der Abscheidung des Fettes mit Wasser ausgezogen, in diesem Auszug mit basisch essigsaurem Blei die Extractivstoffe gefällt, der Ueberschuss des Bleisalzes mit SH entfernt, und so eine Flüssigkeit erhalten, welche zur volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs mit der Liebigschen Lösung geeignet sein soll.

Bei mehrfacher Wiederholung dieser Operation erhielt ich stets Flüssigkeiten, welche mit der Liebig'schen Lösung einen geringen Niederschlag gaben, bei frischem Ochsenblut entsprechend 0,0010 bis 0,0015 pCt. Harnstoff.

Diese wässrigen Lösungen, eingedampft und mit einigen Tropfen NO_5 der Krystallisation überlassen, lieferten mikroskopisch, wie makroskopisch schöne scharf geschnittene rhombische Tafeln und schiefe rhombische Säulen; ohne Zusatz von NO_5 erhielt ich unter dem Mikroskop lange Säulen, anscheinend mit rectangulärer Basis und schiefer Abstumpfungsfläche. An den rhombischen Tafeln zeigte sich nie grosse Tendenz zur Abstumpfung der Ecken, nur ein einziges Mal erschienen bei raschem Auskrystallisiren sechsseitige Tafeln in geringer Zahl und zwar entstanden durch Abstumpfung der spitzen Winkel. Die Messung ergab bei den rhombischen Formen für letztere 77° — 78° , wovon sich auch Herr Dr. Hoppe überzeuete. Picard giebt ungefähr dieselben Krystallformen an, ich kann ihm indess die Beweiskräftigkeit dieser Formen für das Vorliegen von salpetersaurem Harnstoff nicht zugeben, zumal auch er die spitzen Winkel auf 80° und nicht auf 82° bestimmt hat.

Diese mangelhafte Uebereinstimmung der Krystallform einerseits, so wie die Nichtvernichtung des in der wässerigen Lösung enthaltenen, offenbar noch nicht vollkommen reinen Körpers beim Abdampfen liessen einige Zweifel in mir auftauchen, und ich schlug daher mit Eiereiweiss genau dasselbe Verfahren ein. Hierdurch erhielt ich eine Flüssigkeit, welche nicht nur dasselbe Verhalten zu der Liebig'schen Lösung zeigte, sondern auch genau dieselben Krystallformen lieferte, wie die aus Ochsenblut gewonnenen. Eine Wiederholung dieser Untersuchung des Eiweisses lieferte dasselbe Resultat. Die Möglichkeit eines Harnstoffgehalts in einem thierischen Gewebe mit so lebhaftem Stoffumsatz, wie das Ei, muss man allerdings, wenn man nicht ganz und gar einem teleologischen Standpunkt huldigen will, zugeben; auch könnte der Harnstoff zugleich mit der Eiweissumhüllung aus dem Blute austreten; demnach lag gerade hier die Vermuthung gewiss sehr nahe, dass ein Körper, welcher ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Harnstoff

besitzt und nebenbei ebenfalls einen Niederschlag in der Liebig'schen Lösung hervorzurufen im Stande ist, aus dem Blute und dem Eiweiss entweder bloß educirt oder künstlich producirt worden war.

Kochsalz allein konnte diesen Anforderungen nicht genügen, da es ja die Liebig'sche Lösung nicht fällt. Doch lieferte mir bald eine Operation mit Menschenblut den klaren Beweis, dass durch jene Methode das ClNa keineswegs vollständig eliminirt, hierdurch also ein wesentlicher Fehler in der quantitativen Bestimmung eingeführt wird; ich erhielt nämlich durch die Krystallisation ohne Zusatz von NO_3 die bekannten schönen Trichterformen, welche sich durch Glühen auf dem Platinblech, NO_3AgO , so wie durch das Verhalten zu Platinchlorid als aus Cl und Na bestehend zu erkennen gaben. Dagegen konnte irgend eine Ammoniakverbindung schon für sich allein den obigen Bedingungen entsprechen.

Die auf diese Betrachtungen hin unternommene Prüfung der früher erhaltenen rhombischen Krystalle stellte folgende Eigenschaften derselben fest:

1) verflüchtigten sich einige derselben beim Glühen auf dem Platinblech vollkommen, andere hinterliessen, unter Gasentwicklung geschmolzen, einen weissen in Wasser leicht löslichen Glührückstand, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirte und durch Platinchlorid und ClH nicht gefällt wurde;

2) gab eine wässrige Lösung derselben mit Platinchlorid und ClH einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher beim Glühen schwarz wurde;

3) liess der Zusatz von Natron die Austreibung von Ammoniak durch einen Stab mit Salzsäure, durch Hämatoxylinpapier so wie auch etwas schwach durch Papier, welches in Kupfervitriollösung getaucht war, erkennen;

4) gab eine solche Krystalllösung mit SO_3 und schwefelsaurem Eisenoxydul die Reaction auf Salpetersäure;

5) erhielt ich beim abermaligen Abdampfen der wässrigen Lösung nach einem etwas reichlichen Zusatz von NO_3 trotz der eintretenden starken Entwicklung von salpetriger Säure dieselben Krystallformen wieder.

Gewiss wird es mir niemand verargen, dass ich nach diesen Reactionen eine Elementaranalyse unterliess. Offenbar bestanden die vorliegenden Krystalle aus Salpetersäure, Ammoniak und Natron.

Da ich versichern kann, stets genau nach den Vorschriften Picard's gearbeitet zu haben, so halte ich nach diesen Resultaten den Schluss für berechtigt, dass sein Verfahren wenigstens 2 grosse Fehler trägt, nämlich einerseits die unvollständige Entfernung des ClNa und andererseits das leichte Auftreten von Ammoniak — Fehler, welche die Brauchbarkeit einer solchen Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs total vernichten.

Leider wurde ich verhindert, experimentell den Nachweis zu liefern, ob es überhaupt möglich ist, nach Picard's Methode Harnstoff zu erhalten; jedenfalls spricht von seinen Argumenten eigentlich nur die eine Elementaranalyse unbedingt für Harnstoff.

III.

Versuche über das Eindringen unlöslicher Substanzen durch die unverletzte Oberhaut.

Zu diesen Versuchen wurde ich veranlasst durch die Aufforderung des Herrn Prof. v. Graefe, die Wirkungsart des Calomel bei gewissen Formen der Binde- und Hornhautentzündungen festzustellen. Offenbar liegen hier drei Möglichkeiten der Wirkungsweise vor: 1) eine rein mechanische (durch Druck), 2) eine Ueberführung des Calomel durch die Flüssigkeiten des Conjunctivalsacks in eine lösliche Verbindung, 3) ein Eindringen der ungelösten Calomeltheilchen durch das Epithel bis in die Ernährungswege der Conjunctiva und Hornhaut mit nachfolgender Verstopfung derselben. Die erste Möglichkeit glaubt v. Graefe zufolge vergleichender Experimente, nach denen das präparirte, sogenannte englische Calomel alle anderen unlöslichen, feinpulvrigen Substanzen an Wirksamkeit übertrifft, entschieden abweisen zu müssen. Um nun über die Zulässigkeit der dritten Möglichkeit zu entscheiden und um zugleich zur Feststellung der Eindringungsfähigkeit unlöslicher Substanzen in den Körper bei unverletzter Oberhaut einen kleinen Beitrag zu