

Soll zur Ausschliessung des Braunsteins nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure allein benutzt werden, und zwar Salzsäure von 1,18 specifischem Gewichte, so ist die davon nöthige Menge um so viel grösser als oben angegeben, als $26\frac{1}{4}$ Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure entspricht. 1 MG. concentrirte Schwefelsäure, = 625 Gewichtstheile, ist aber äquivalent 1 MG. wasserleerer Salzsäure = 455, also

$$625 : 455 = 26,25 : 19,11$$

ferner enthält concentrirte Salzsäure von 1,18 specifisches Gewicht 36 Proc. wasserleere Säure, folglich

$$36 : 100 = 19,11 : 53,1$$

Man hat demnach auf 20 Theile Braunstein von der obigen Beschaffenheit zur Ausschliessung 53,1 Gewichtstheile Salzsäure von 1,18 und ausserdem noch zur Chorentwicklung 30 Gewichtstheile, zusammen also 83,1 Gewichtstheile anzuwenden.

IV. Organische Analyse.

§ 93. In den Pflanzen- und Thierkörpern werden sehr viele chemische Verbindungen angetroffen, welche entweder von den Pflanzen und Thieren fertig gebildet aus der Aussenwelt aufgenommen werden, oder welche sich erst innerhalb des organisirten Körpers erzeugen. Die ersten von diesen Verbindungen werden anorganische, die letzteren organische Producte genannt. Diese sind sehr zahlreich; ihre Erkennung und Ermittlung macht aber das aus, was hier mit dem Namen organische Analyse bezeichnet ist.

Die organische Analyse ist aber mit viel mehr Schwierigkeiten verknüpft als die anorganische, einer Seits, weil lange noch nicht alle in organisirten Körpern vorkommende organisch-chemischen Zusammensetzungen bekannt sind, so dass fast jede gute ausgeführte Analyse irgend eines noch gar nicht oder nicht hinreichend untersuchten Bestandtheils eines organisirten Körpers zur Entdeckung eines neuen derartigen Stoffes führt, anderseits weil viele organisch-chemische Produkte kaum vollständig und rein aus den complicirten organisirenden Substanzen, von denen sie Bestandtheile sind, abgeschieden werden können, daher auch manche ihren absoluten Eigenschaften nach nur unvollkommen gekannt sind, und andere unter Umständen durch solche Beimengungen so verlarvt werden, dass sie nur sehr schwierig erkannt werden können. Ausserdem besitzen noch viele von diesen Körpern eine so grosse Umwandelbarkeit, dass sie schon durch die ihre Ermittlung und Abscheidung bezweckenden Operationen viel zu wesentliche Veränderungen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten zu erleiden fähig sind, als dass man annehmen könnte, dass das Produkt der Analyse immer mit dem ursprünglichen in dem organisirten Körper vorhanden gewesen identisch sei. Es ist vielmehr unzweifelhaft, dass vielen von den mit eigenthümlichen Namen bezeichneten organischen Produkten nur solche im Zustande mehr oder

weniger vorgerückter Metamorphose befindliche Erzeugnisse sind, welche daher niemals mit absolut gleichen Eigenschaften wieder gewonnen werden können. Ganz besonders ist dies mit den nicht krySTALLISATIONSFÄHIGEN organischen Verbindungen der Fall.

A. Erkennung der am häufigsten verbreiteten organischen Grundstoffen.

§ 94. Stickstofffreie.

1. **Holzfaser** (vegetabilischer Faserstoff, Membranenstoff, Lignin, Cellulose). Man bezeichnet mit diesem Namen die feste in Wasser, Weingeist, Aether, schwachen Säuren und alkalischen Laugen unlösliche Substanz der Pflanzenzellen, nachdem sie durch successive Behandlung mit kaltem und heissem Wasser, mit Weingeist und Aether, mit schwacher Säure und alkalischen Laugen von allen darin abgelagerten in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen befreit worden ist. Diese Substanz bildet den Hauptbestandtheil des Holzes, des holzigen Skeletts der weichen Pflanzentheile und ebenso der Excremente der Herbivoren, bietet aber rücksichtlich der Art und Weise der organischen Structur sehr viele Modificationen dar. Durch mässig verdünnte Schwefelsäure kann sie in Gummi (Dextrin) und endlich in Zucker, (Krümelzucker) verwandelt werden, unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen.

2. **Amylum** (Stärkemehl, Satzmehl). Es besitzt, wie die Holzfaser, eine organische Structur gehört zu den nie fehlenden Bestandtheilen des Pflanzenkörpers und findet sich in den Holzfaserzellen abgelagert, und zwar in manchen Organen in viel grösserer Menge als in andern. Um es auszuscheiden, wird der Pflanzenkörper durch mechanische Mittel zerkleinert, mit kaltem reinem Wasser zum Brei angerührt, dieser Brei in ein dichtes Tuch von gebleichter Leinwand gebunden und nun in einer Schaal mit Wasser ausgeknetet. Das Wasser wird zuweilen mit neuem ersetzt, und sobald es sich nicht mehr zu trüben scheint wird alles Trübe in ein Becherglas zur Ablagerung gegossen. Der Bodensatz wird wiederholt mit kaltem Wasser übergossen und nach jedesmaliger Ablagerung die Flüssigkeit abfliessen gelassen; endlich wird er noch mit Weingeist, wozu man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, und zuletzt nochmals mit reinem Wasser behandelt.

Das Amylum ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich, quillt auch mit kaltem Wasser nicht auf, sondern scheidet sich daraus pulverförmig ab, daher auch die dafür übliche Bezeichnung Satzmehl. Es ist im reinsten Zustande ungefärbt. Mit heissem Wasser quillt es auf und das Ganze erstarrt beim Erkalten zu einem Kleister, welcher durch Jodwasser blau gefärbt wird.*) Mit Wasser, wozu et-

*) *Liebig* hat darauf aufmerksam gemacht, dass die blaue Farbe, welche Jod mit gewissen Substanzen hervorruft, nicht immer als eine Erscheinung betrachtet werden darf, welche die Anwesenheit von Stärkemehl in diesen Substanzen beweist, wie umgekehrt eine blaue Färbung durch Stärkemehl Anwesenheit von Jod unzweideutig anzeigt. Die blaue Farbe der Jodstärke, sagt *Liebig* ist nichts anderes als die Farbe des unendlich fein zertheilten Jods, ähnlich wie die Purpurfarbe vieler Goldverbindungen dem metallischen Golde angehört. Die Stärke verhält sich gegen Jod ähnlich wie Thonerdehydrat gegen Farbstoffe, und wenn wir

was von einer Mineralsäure zugesetzt worden, gekocht, wird es aufgelöst und successive in Gummi (Dextrin) und Zucker (Krümelzucker) verwandelt. — Eigenthümliche Modifikationen des Amylums sind das Inulin (Dahlin, Calendulin, Synantherin, Sinistrin), das Taraxacin, die Moosstärke. Sie werden durch Jod nicht blau gefärbt.

3. Gummi. Es löst sich in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, scheidet sich beim Aufkochen der Auflösung nicht ab und geht mit dem Wasser durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit in ein Filter von Fließpapier giesst. Wird die Flüssigkeit durch Verdunsten im Wasserbade concentrirt und dann mit Weingeist vermischt, so wird das Gummi in Form von dicken weissen Flocken niedergeschlagen. Der Niederschlag ist in Wasser leicht wieder löslich, die Auflösung ist klebrig, besitzt einen schwachen faden Geschmack, wird durch Jodwasser nicht gebläuet, durch Gallusaufguss nicht getrübt, wohl aber durch eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, und ebenso durch auflösliches kieselsaures Kali, hinterlässt beim Verdunsten eine unkrystallinische durchscheinende Masse. — Eigenthümliche Modifikationen des Gummis sind der Pflanzenschleim und die Pflanzengallerte (Pectin), welche mit kaltem Wasser nur aufquellen, durch heisses Wasser bei anhaltendem Kochen gelöst werden. Die Auflösung wird durch kieselsaures Kali nicht coagulirt.

4. Zucker (vgl. Th. I. S. 32). In kaltem und heissem Wasser zu einer wenig klebrigen Flüssigkeit löslich, woraus, auch nachdem sie durch Verdunsten concentrirt worden, Weingeist den Zucker trennen kann. Ausserdem wird auch die Lösung durch basisch-essigsaures Bleioxyd nicht getrübt; sie schmeckt süß und geht mit etwas Hefe versetzt in mittlerer Temperatur in die weinige Gährung über (vgl. Th. I. S. 477). Eine Ausnahme in letzterer Beziehung macht der Süssholzzucker (Glycyrrhizin) und der Mannazucker, welcher den Hauptbestandtheil der Manna bildet, nicht selten aber auch als Produkt vorgegangener Metamorphose auftritt. Der Mannazucker ist ausgezeichnet durch seine Leichtkrystallisirbarkeit aus heiss bereiteter alkoholiger Lösung (Mannit).

5. Fettstoffe (vgl. Th. I. S. 33). Sind in Wasser unlöslich, meistens schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung bleibt der aufgelöste Fettkörper in Gestalt eines flüssigen Oels, einer talgartigen festen Masse oder endlich als fettige krystallinische Masse zurück. Sie bringen auf Papier permanente Fettflecke hervor, die meisten werden durch Alkali verseift, (Stearin, Margarin, Olein, Butyrin, Cetin, Phocenin, Hircin), einige (Cholesterin Ambrein, Castorin) nicht. Die aetherische Lösung wird durch die ätherische Lösung von in Aether auflöslichen Metallsalzen (z. B. Eisen- und Quecksilberchlorid) nicht gefällt, die eigen-

die Oberfläche eines Körpers, eines organischen oder unorganischen, mit Jod in solcher Weise zu verbinden vermögen, so erscheint diese blau, weil das fein zertheilte Jod eine tiefviolettblaue Farbe besitzt. Uebergiesst man kohlensauren Kalk oder Baryt mit einer sehr verdünnten Auflösung von Jodkalium, und setzt dann Salpetersäure zu, so ist der sich bildende Schaum blau gefärbt

thümlichen Fettstoffe des Gehirns ausgenommen. Die verseifbaren Fettstoffe werden im Seifenbildungsprocesse im saure Fettstoffe (fette Säuren) verwandelt, welche zuweilen selbst in dem organisirten Körpern praexistiren, und sich dadurch wesentlich von den neutralen Fettstoffen unterscheiden, dass ihre Lösungen in Weingeist Lackmuspapier röthen und sie mit kohlen sauren Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure Seife bilden, was mit den neutralen nicht der Fall ist. Die fetten Säuren sind flüchtig oder nicht flüchtig, im ersteren Falle mit einem eigenthümlichen unangenehmen (ranzigen) Geruch begabt und in Wasser etwas, in Weingeist und Aether sehr leicht löslich. — Den Fettstoffen sehr nahestehend sind die wachsartigen Körper, welche im kalten und heissen Wasser, kaltem Weingeist ebenfalls unlöslich sind, von heissem Weingeist und Aether aber mehr oder weniger vollständig gelöst werden. — Das wachsartige Blattgrün (Chlorophyll) ist auch in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich.

6. Cautschuck ist eine in dem Saft mancher Pflanzen in grosser Menge enthaltene Substanz von zäher klebriger Consistenz, in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

7. Aetherisches Oel (vgl. Th. I. S. 34). Aetherisches Oel kommt im Thierkörper nicht vor, häufig aber in den Pflanzen, besonders den stark riechenden Theilen, deren Geruch es eben veranlasst. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Elaopten) oder fest (Stearopten), flüssig und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, wenn die Pflanzensubstanzen mit Wasser der Destillation unterworfen werden. Die aetherischen Oele sind sehr mannigfaltiger Art rücksichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, was aber allen gemeinschaftlich ist, ist die geringe Löslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Weingeist und Aether. Manche aetherische Oele, welche durch Destillation gewisser vegetabilischer Substanzen mit Wasser gewonnen werden, praexistiren nicht in der Substanz, sondern sind Producte der Operation, z. B. das aetherische Mandelöl.

8. Harze (vgl. Th. I. S. 34). Nicht minder mannigfaltig als die aetherischen Oele sind die Harze, von denen fast bei jeder organischen Analyse irgend eines Pflanzentheils mehrere Arten gewonnen werden, und sich gewöhnlich nur schwierig, in vielen Fällen gar nicht rein absondern lassen.

9. Neutrale krystallisirbare organische Produkte. In vielen Pflanzen, nicht im Thierkörper, werden stickstofffreie eigenthümliche Erzeugnisse angetroffen, welche rücksichtlich ihres Verhaltens zu den verschiedenen Lösungsmitteln und anderen Reagentien zu keinen der im Vorhergehenden genannten Stoffe gezählt werden können. Ihre Eigenthümlichkeiten sind je nach ihrem Ursprung sehr verschieden, so dass über ihre Ermittlung durchaus nichts allgemein Gültiges festgestellt werden kann. Zuweilen sind sie gefärbt oder erleiden unter gewissen Verhältnissen technische benutzbare Farbumwandlungen, dann rechnet man sie zu den Farbstoffen (vgl. Th. I. S. 35), oder sie besitzen einen ausgezeichnet bitteren Geschmack und

verleihen solchen dem ganzen Pflanzentheile, worin sie enthalten sind; man nennt sie in solchem Falle Bitterstoffe.

10. Organische Säuren (vgl. Th. I. S. 24). Die Anzahl und Mannigfaltigkeit dieser Körper ist gross; manche derselben sind sehr verbreitet und finden sich in den verschiedensten organisirten Körpern, andere dagegen sind rücksichtlich ihres Vorkommens mehr auf einzelne Arten oder Familien beschränkt. Es würde zu weit führen, alle bis dahin mit Sicherheit als eigenthümlich erkannte stickstofffreie organische Säuren namentlich aufzuführen und zu charakterisiren, auch ist dieses von den häufigsten unter ihnen bereits geschehen (vgl. Th. I. S. 24 und Th. II. § 26.)

Die stickstofffreie organischen Säuren finden sich in den organisirten Körpern theils frei (wie z. B. die Citronensäure in der Citronfrucht), theils mit Basen zu neutralen (z. B. die Chinasäure) oder auch zu sauren Salzen (die Weinsteinsäure, die Kleesäure) verbunden vor. Sie sind, mit Ausnahme der Milchsäure und der bereits erwähnten fetten Säuren ausschliesslich Erzeugnisse der Pflanzen, und werden, wenn sie flüchtig sind, durch Destillation mit Wasser oder durch trockenen Erhitzung (Sublimation), oder wenn diess nicht der Fall ist, durch Uebertragung auf Bleioxyd und Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff isolirt abgeschieden.

§ 95. Stickstoffhaltige.

11. Proteingebende Stoffe (vgl. Th. I. S. 36). Einige von diesen Körpern gehören zu den nie fehlenden wesentlichen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers und kommen fast bei jeder analytischen Untersuchung irgend eines organisirten Körpers vor. Es sind diess das Albumin oder Eiweissstoff, das Fibrin oder Faserstoff, das Casein oder Käsestoff.

Albumin, alsogenannt, weil es den Hauptbestandtheil des Eierweisses ausmacht, wird in zwei Modificationen angetroffen, von denen die eine in Wasser löslich ist, die andere nicht.

Das lösliche Albumin erscheint in reinem Zustande als eine unkrystallinische, blassgelbliche, durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Wasser zu einer durchscheinenden Gallerte aufquillt und sich allmählig darin zu einer homogenen neutralen Flüssigkeit löst. Beim Erwärmen beginnt diese Lösung schon bei 60° sich zu trüben, gerinnt vollständig bei 63° und scheidet sich bei 75° in starken Flocken aus. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so wird die Trübung erst in höherer Temperatur bemerkbar. Dieses Verhalten der Albuminlösung in der Hitze ist für diesen Körper sehr charakteristisch. — Weingeist, Aether, letzterer nicht immer, Kreosot, nicht aber fette und flüchtige Oele, schlagen die Auflösung des Albumins nieder. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Gerbsäure und α Phosphorsäure veranlassen ebenfalls eine Fällung; der Niederschlag enthält Albumin mit der angewandten Säure verbunden. Gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsteinsäure bewirken keine Fällung. Caustische und kohlen saure Alkalien bringen nicht allein keine Trübung hervor, sondern verhindern auch die Coagulation durch Erwärmung, und lösen bereits coagulirtes Albumin wieder auf.

Kalium-Eisencyanür veranlasst einen weissen Niederschlag, welcher durch caustisches und kohlen-saures Alkali sehr leicht gelöst wird, daher auch bei gleichzeitiger Gegenwart einer geringen Menge von diesen Stoffen in der Albuminauflösung nicht entsteht, wohl aber sogleich, wenn Säure zugesetzt wird. Quecksilberchlorid veranlasst einen weissen Niederschlag, selbst wenn die Albuminlösung nur $\frac{1}{2000}$ trockenes Albumin enthält. Der Niederschlag, eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumin, ist in Säuren und Alkalien löslich. Nicht minder empfindlich, als Quecksilberchlorid, ist salpetersaures Quecksilberoxydul. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt eine grünliche Fällung, die von kaustischen Alkalien mit blauer Farbe gelöst wird. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine weisse in Ammoniak lösliche Fällung. Essigsaures Bleioxyd bewirkt noch bei 1000facher Verdünnung einen weissen Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss des einen oder des andern Mittels, ebenso auch durch caustisches Kali, nicht durch Ammoniak, gelöst wird. Eisenchlorid ist ohne Wirkung, Eisenchlorür veranlasst eine gelblich-weiße Fällung. Chromsaures Kali veranlasst in einer durch etwas Essigsäure angesäuerte Albuminlösung sogleich einen gelblichen Niederschlag.

Das durch Wärme coagulirte Albumin ist in Wasser sehr wenig löslich, durch lange Zeit fortgesetztes Kochen wird es allmähig theilweis gelöst; die Alkalien bewirken ebenfalls eine theilweise Lösung, Salzsäure löst es mit schöner Lilafarbe auf. In Essigsäure quillt es auf, es wird aber nur wenig aufgelöst, durch salpetersaures Quecksilberoxydul wird diese saure Auflösung weiss gefällt, nicht durch Quecksilberchlorid.

Das Fibrin hat den Namen von seiner Eigenschaft, sich als eine Masse von Fasern und Fäden aus frischem Blut auszuschcheiden, wenn dieses geschlagen wird. Es existirt ebenfalls in zwei Modificationen, einer löslichen und einer unlöslichen. In ersterer Form erhält es sich jedoch nur so lange, als es unter dem Einflusse der Lebensthätigkeit sich befindet, und gerinnt bald, wenn es aus dem Organismus entfernt wird, oder das organische Leben in diesem schwindet. Die Gerinnung wird jedoch mehr oder weniger verhindert, wenn es sogleich mit Essigsäure oder concentrirten Lösungen gewisser Salze (schwefelsaure, salpetersaure, essig- und kohlen-saure Alkalien, Kochsalz) vermischt wird. — Der coagulirte Faserstoff stellt im reinen Zustand eine gelbliche, undurchsichtige, leicht zerreibliche, unkrystallinische aus verworrenen Fäden bestehende Masse dar, ist in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Bei anhaltendem Kochen, besonders unter höherem Drucke, wird es vom Wasser theilweise aufgenommen; das Aufgelöste hat aber die charakteristische Eigenschaft, von selbst zu gerinnen, verloren. Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen mit blauer Farbe auf, durch Wasser wird die Auflösung getrübt und entfärbt. Mit Essigsäure bildet es allmähig eine durchsichtige farblose Gallert, die sich zum Theil in Wasser löst. Diese Lösung wird durch Kalium-Eisencyanür und salpetersaures Quecksilberoxydul getrübt. Kaustische Alkalien lösen das gewonnene Fibrin auf, Säuren schlagen das Gelöste nieder.

Das Casein ist der Hauptbestandtheil des Käses, daher der Name; es gerinnt nicht von selbst und auch nicht durch Aufkochen, bei Abdampfen der Auflösung geht aber ein Theil in unauflöslichen Zustand über. Mineralsäuren, ebenso Essig- und Milchsäure machen die wässrige Lösung des Caseins gerinnen. Säureüberschuss macht den Niederschlag wieder verschwinden. Kalium-Eisencyanür bringt in der essigsauren Lösung eine Fällung hervor. Die durch Säuren veranlassten Caseinniederschläge sind Verbindungen von Casein mit den respectiven Säuren, und werden von reinem Wasser und auch von Weingeist gelöst. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des Käsestoff mit etwas Weingeist, so wird der Käsestoff gefällt, löst sich aber leicht wieder in Wasser auf; der durch eine grosse Menge Weingeist gefällte Käsestoff ist aber in Wasser fast unlöslich. Auflösungen von Metallsalzen verhalten sich gegen Casein ähnlich wie gegen Albumin.

12. Leimgebende Substanzen. Diese Substanzen bilden die Grundlage der weissen Gewebe des Thierkörpers; sie sind in kaltem Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, schwellen in kaltem Wasser auf und werden durchscheinend; durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser werden sie endlich aufgelöst, das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten als eine durchscheinende schlüpfrige Masse (Gallert) aus. Sehr lange Zeit fortgesetztes Kochen, rascher unter höherem Drucke, vernichtet endlich diese gelatinirende Eigenschaft. — Bezüglich der abweichenden Reactionen, welche die eben erwähnte wässrige Lösung mit mehreren Reagentien darbietet, werden zwei Arten von leimgebenden Substanzen unterschieden, und der Inhalt der einen Auflösung Glutin, der Inhalt der andern Chondrin genannt.

Das Glutin, oder der Leim im engeren Sinn, wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von Zellgeweben, Sehnen, Bändern, serösen Häuten, der äussern Haut, der Faserknorpel und der Knochenknorpel nach der Verknöcherung. Die Auflösung wird durch Säuren nur unbedeutend, durch Alkalien gar nicht getrübt, ebenso auch nicht durch Chlorcalcium, salpetersaures Silberoxyd, Eisen- und Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Alaun, Kaliumeisencyanür; Galläpfelauguss bewirkt einen reichlichen weissgelben Niederschlag, ebenso Platinchlorid, Chlorwasser fällt reichlich weisse Flocken.

Das Chondrin wird erhalten durch sehr lang fortgesetztes Kochen der Cornea, der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Verknöcherung, der Hautknochen und der Knochenzähne. Die Auflösung wird durch Mineral- und Pflanzensäuren reichlich gefällt, Säureüberschuss löst den Niederschlag meistens wieder auf, ähnlich verhalten sich die Auflösungen der meisten Metallsalze und des Alauns; Kalium-Eisencyanür ist ohne Wirkung, Galläpfelauguss und Chlorwasser verhalten sich wie gegen Glutinlösung.

13. Thierischer Schleim (Mucus). Diese Substanz ist im Thierkörper sehr verbreitet, kommt mit dem vegetabilischen Schleim darin überein, das sie in kaltem Wasser nicht löslich ist, sondern darin nur gallertartig aufquillt. Charakteristisch ist für dieselbe das

Verhalten zur Essigsäure. Der Schleim wird nämlich dadurch vollständig coagulirt, d. h. er verliert die Eigenschaft mit Wasser eine schleimige halbflüssige Masse zu bilden, und kann nun durch Filtration von der Flüssigkeit und den darin gelösten Körpern getrennt werden. Oxalsäure und Weinsteinsäure verhalten sich ähnlich, nicht aber die Mineralsäuren.

14. Farbestoff. Im Pflanzenreiche werden sehr viele stickstoffhaltige gefärbte selbstständige Verbindungen angetroffen, welche man eben wegen dieses Gefärbtseins mit dem Namen Farbestoff bezeichnet. Diese Farbestoffe sind sehr verschiedenartig in ihren Eigenschaften, je nach ihrem Ursprung, und es lässt sich nichts allgemein Gültiges über ihre Erkennung und Ermittlung feststellen. Auch im Thierkörper kommen in einzelnen Organen oder organischen Flüssigkeiten gefärbte Stoffe vor, welche entweder diesen Organen oder organischen Flüssigkeiten constant eigenthümlich sind, oder nur unter gewissen krankhaften Verhältnissen sich darin vorfinden. Zu den ersteren gehört der rothe Farbestoff des Bluts (Haematosin, Hämatin), und der Farbestoff der Galle (Gallenbraun), zu der letzteren der rothe Farbestoff des Urins.

15. Organische Basen. Die organischen Basen sind weit minder verbreitet als die organischen Säuren, und die einzelnen unter ihnen auch von weit eingeschränkterem und minder häufigem Vorkommen. Ihre allgemeinen charakteristischen Eigenthümlichkeiten finden sich bereits in Th. I. S. 25 erörtert. Rücksichtlich ihrer Auffindung im Allgemeinen ist in § 146 das Erforderliche mitgetheilt. — Diesen pflanzlichen organischen Basen schliessen sich unter den thierischen Producten der Harnstoff und das Cystin an, welche nicht selten, besonders ersterer, Gegenstände der organischen chemischen Analyse sind.

Der Harnstoff ist ein normaler Bestandtheil des Harns, wird aber zuweilen auch im Blute und in hydropischen Flüssigkeiten vorgefunden. Er ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, weniger in Aether. Beim langsamen Abkühlen einer heiss gesättigten alkoholigen Lösung krystallisirt er in farblosen, langen und schmalen vierseitigen Prismen; bei raschem Abkühlen bildet er feine seidenglänzende Nadeln. Die wässrige Lösung ist farblos und geruchlos, schmeckt schwach salpeterähnlich, ist ohne Wirkung auf Reagenspapier, wird nicht durch Metallsalze, ebenso auch nicht durch Galläpfelaufguss gefällt. Die sehr verdünnte Lösung erleidet beim längern Aufbewahren, schneller durch anhaltendes Kochen eine allmälige Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak; besonders leicht tritt eine solche Zersetzung ein, wenn sie in der Auflösung gleichzeitig in Entmischung befindliche organische Substanzen enthalten sind, wie diess z. B. mit dem faulenden Urin der Fall ist. — Concentrirte Salpetersäure veranlasst in der concentrirten wässrigen Lösung des Harnstoffes die Bildung weisser blätteriger Krystallen, welche eine Verbindung von Harnstoff mit Salpetersäure sind. Aehnlich verhält sich die Kleefolensäure. Durch salpeterige Säure wird der Harnstoff sehr leicht

zersetzt. — Die Zusammensetzung, und ebenso die eigenthümliche Metamorphose, welche der Harnstoff beim Erhitzen für sich allein erleidet, sind bereits Th. I. S. 285 ausführlich mitgetheilt. — Die Auffindung desselben im Harn und im Blute ist in den betreffenden §§ angegeben.

Das Cystin, von *Wollaston*, dem Entdecker, Cystic- oder Blasenoxyd genannt, ist nur als seltener Bestandtheil von Harnsteinen und abnormer Bestandtheil des Harns beobachtet worden. Es ist in Wasser sehr wenig, in Weingeist, Aether und organischen Säuren unlöslich, löslich in Mineralsäuren, ebenso in Klee- säure, ätzenden und kohlensauern Alkalien. Beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in farblosen, dicken sechsseitigen Tafeln. Es schmilzt nicht in der Hitze, verbrennt mit blaugrüner Farbe unter Verbreitung eines eigenthümlichen scharf sauren, unangenehmen Geruchs. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und verdunstet, hinterlässt es weder roth- noch einen gelbgefärbten Rückstand, sondern einen dunkelbraunen, fast schwarz erscheinenden, welcher Schwefelsäure enthält. Seine Bestandtheile sind in 100 Th. 30,31 Sauerstoff, 4,94 Wasserstoff, 11,70 Stickstoff, 26,47 Schwefel und 26,48 Sauerstoff.

15. Organische Säuren. Die natürlich vorkommenden stickstoffhaltigen organischen Säuren gehören ausschliesslich dem Thierkörper an; ihre Anzahl ist klein und beschränkt sich auf vier bis fünf, nämlich: Harnsäure, harnige Säure, Allantoissäure, Hippursäure und Gallensäure.

Die Harnsäure ist ein normaler Bestandtheil des Harns und ein Hauptbestandtheil vieler Blasensteine, und zwar sowohl frei als auch an alkalische Basen gebunden. Die erdigen Concretionen, welche in den Gichtknoten gefunden werden, bestehen z. B. meistens aus harnsaurem Natron. — Die Harnsäure bedarf zur Auflösung gegen 10,000 kaltes, etwas weniger heisses Wasser; in Weingeist und Aether ist sie vollkommen unlöslich. Sie löst sich unverändert in kalter und erwärmter concentrirter Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Die heiss gesättigte Lösung der Harnsäure in Wasser lässt beim Erkalten einen Theil der Säure als körnig-krystallinisches Pulver fallen, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, bald die Form rectangularer, bald rhombischer Tafeln, bald in Gruppen geordneter Prismen zeigen. In Auflösungen von reinen, kohlensauern und borsauern Alkalien ist die Harnsäure weit löslicher als in Wasser; wird eine solche Lösung mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so fällt der grösste Theil der Harnsäure als krystallinisches Pulver nieder. Zuweilen erscheint der Niederschlag zunächst als voluminöse, aufgequollene, gallertartige Masse, geht aber in kurzer Zeit zusammen und wird krystallinisch. Die harnsauren Alkalien, obwohl, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, löslicher als die Harnsäure selbst, sind doch im Ganzen auch schwer löslich, so erfordert das harnsaure Ammoniak wohl

sein hundertfaches Gewicht Wasser zur Lösung. Mit Salpetersäure erwärmt, wird die Harnsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst, die, mit etwas Ammoniak versetzt, bei erneutem Erwärmen eine intensiv purpurrothe Farbe annimmt. Diese Erscheinung ist für die Harnsäure sehr charakteristisch und kann auch mit sehr geringen Mengen Harnsäuren hervorgebracht werden (vgl. Th. I. S. 284).

In einigen pathologischen Fällen, besonders bei Fiebern, setzt sich aus dem erkalteten Harn ein eigenthümlicher, mehr oder weniger hochrother Bodensatz ab, den *Proust*, welcher ihn zuerst untersuchte, für eine eigenthümliche Säure hielt, und *rosige Säure* nannte. Später überzeugte sich derselbe jedoch, dass die sogenannte rosige Säure nur eine Verbindung von Harnsäure mit einem eigenthümlichen rothen Harnfarbstoff (*Uroerythrin*) sei.

Die harnige Säure wird nur selten im thierischen Körper vorgefunden, und zwar als Bestandtheil einer eigenen Art von Blasensteinen. Sie wurde zuerst von *Marcet* entdeckt, der sie *Xanthic-Oxyd* nannte, wegen der Eigenschaft, mit Salpetersäure eine gelbe Färbung anzunehmen. Die harnige Säure ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, ebenso in Chlorwasserstoffsäure und Kleesäure. Von Salpetersäure wird sie beim Erwärmen ohne Gasentwicklung aufgenommen; die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine lebhaft citrongelb gefärbte Masse, welche nicht von Wasser, wohl aber von kaustischem Kali mit rothgelber Farbe aufgelöst wird. Salmiak bringt in dieser Auflösung einen gelben Niederschlag hervor. — Concentrirte Schwefelsäure löst die harnige Säure mit gelblicher Farbe, durch Wasser wird die Lösung nicht gefällt. Kaustisches Kali löst die harnige Säure leicht auf, ebenso kaustisches Ammoniak, daher auch die Kalilösung durch Salmiak nicht gefällt wird. Die Bestandtheile sind dieselben, wie die der Harnsäure, aber es ist darin auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffäquivalenten nur $\frac{1}{3}$ soviel an Sauerstoffäquivalenten enthalten, daher der von *Liebig* und *Wöhler* gewählte Name.

Die Allantoissäure hat den Namen wegen ihres Vorkommens in der Allantoisflüssigkeit (dem Harn des Foetus); sie besitzt nur in sehr geringem Grade die Eigenschaft einer Säure, daher sie auch in neuerer Zeit unter dem Namen Allantoïn den neutralen Stoffen beigezählt wird. *Liebig* und *Wöhler* haben sie auch künstlich erzeugt durch Zersetzung der Harnsäure mittelst Bleihyperoxyds. Sie krystallisirt in klaren farblosen Prismen, welche in 160 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; die wässrige Lösung ist geschmacklos und ohne Wirkung auf Reagenspapier. In heissem Alkohol ist das Allantoïn ebenfalls löslich, krystallisirt aber beim Erkalten zum grössten Theile heraus.

Die Hippursäure ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Harns, der Herbivoren und findet sich nach dem Gebrauche von Ben-

zoensäure auch in dem Harn des Menschen vor, und zwar theils an Harnstoff, theils an Natron gebunden. Sie bedarf 375 kalten Wassers zur Auflösung, vom heissen Wasser wird sie in viel grösserer Menge gelöst, und schießt dann beim Erkalten in langen farblosen Nadeln an. Lässt man die heisse Lösung sehr langsam abkühlen, so entstehen 2—3 Zoll lange durchsichtige, vierseitige Prismen mit zweiflächiger schiefer Zuspitzung. In Weingeist ist sie viel leichter löslich als in Wasser, weniger in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter und röthet Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hippursäure bei +120° unverändert auf; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder niedergeschlagen; höher erhitzt, wird sie zersetzt und Benzoensäure entwickelt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie ohne Gasentwicklung in Benzoensäure; beim Verdampfen der Lösung entsteht weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak eine rothe Färbung. — Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie unverändert auf. — Caustische Alkalien werden davon neutralisirt; die neutrale Flüssigkeit verhält sich gegen Metallösungen der Lösung der benzoësauren Alkalien sehr ähnlich; namentlich bringt sie in der Auflösung des Eisenchlorids eine starke hellorange Fällung hervor, die sich beim Erhitzen zu einer harzartigen rothen, im Wasser nicht, im Alkohol löslichen Masse zusammenzieht. — Wird die Hippursäure für sich allein in einer Glasröhre gelind erhitzt, so schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; wird die Temperatur erhöht, so nimmt die Säure erst eine rosenrothe, dann bräunliche Farbe an, während sich ein weisses Sublimat aus Benzoensäure und benzoësaurem Ammoniak bildet. Es entwickelt sich dabei ein vanilleähnlicher Geruch, der allmählig in den des Bittermandelöls übergeht.

Die Gallensäure bildet in Verbindung mit Natron als gallensaures Natron den Hauptbestandtheil der thierischen Galle aus. Sie ist nicht krystallisirbar, in Wasser und Weingeist leichtlöslich, nicht in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, der weisse Niederschlag bäckt in gelinder Wärme harzartig zusammen und lässt sich in warmem Wasser wie ein Pflaster malaxiren. Durch Weingeist wird er gelöst.

B. Allgemeines Verfahren bei der Analyse von Theilen von Pflanzen- und Thierkörpern.

§ 96. Es ist schwer, eine allgemeine Anleitung zu solcher Analyse zu geben. Das Beste in dieser Beziehung verdanken wir *Berzelius* (Lehrb. X. S. 183 u. ff.), ich glaube daher nichts Zweckmässigeres thun zu können, als dieses mit den eigenen Worten des Verfassers hier wieder zu geben.

„Die Analyse von Theilen von Pflanzen und Thieren gehört zu den Arbeiten, die am schwierigsten so zu beurtheilen sind, dass daraus richtige Resultate hervorgehen. Man hat dafür keine speciellen Regeln,

sondern nur einen allgemeinen Plan, in dessen Einzelheiten dann von dem Urtheile des Chemikers die Abänderungen zu machen sind, welche die eigenthümlichen Charaktere der vorhandenen Stoffe zu ihrer Abscheidung erfordern. Diess wird dabei noch dadurch sehr erschwert, dass bei solchen Arbeiten neue, unbekannte Körper vorkommen, deren Eigenschaften erst studirt werden müssen, bevor man eine Methode für ihre quantitative Abscheidung findet.“

„Den Analysen von Thier- und Pflanzentheilen muss die Aufsuchung von bekannten Bestandtheilen von Pflanzen und Thieren vorgehen, und nachher Versuche, um zu finden, ob nicht auch unbekanntes darin vorkommen. Dieses Aufsuchen geschieht nach dem nachstehenden allgemeinen Plane. Untersuchungen dieser Art zeigen sich anfänglich als ganz leicht und es gehört keine aussergewöhnliche Kunst dazu, die Wurzel von einer Pflanze in Holz, Harz, Fett, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff, nur in Wasser löslichen Extractivstoff, in Albumin, Gummi, Stärke, Zucker, Salze u. s. w., zu zerlegen. Aber diese Leichtigkeit ist sehr trügerisch, denn die Schwierigkeit beginnt erst gerade dann, wenn man dem abgeschiedenen Stoff seinen bestimmten Namen geben will; es giebt eine grosse Anzahl von Harzen, Gummi, Stärke, und oft giebt man den Namen eines bekannten Körpers einem anderen, der damit einige Aehnlichkeit hat, der aber weit entfernt ist, damit identisch zu sein. Was die älteren Chemiker, unter dem Namen Extractivstoff, als einen besondern Körper aufgeführt haben, ist oft ein Gemisch von mehreren verschiedenen Körpern gewesen, die darin mit einander übereinkommen, dass sie in Wasser leicht löslich sind und eine extractähnliche Masse bilden, wenn das Wasser davon abgedunstet wird. Aus diesen Extractivstoffen schiessen oft erst nach Verlauf von Monaten andere Körper an, die durch andere verhindert wurden, sogleich eine regelmässige Gestalt anzunehmen; aber oft sind diese Krystallisationen auch die Folge von Metamorphosen, welche das Extract auf Kosten der Luft erleidet. Es giebt kaum eine Art von chemischer Untersuchung, wobei die Unsicherheiten so gross und so unüberwindlich sind, wie bei dieser.“

„Im Allgemeinen muss man sich erinnern, dass jeder organische lebende Körper eine Menge von Bestandtheilen gemein hat mit denen, welchen er am meisten ähnlich ist, aber auch andere, die entweder auf den specifischen Verschiedenheiten beruhen oder deren Ursache sind, wodurch er von ihnen abweicht, und diese sind nicht nur ganz eigne Arten von Körpern, sondern sie sind auch nicht selten von gemeinschaftlicher Art, aber von ungleich modificirten Eigenschaften, z. B. die verschiedenen Stärkearten in den Saamen der Gräser, in den Wurzeln von *Inula*, *Georgina*, *Taraxacum*, *Cetraria islandica*, *Lichen fraxineus* u. s. w., die doch alle gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht haben. Das Resultat der Analyse muss alle diese Verschiedenheiten angeben, und man findet dann leicht, dass, wenn diese Untersuchungen so gemacht werden sollen, dass unsere Kenntnisse mit sicheren Angaben bereichert werden, sie Geduld, ausgedehnte Erfahrung von den Eigenschaften und Kennzeichen der organischen Körper und viel Urtheil erfordern.“

„Zuweilen geschieht es bei unseren Versuchen, zu analysiren, d. h. die Körper zu scheiden, welche vorhanden sind, dass Metamorphosen hervorgebracht und dadurch ganz andere Körper neu gebildet werden; es kommt dann darauf an, das Product nicht für Educt zu nehmen.“

„Es ist von grosser Wichtigkeit, die Erkennungsproben quantitativ zu machen, d. h. sowohl die Probe selbst, als auch das, was man daraus auszieht, zu wiegen, weil man dann leicht bemerkt, ob etwas der Aufmerksamkeit entgangen ist, dem dann weiter nachgeforscht werden muss. Indessen erst, nachdem man einige Erkennungs-Analysen gemacht hat, kann man seinen Plan für eine einigermaassen richtige quantitative Analyse machen.“

„Organische Körper enthalten viel Wasser. Um einen richtigen Begriff von den relativen Quantitäten zu bekommen, muss dieses Wasser durch Trocknen weggeschafft werden. Das Trocknen wird am besten bei gewöhnlicher Lufttemperatur in luftleerem Raume oder in einem Exsiccator verrichtet, welcher mit Wasserstoffgas gefüllt werden muss, wenn der betreffende Körper zu denen gehört, welche beim Zutritt der Luft metamorphosirt werden. Ist auf diese Weise der grösste Theil des Wassers entfernt, so geschieht das letzte Trocknen in einer tubulirten Retorte mit einer tubulirten Vorlage, wodurch trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, während man die Retorte bei $+ 130^{\circ}$ in einem Oelbade erhält, so lange sich noch etwas Feuchtigkeit in dem Halse derselben abzusetzen scheint. Das Wasserstoffgas muss zuerst über Platinschwamm und dann über Chlorcalcium geleitet werden, bevor man es in die Retorte strömen lässt, damit es kein Sauerstoffgas mitführt.“

„Vergisst man diese Vorsichtsmaassregel, so ist schon die getrocknete Masse mit Producten der Metamorphose erfüllt, entstanden durch den gemeinschaftlichen Einfluss der Luft und des Wassers. Beginnt man das Trocknen in Wasserstoffgas bei einer höheren Temperatur, so hat man oft durch das Kochen in dem Wasser, welches entfernt werden soll, Metamorphosen hervorgebracht, wobei Stoffe, die in besonderen Zellen der Probe abgelagert sind, aufgelöst und verbunden werden und dann nicht mehr geschieden werden können, oder es werden neue Producte gebildet, wie dies der Fall ist bei der Erzeugung von Bittermandelöl und Senföl. Die höhere Temperatur darf also nicht eher angewendet werden, als bis alles Wasser fort ist, welches die Probe bei gewöhnlicher Lufttemperatur verlieren kann. Viele Stoffe vertragen nicht das Trocknen in der Wärme, sondern sie verändern sich dabei, auch bei Ausschluss von Sauerstoff; flüchtige Stoffe entweichen, Albumin geht in den coagulirten und unlöslichen Zustand über. In solchen Fällen trocknet man die Probe nur bei gewöhnlicher Lufttemperatur und bestimmt das dabei zurückbleibende Wasser an einem besonderen Theil davon bei $+ 130^{\circ}$.“

„Der oben erwähnte Plan für Analysen von Theilen von Pflanzen und Thieren besteht darin, dass man sie nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, als: mit Aether, Alkohol, kaltem Wasser, kochendem Wasser, verdünnten Säuren verdünnten Alkalien u. s. w.

Die Ordnung, in welcher diese nach einander angewendet werden, ist nicht gleichgültig; nach dem Trocknen müssen die nicht wasserhaltigen Lösungsmittel angewendet werden, wobei man gewöhnlich immer mit Aether anfängt. Nach der Anwendung von Wasser kommt entweder Säure oder Alkali. Es ist nicht leicht in Voraus zu bestimmen, welches Lösungsmittel am besten zuerst anzuwenden sei. Säuren lösen viele in Wasser unlösliche Salze auf, aber sie zersetzen andere, mit Zurücklassung einer unlöslichen Säure. Alkalien zersetzen fast alle Salze mit Zurücklassung der Base, welche dann von Säuren aufgenommen wird. Das eine kann in einem, das andere in einem anderen Fall den Vorzug verdienen.“

„In Rücksicht auf die Zerkleinerung ist zu bemerken, dass die beste Methode derselben darin besteht, dass man die Probe, nachdem sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknet worden ist, wozu sie nicht zerkleinert angewandt wird, entweder mit einer groben Raspel raspelt, oder auf einem Reibeisen zerreibt, oder dass man sie zerhackt. Pulverisirung im Mörser ist selten ausführbar, und feines Pulver ausserdem weniger leicht mit Lösungsmitteln auf die hier nöthige Weise zu extrahiren. Geschieht die Zerkleinerung der Probe, wenn sie noch ihren vollen Gehalt an natürlichen Säften hat, so beginnt schon die Metamorphose auf Kosten der Luft, ehe man das Trocknen bei Ausschuss von Sauerstoffgas anfängt. Das so mechanisch zerkleinerte wird dann zum weiteren Austrocknen anfangs im luftleeren Raume oder im Exsiccator in Wasserstoffgas und darauf in einer Retorte bei $+ 130^{\circ}$ verweilen gelassen.“

Es folgen nun einige Bemerkungen über die Anwendung der verschiedenen Lösungsmitteln (a. a. O. S. 187).

1. *Aether*. Dieser wird theils wasserfrei, theils wasserhaltig angewandt. Es lässt sich nicht immer voraussagen, wo der wasserhaltige zweckmässiger sein wird. Kann dieses nicht geschehen, so ist es immer am besten, den wasserfreien anzuwenden.

Der Aether löst fette und flüchtige Oele, mehrere aber nicht alle Arten von Harzen, freie Gerbsäure und viele andere Pflanzenstoffe auf.

Das Ausziehen sowohl mit Aether, als auch mit Alkohol geschieht am besten in einem Apparat, den man den *Robiquet'schen* Extractions-Apparat nennt (vgl. Th. I. § 74). Aber zu Analysen macht man sich diesen Apparat von geringer Dimension. Man nimmt ein Glasrohr von $\frac{3}{4}$ Zoll innerem Durchmesser, zieht dieses an einem Ende zu einem feineren aber nicht zu dünnem Rohr von 3 bis 4 Zoll Länge aus, oder man löthet daran ein schmales Rohr von $\frac{1}{8}$ Zoll innerem Durchmesser. Dann schneidet man das weitere Rohr 10 bis 12 Zoll von der Löthungsstelle ab und bildet eine Flaschenöffnung daran, so dass er verkorkt werden kann. Das Rohr hat die Gestalt eines kleinen Verdrängungsrohrs. Oberhalb des ausgezogenen Endes wird ein wenig Baumwolle gesteckt, das Rohr mit seinem Kork auf der Waage in's Gleichgewicht gebracht, und die getrocknete und geraspelte Probe eingewogen, das Rohr darf mit der Probe, wenn diese darin angemessen festgedrückt ist, nur ungefähr halb voll gefüllt sein. Nachdem es dann mittelst eines durchbohrten Korks, durch welchen das dünne Ende

des Rohrs gesteckt ist, auf eine andere trockene Flasche gesetzt ist, wird es mit Aether beinahe vollgegossen und lose verschlossen. Der Aether dringt allmähig in der Probe herab; wenn diese damit getränkt ist, wird neuer Aether aufgegossen und das Rohr dann so verschlossen, dass der Aether nicht niedersinken kann. So lässt man es dann 12 Stunden lang stehen, worauf man die Korke so weit lüftet, dass der Aether in die untergesetzte Flasche nur tropfenweise abfließen kann. Sobald diess geschehen ist, wird das Rohr aufs Neue mit Aether gefüllt und damit fortgefahren, bis der durchgehende Aether nichts mehr auflöst, was erkannt wird, wenn man einen Tropfen auf ein Uhrglas fallen lässt, von dem er dann ohne Rückstand verdunstet.

Die Aetherlösung wird in eine kleine gewogene und tubulirte mit Vorlage versehene Retorte oder in einen kleinen Kolben gegossen und aus dem Wasserbade bei ungefähr $+ 40^{\circ}$ abdestillirt.

Die Retorte braucht nur einen Theil der Lösung aufnehmen zu können nach Abdestillirung des grössten Theils wird in die Retorte von der Aetherlösung nachgegossen und zuletzt wird die Flasche mit reinem Aether einige Male nachgespült und auch dieser Aether in die Retorte gegossen.

Nachdem der Aether so weit abdestillirt worden ist, dass die Masse in die Retorte nicht mehr fliesst, bringt man das Wasser in dem Bade zum Kochen und, wenn dabei kein Aether mehr übergeht, erhitzt man die Retorte im Oelbade bis zu $+ 130^{\circ}$ und erhält sie dann in dieser Temperatur so lange, bis kein Geruch nach Aether mehr bemerkt wird. Dann wird die Retorte aussen gut vom Oel gereinigt und gewogen. Man hat dann das Gewicht von dem was der Aether ausgezogen hat.

Jetzt setzt man wieder so viel Aether hinzu, als zur Wiederauflösung der Masse erforderlich ist. Die Lösung wird in ein Gefäss gegossen, welches Wasser enthält, und die Retorte gut mit Aether nachgespült, so dass nichts von der Aetherlösung darin zurückbleibt, wobei man genau darauf achtet, dass nichts am Tubulus herabfließen kann, was immer schwer zu vermeiden ist.

Die Aetherlösung wird nun über dem Wasser in einer Wärme verdunstet, die nicht $+ 30^{\circ}$ übersteigt; auf diese Weise zieht nun das Wasser aus, was der Aether von in Wasser löslichen Stoffen aufgenommen haben konnte, und was durch Behandlung des Aetherrückstandes mit Wasser allein unmöglich völlig ausgezogen worden wäre. Nach der Verdunstung des Aethers wird das Wasser im Wasserbade so stark wie möglich erhitzt, dann erkalten und klären gelassen und abgegossen. Der Rückstand wird noch einmal mit kochendem Wasser übergossen, was darauf der Wasserlösung zugefügt und mit dieser in einem gewogenen Gefäss im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und nun gewogen wird. Für die Untersuchung, was dieses ist, können keine Regeln gegeben werden, es kann von sehr verschiedener Natur sein, z. B. Gerbsäuren, andere freie Säuren, Salze von vegetabilischen Salzbasen u. s. w.

Was das Wasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit 60 procentigem Alkohol erst kalt und dann kochend behandelt, und jede von

diesen Lösungen für sich untersucht, nachdem sie verdunstet und ihr Rückstand gewogen worden ist.

Was der wasserhaltige Alkohol nicht auflöst, wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, und was dieser auflöst, wird ebenfalls gewogen und genauer untersucht.

Der nun ungelöst gebliebene Rückstand kann bestehen aus Fett, aus in Alkohol nicht löslichen Harzen, aus Caoutchouc u. s. w. Wird dieser Rückstand nun mit ein wenig Aether behandelt, so löst dieser Fett auf und lässt Caoutchouc zurück, so wie auch vielleicht noch andere Stoffe, welche sich in dem Aether durch die Gegenwart der Körper, welche der Alkohol hernach auszog, aufgelöst hatten.

Fett und Harze sind äusserst schwierig zu scheiden. Man versucht destillirtes Petroleum, destillirtes Terpentinöl, sehr verdünntes Kalkhydrat, welches das Harz auflösen kann, ohne das Fett zu verseifen. Ist das Fett abgeschieden, so wird es verseift, und die daraus darstellbaren fetten Säuren, sowohl flüchtige, als auch die gewöhnlichen weniger flüchtigen, bestimmt. Hier wird nun das eigene Vermögen des Chemikers, zweckmässige Methoden auszudenken, in Anspruch genommen.

Wasserhaltiger Aether wird ausschliesslich bei frischen und noch wasserhaltigen Körpern angewendet. Der Aether treibt gewöhnlich den Pflanzensaft aus und tritt an dessen Stelle. Sobald die Probe mit Aether völlig ausgezogen ist, hat man eine schwerere Lösung in Wasser und eine leichtere in Aether, die dieses Mal zwar in Wasser lösliche Stoffe aufgelöst enthalten kann, von denen aber auch das Wasser seinen Theil aufgenommen hat.

Wasserfreier Alkohol. Nach beendigter Ausziehung mit Aether wird das Extractionsrohr an einen warmen Ort gebracht, damit der Aethergehalt daraus wegdunste. *Berzelius* bedient sich dazu eines kleinen kupfernen Kessels mit zwei an entsprechenden Stellen angebrachten Oeffnungen, in welchen das Rohr horizontal und mittelst durchbohrter Korke wasserdicht befestigt werden kann, so dass es quer durch den Kessel geht. In diesen giesst man dann Wasser und erhitzt es darin. Sobald die Masse in dem Rohr so trocken geworden, dass Luft durch dasselbe gehen kann, verbindet man das Rohr mit einem Saugapparat, der allmähig Luft durch dasselbe zieht, bis der Aether ganz wegdunstet ist. Darauf behandelt man die Masse mit wasserfreiem Alkohol unter Beachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei dem Aether. Die Alkohollösung wird auf gleiche Weise im Wasserbade abdestillirt, getrocknet und gewogen.

Der in der Retorte gewogene Rückstand wird wieder in wenigem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade daraus abdestillirt. Der Rückstand besteht nun aus einer Lösung von solchen Bestandtheilen des organischen Körpers in Wasser, die sowohl in wasserfreiem Alkohol, als auch in Wasser löslich sind, und aus abgeschiedenen harzartigen Stoffen, zu deren Trennung sich von vorne herein keine bestimmten speciellen Vorschriften geben lassen. — Was dann in dem Extractionsrohr übrig geblieben ist, wird nun mit wasserfreiem Alkohol herausgespült und

damit so oft wiederholt gekocht, als man findet, dass der Alkohol noch etwas auflöst. Die Lösungen werden kochend filtrirt, um das besonders sammeln zu können, was während des Erkaltes daraus niederfällt. Im Uebrigen wird mit dieser Alkohollösung verfahren wie mit der Vorhergehenden.

Wasser von höchstens $+ 40^{\circ}$. Was Alkohol ungelöst gelassen hat, wird nach dem Abdunsten des Alkohols mit Wasser von höchstens $+ 20^{\circ}$ bis $+ 40^{\circ}$ behandelt. Gewöhnlich quillt die Masse darin sehr auf, so dass die Abscheidung der Lösung und das Auswaschen des Rückstandes viel schwieriger als vorhin, geschieht. Das Auswaschen dauert oft lange und muss dann so kalt wie möglich geschehen. Im Sommer muss man von Zeit zu Zeit reine Stücke von Eis auf das Filtrum legen, oder, wenn man kein reines Eis hat, den Filtrirungsapparat in einen verschlossenen Raum, z. B. in einen Schrank stellen, versehen mit einem kleinen Behälter für ein Gefäss mit Eis. Sonst wird die Masse leicht sauer, schimmelig oder es entstehen darin Infusionsthierchen.

Die erste Lösung, welche am concentrirtesten ist, wird in einem gewogenen Gefäss im luftleeren Raume verdunstet; das Waschwasser muss im Wasserbade concentrirt werden bevor man es der Hauptlösung zumischt. Zuletzt muss der Rückstand im Oelbade bei $+ 130^{\circ}$ getrocknet und erst dann gewogen werden. Dieser Rückstand wird dann in Wasser wieder aufgeweicht und darauf mit 50 procentigem Alkohol vermischt, welcher das Aufgelöste grösstentheils ausfällt mit Zurückhaltung von Kochsalz, Salmiak und vielleicht auch anderer in verdünntem Alkohol löslichen Stoffen. Dabei fallen nieder Gummi, saure äpfelsaure Kalkerde (welche in diesem Zustande wie Gummi aussieht), in Alkohol unlösliches Extract u. s. w.

Die Untersuchung dieser in Wasser löslichen Stoffe ist ziemlich schwierig so durchzuführen, dass man sicher wird, zu richtigen Resultaten gekommen zu sein. Eine der am meisten angewandten Methoden ist folgende:

Die Flüssigkeit wird mit Essigsäure versetzt, so dass sie sauer reagirt, und dann mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. Viele organische Stoffe, vor Allem aber verschiedenen Säuren, fallen aus einer schwach sauren Lösung durch dieses Salz als Bleioxydverbindungen nieder und lassen sich auf diese Weise abscheiden. Die Lösung wird abfiltrirt und in der Wärme mit kohlen-saurem Bleioxyd, was am besten frisch gefällt und noch feucht ist, gesättigt. Dabei werden auf das kohlen-saure Bleioxyd solche Stoffe niedergeschlagen, welche durch das neutrale Salz nicht gefällt werden, wobei nicht vergessen werden darf, dass man oft einen Rückhalt von dem oder den Körpern erhält, die zuerst gefällt wurden, und wovon eine kleine Portion in der sauren Flüssigkeit aufgelöst zurück geblieben war.

Nachdem sich die Flüssigkeit mit Bleioxyd gesättigt hat, wird sie mit ein wenig mehr essigsaurem Bleioxyd vermischt und im Fall sich ein Niederschlag bildet, mit dem Vermischen fortgefahren, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt

und die durchgegangene Flüssigkeit mit basischem essigsäuren Bleioxyd vermischt, bis dadurch nichts mehr gefällt wird; dann setzt man einige Tropfen verdünntes kohlenstoffsaures Ammoniak hinzu und fährt damit fort, so lange sich dabei noch ein Niederschlag bildet; diese Niederschläge sind gewöhnlich dieselbe Verbindung. Der letztere entsteht dadurch, dass das Bleisalz durch die Fällung in neutrales überging und durch das zugesetzte Ammoniak wieder basisch genug wurde, um den Pflanzenstoff völlig auszufallen.

Alle diese Verbindungen werden nach dem Waschen noch feucht mit Wasser und Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis das Wasser vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist. Die Fällungen geschehen in Flaschen, die verschlossen und zur Klärung der Flüssigkeit in die Wärme gestellt werden, welche Klärung oft sehr langsam erfolgt, weil die Schleimigkeit der Flüssigkeit das Schwefelblei zurückhält, gleichwie das Gummi in der Dinte das gerbsaure Eisen suspendirt erhält.

Aber früher oder später, wenigstens nach einigen Tagen sinkt das Schwefelblei zu Boden und die Flüssigkeit klärt sich. Das Schwefelblei wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, weil sonst das Durchgehende während des Auswaschens bleihaltig wird, was bei einigen Chemikern das Vorurtheil veranlasst hat, dass Schwefelwasserstoff das Blei aus seinen Verbindungen mit organischen Stoffen nicht vollständig ausfällen könne, was jedoch ganz unrichtig ist. Sobald das Schwefelblei von der Luft oder von lufthaltigem Wasser getroffen wird, so oxydirt sich ein wenig Blei, welches seinen Schwefel verliert, und das Bleioxyd bildet so zu sagen, eine saure und lösliche Verbindung mit dem noch nicht ausgewaschenen Pflanzenstoff. Daher geschieht es so oft, dass, wenn die erste Lösung, welche noch Schwefelwasserstoff enthält, durchgegangen ist, und man eine Weile gewaschen hat, das bis dahin klare Liquidum durch das in dasselbe fallende Waschwasser schwarz wird. Findet dieses statt, so ist es am besten, mit dem Auswaschen des Schwefelbleis fortzufahren, aus der durchgegangenen Flüssigkeit die kleine Quantität Blei, die es dann noch enthält, mit Schwefelwasserstoff auszufallen und dieses mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen.

Die Flüssigkeiten, welche beim Abscheiden erhalten werden, verdunstet man im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff daraus entfernt ist; darauf werden sie concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt oder im Exsiccator eingetrocknet. Wie diese Stoffe zu ihrer Erkennung behandelt werden müssen, dafür lassen sich ebenfalls keine allgemeine Regeln aufstellen. Man muss immer vermuthen, dass man es mit mehreren gemischten Stoffen zu thun habe, die man vermittelst dieser oder jener Reactionsmittel zu scheiden versucht. Alkohol und Aether lösen nun oft Körper auf, die aus Verbindungen, in welchen sie darin unlöslich waren, abgeschieden worden sind. Man versucht Fällungen mit basischem schwefelsauren Eisenoxyd ($\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Se}^3$), petersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, essigsäurem Kupferoxyd, essigsaurer Thonerde, Thierkohle oder gut ausgebrannter Kohle von Birkenholz u. s. w.

Die mit Bleiessig ausgefällte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreit, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, um den Ueberschuss von Essigsäure zu entfernen, in wenigem Wasser wieder aufgelöst, und die Lösung mit Alkohol von 85 Procent vermischt. Der Alkohol hält in der Lösung die essigsauen Salze zurück und scheidet solche Pflanzenstoffe ab, die noch zurückgehalten sein können und die man mit Alkohol abwäscht. Die Alkohollösung wird eingetrocknet und die darin vorhandenen Basen abgeschieden, nachdem die Essigsäure zerstört ist, und ihrer Natur und Quantität nach bestimmt.

Kochendes Wasser. Was kaltes Wasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit Wasser gekocht. Dies gilt jedoch hauptsächlich für Pflanzenstoffe; denn Thierstoffe werden durch Kochen immer metamorphosirt, so dass neue Materien entstehen, deren Menge in dem Masse zunimmt als man das Kochen fortsetzt. Von Pflanzenstoffen ist es am gewöhnlichsten Stärke, welche von kochendem Wasser aufgelöst wird.

Eine verdünnte Säure. Man kann anwenden Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, (die frei von aller salpeterigen Säure ist). Die Säuren werden mindestens mit der 90fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt und können kochend angewandt werden. Die Säuren lösen auf: organische Stoffe, unorganische basische Salze, oxalsäure Kalkerde, phosphorsaure Erden, Eisenoxyd, Manganoxydul (wiewohl selten) u. s. w.

Die saure Lösung wird mit kaustischem Ammoniak gesättigt, wobei das Aufgelöste niederfällt, welches untersucht wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und, ehe sie eingetrocknet ist, mit Alkohol vermischt, wodurch gewöhnlich Dextrin, aus einem Rückhalt an Stärke gebildet, ausgefällt wird, was aber stets genauer untersucht werden muss.

Die Alkohollösung wird eingetrocknet und man sucht darin organische Stoffe, die, ausser Salmiak, darin enthalten sein können. Man erhitzt ein wenig von der trocknen Masse auf Platinblech; verkohlt sie dabei, so enthält sie organische Stoffe, in anderem Falle sublimirt sich Salmiak. Bleibt ein Rückstand, so muss dieser untersucht werden. Er zeigt eine durch die Säure aus der Probe ausgezogene Basis an, die durch Ammoniak nicht ausgefällt worden war.

Salpetersäure hat vor Salzsäure den Vorzug, dass man die Flüssigkeit, welche durch Auflösung des nach der Verdunstung der Alkohollösung bleibenden Rückstandes in Wasser erhalten wird, untersuchen kann, ob sie durch essigsames Bleioxyd fällbare Stoffe enthält.

Kalihydrat. Was verdünnte Säuren von der Probe ungelöst lassen, wird kochend mit einer sehr verdünnten Lösung von Kalihydrat behandelt, darin lösen sich nun gewöhnlich coagulirtes Albumin, Pectin und Extractabsatz. Die filtrirte Lösung wird schwach mit Salzsäure übersättigt, wobei ein voluminöser Niederschlag entsteht, der oft durch Extractabsatz, welcher von dem Kali zugleich aufgelöst war, gefärbt ist. Das Albumin wird daraus durch concentrirte Essigsäure

aufgelöst, wobei Pectin zurückbleibt. Das Albumin bleibt bei der Verdunstung der Essigsäure zurück und kann nach dem Trocknen bei $+ 120^{\circ}$ gewogen werden. Das Pectin ist schwierig von dem Extractabsatz zu scheiden. Man löst es in Kalihydrat und setzt dann kohlen-saures Kali in fester Gestalt zu, welches das pectinsaure Kali unlöslich macht. Der Absatz wird durch Säuren aus der Kalilösung gefällt und die Pectinsäure auf gleiche Weise aus der Kaliverbindung geschieden.

Die mit Salzsäure von Albumin und Pectin befreite Alkalilösung muss untersucht werden, ob sie irgend eine, nicht ausgefallte organische Substanz enthält.

Nach diesen Behandlungen bleibt von Thierstoffen gewöhnlich nichts übrig. Aber von Pflanzentheilen bleibt Holz- oder Pflanzenfaser zurück, und ausserdem oxalsaure Kalkerde, die sich, wenn sie vorhanden ist, mit verdünnten Säuren selten gänzlich ausziehen lässt. Ob dabei zuweilen auch andere Stoffe von ähnlicher indifferenter Natur, wie Holz, zugleich vorhanden seien, ist nicht bemerkt worden, aber möchte wohl möglich sein. Der dann ungelöste Rückstand wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bei $+ 130^{\circ}$ im Oelbade getrocknet und gewogen. Die Hälfte davon wird zu Asche verbrannt. Wenn es nun reine Pflanzenfaser war, so beträgt die Asche nicht mehr als $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ p. C. davon, braust nicht mit Säuren und besteht hauptsächlich aus Kieselsäure. Ist die Asche alkalisch, so war das Alkali nicht richtig ausgewaschen. Ist diess nicht, braust sie aber mit Säuren, so enthielt die Holzfaser oxalsaure Kalkerde. — Die andere Hälfte der Holzfaser wird dann mit kohlen-saurem Kali einige Stunden lang gekocht, dann das Alkali abfiltrirt, das Ungelöste ausgewaschen, zuerst mit verdünnter Salzsäure, um kohlen-saure Kalkerde wegzunehmen, und darauf mit Wasser, um die Salzsäure wieder zu entfernen, dann bei $+ 130^{\circ}$ getrocknet und gewogen, worauf auch der Gehalt an Asche daraus bestimmt wird. Was die Hälfte nun weniger wiegt, als die erste, sind fremde, der Pflanzenfaser eingemischte Stoffe. — Das kohlen-saure Alkali wird genau mit Salzsäure gesättigt, der Ueberschuss von Kohlensäure aus der Flüssigkeit durch Kochen ausgetrieben, und die Flüssigkeit, wenn sie noch sauer ist, mit ein wenig kautischem Ammoniak versetzt und daraus die Oxalsäure mit einem aufgelösten Kalksalz ausgefällt. Was die Salzsäure von Kalkerde und vielleicht noch anderen Stoffen aufgelöst hat, muss ebenfalls untersucht werden. Nachdem alles dieses ausgeführt worden ist, kann der Gehalt an Pflanzenfaser und oxalsaurer Kalkerde berechnet werden.

Eine besonders abgewogene Portion von der getrockneten Probe wird, ohne alle chemische Behandlung, bei einer möglichst gelinden Hitze zu Asche verbrannt und deren Gewicht und Zusammensetzung dann bestimmt. Aus der Quantität des kohlen-sauren Alkalis findet man, wieviel pflanzensaure Salze mit alkalischer Basis die Probe enthalten hatte, wozu die vorhergehende Analyse, wofern diese ein richtiges Resultat gegeben hat, die Säuren ausgewiesen haben muss, und ihre Menge muss hinreichen, um mit dem Alkali neutrale Salze zu bilden

Der Gehalt an Chlornatrium und Chlorkalium in der Asche muss mit dem übereinstimmen, welcher bei der Analyse auf nassem Wege gefunden worden ist. Bei der Bestimmung des Alkaligehalts in der Asche verfährt man ebenso, wie bei Analysen von Silicaten, mit dem Unterschiede, dass man Essigsäure, anstatt Salzsäure, anwendet, im Wasserbade zur Trockene verdunstet, um die Kieselsäure völlig abzuscheiden, und darauf die essigsauren Salze mit wasserfreiem Alkohol auszieht. Diese Lösung wird zur Trockene verdunstet und die Essigsäure durch Glühen zerstört. Aus dem Rückstande wird das Alkali mit Wasser ausgezogen, wobei kohlensaure Kalkerde und Talkerde ungelöst zurückbleiben. — Was der Alkohol ungelöst zurücklässt, wird bis zum schwachen Glühen erhitzt. Gewöhnlich kann der wasserfreie Alkohol nur ein wenig von dem essigsauren Kalk ausziehen, dessen Rückstand nun zerstört wird. Chlorkalium und Chlornatrium werden darauf mit 60procentigem Alkohol ausgezogen und mit Platinsalz geschieden. Wasser zieht darauf schwefelsaures und phosphorsaures Alkali aus. Man kann auch erst alle Salze mit Wasser ausziehen und sie darauf mit wasserhaltigem Alkohol scheiden. — Die zurückbleibenden Erden werden mit Salzsäure behandelt, wobei Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Salzsäure phosphorsaure Kalkerde, oft auch Eisenoxyd. Darauf werden Kalkerde und Talkerde abgeschieden. Thonerde ist selten in der Asche von Pflanzen enthalten, aber sie kommt doch zuweilen vor. Sie fällt dann mit der phosphorsauren Kalkerde nieder und hat einen Theil von ihrer Phosphorsäure aufgenommen und eine entsprechende Portion Kalk in der Lösung zurückgelassen. Wird Thonerde gefunden, so muss sie auch in dem, was Essigsäure aufgelöst hat, gesucht werden.

Allgemeine Bemerkungen zu der vorhergehenden analytischen Methode. Man kann sich nicht genug bestreben mit einem jeden von diesen verschiedenen Lösungsmitteln alles das vollständig auszuziehen, was sie auflösen können. Geschieht diess unvollständig, so bekommt man im Verlauf der Analyse beständige Verwickelungen, die von dem, was man zurückgelassen hat, herrühren. Auch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass Stoffe, welche für sich in einem Lösungsmittel unlöslich sind, in Vermischung mit anderen darin löslich werden und umgekehrt. Wenn z. B. Aether flüchtige Oele auszieht, so lösen sich auch Harze mit auf, die für sich in Aether unlöslich sind. Ferner ist die Unlöslichkeit in einem Lösungsmittel niemals eine absolute, daher der Aether, in grösserer Menge angewandt, eine geringe Menge von dem auflöst, was man für darin unlöslich hält. Diesem Uebelstande wird, wenn er stattfindet, abgeholfen, wenn man die eingetrocknete Masse in einer geringeren Quantität von dem Lösungsmittel wieder auflöst, wobei das Schwerlösliche ungelöst zurückbleibt. Dies ist auch mit Wasser der Fall; z. B. Stärke, welche im kalten Wasser als unlöslich betrachtet wird, und es auch ist, so lange die Stärkekörner noch ganz sind, wird doch, wenn deren äussere Haut zerrissen ist, bis zu $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des kalten Wassers aufgelöst. Enthält dann die Wasserlösung eine freie Säure, so wird das Aufgelöste während der Verdunstung in Dextrin oder zugleich in

Stärkezucker verwandelt, und diese können dann bei der Analyse Gummi und Zucker vorstellen. Coagulirtes Albumin ist auf dieselbe Weise in einem geringeren Grade in kaltem Wasser löslich, es findet sich also unter den Educten mit kaltem Wasser wieder und hat oft den Namen Gluten, Gliadin u. s. w. erhalten. Im Allgemeinen ist es nöthig, dass Jeder, welcher eine richtige Untersuchung machen will, das Vermögen besitze, alle die Umstände auszudenken, welche Beobachtungsfehler veranlassen können, und die Wege aufzufinden, wodurch sie vermieden werden. Eine jede solche Veranlassung zu einem Beobachtungsfehler, die man nicht einsieht, veranlasst unvermeidlich einen und dadurch ein unrichtiges Resultat.

Der allgemeine Gang der Untersuchung, welcher im Vorhergehenden angegeben worden ist, bedarf in vielen Fällen einer Abänderung, in welcher Beziehung ich (*Berzelius*) einige Beispiele anführen will.

Alle frischen Theile von Pflanzen oder Thieren enthalten Albumin im uncoagulirten oder zuweilen gleichzeitig im coagulirten Zustande. Geht dann der Analyse das Trocknen voran, so geht Alles in den coagulirten Zustand über. Es ist jedoch wichtig zu wissen, wie viel davon im uncoagulirten Zustande vorhanden ist.

Man trocknet dann eine besondere Probe, um ihren Wassergehalt zu bestimmen, und analysirt eine andere im frischen Zustande. Diese wird zerhackt und das Flüssige daraus in einem neuen und reinen Beutel von starkem Leinen oder von Pferdehaar ausgepresst. Reicht die natürliche Flüssigkeit darin nicht hin, so wird das Zerhackte in einem Mörser mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gerieben und dann ausgepresst. Das Ausgepresste wird noch ein paar Mal mit kaltem Wasser gerieben und wieder ausgepresst. Darauf werden Beutel, Pressplatten und Rückstand mit ein wenig mehr Wasser gewaschen. Alle diese Flüssigkeiten werden von dem abfiltrirt, was beim Pressen mit der Flüssigkeit durchgegangen sein kann. Das zuerst Ausgepresste wird für sich genommen, das darauf Ausgepresste mit dem Waschwasser vermischt und mit diesem auf ein geringeres Volum im Wasserbade eingedunstet, bevor es der ersten Flüssigkeit zugemischt wird. Diese wird nun aufgekocht und dann verdunstet bis nur noch $\frac{1}{3}$ davon übrig ist. Dann wird das abgeschiedene coagulirte Albumin auf ein gewogenes Filtrum genommen, in wasserfreier Luft bei $+100^{\circ}$ getrocknet und gewogen. Darauf wird das Durchgegangene bis zur Trockene verdunstet und mit Aether, Alkohol, Wasser u. s. w. behandelt.

Der ungelöste Theil der Probe wird getrocknet und dann mit Aether, Alkohol, kochendem Wasser u. s. w. behandelt, wie vorhin angegeben wurde.

Riechende frische Pflanzenstoffe, besonders Kronenblätter von Blumen, werden frisch mit wasserhaltigem Aether behandelt, welcher den Pflanzensaft daraus verdrängt, der oft den leicht zerstörbaren Farbstoff der Blätter aufgelöst enthält, und darauf kommt der Riechstoff, Harz, gelber Farbstoff u. s. w., aufgelöst in dem Aether. Aus der Wasserlösung kann der Farbstoff mit Bleisalz ausgefällt und auf diese Weise abgeschieden werden. Die Aetherlösung wird in einem

undurchsichtigen Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, wobei sie, besonders wenn man die Verdunstung fractionirt, am Ende das riechende Oel concentrirt, wenn auch nicht absolut rein, zurücklässt.

Wenn man Pflanzenbasen sucht, so wird die Untersuchung mit dem Ausziehen mit Wasser, dem Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt worden ist, angefangen. Die Flüssigkeit wird so genau wie möglich mit kaustischem Ammoniak neutralisirt und mit einer Lösung von Eichengerbsäure so lange vermischt, als dadurch noch eine Fällung entsteht. Darauf setzt man ein wenig verdünntes kaustisches Ammoniak hinzu, welches aufs Neue einen Niederschlag giebt, im Fall die Flüssigkeit vorher sauer gewesen ist. Man achtet dann darauf, dass eine hinreichende Menge von Gerbsäure hinzukomme, um den ganzen Gehalt an Pflanzenbase auszufällen. Dieser Niederschlag ist ein Bitannat der Pflanzenbase. Er wird gewaschen, mit Kalkhydrat vermischt, getrocknet und dann mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, worin sich die Pflanzenbase auflöst.

Eine andere Methode besteht darin, dass man die Pflanze mit Salzsäure auszieht, die Lösung auf ein geringeres Volum verdunstet, und mit Platinchlorid vermischt, welches ein unlösliches Doppelsalz mit der salzsauren Pflanzenbase bildet, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf man die Pflanzenbase aus der Lösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt.

Das beste Fällungsmittel für Pflanzenbasen soll nach *Bouchardat* Kaliumbiodür sein, welches mit der Pflanzenbase ein unlösliches Biodür bildet, viel unlöslicher, als das Bitannat. Dieses behandelt man in Wasser mit Schwefelwasserstoff, wodurch es sich in saures iodwasserstoffsäures Salz verwandelt, welches von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und durch kaustisches Ammoniak ausgefällt wird. Es darf nicht mit Alkali behandelt werden, weil dessen Sauerstoff bei der Aufnahme von dem einen Jodatome einen Theil der Base zerstört. *Bouchardat* schreibt vor, dasselbe unter Wasser mit Zink oder Eisen zu behandeln; aber dann erhält man ein Doppelsalz mit dem Metall, dessen Oxyd dann Umwege zur Abscheidung erfordert.

C. Specielle Fälle der organischen Analyse.

a. Pflanzliche Producte.

α. Analyse der Getreidekörner.

§ 97. Eine beliebige Menge der Getreidekörner wird auf einer Kaffeemühle gemahlen. Von der zerkleinerten Masse wägt man drei Portionen (*a, b, c*) von 100 oder 200 Gr. ab. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wird *a* in ein tarirtes kleines Becherglas gebracht und im Wasserbade so lange erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Dieser wird als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht. Der ausgetrocknete Rückstand wird in demselben Becherglase mit Aether digerirt, um das Fett aufzulösen. Bei einiger Vorsicht ist die Filtration unnöthig, man kann die ätherische Lösung abgiessen. Nach dem Abgiessen dieser Lösung wird der Rückstand von Neuem wie

vorher getrocknet, der Gewichtsverlust giebt die Menge des vom Aether aufgelösten Fettes an. Das mit Aether behandelte Getreide wird noch in demselben Becherglase mit Alkohol so oft wiederholt heiss digerirt, bis derselbe nichts mehr auszieht, und darauf filtrirt. Der Alkohol löst besonders den einen Bestandtheil des Klebers auf, welcher beim Verdampfen des Weingeistes auf einem tarirten Uhrschälchen und nach dem Trocknen des Rückstandes bei $+ 100^{\circ}$ C rein zurückbleibt und gewogen wird. *Taddei* nannte diese Substanz Gliadin (von *glia* Leim) vgl. S. 257.

Nach der Behandlung mit reinem Alkohol folgt die Behandlung mit Alkohol, zu welchem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden. Hierdurch wird der Rest des Klebers aufgelöst. Man filtrirt den Auszug ab, giesst ihn in Wasser und verjagt den Alkohol durch Erhitzen, oder destillirt ab, woraus der Kleber in Gestalt weisser Flocken sich aus dem Wasser abscheidet, die nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und gewogen werden.

Zur Bestimmung des auflöselichen Eiweissstoffes, des Gummi's, Zuckers und der in Wasser löslichen Salze wird der Antheil *b* verwandt. Man bringt denselben auf ein genässtes Filter, tränkt ihn mit destillirtem Wasser und wäscht durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser alle in diesem löslichen Bestandtheile aus. Die so erhaltene Flüssigkeit entlässt beim Erhitzen bis zum Siedpunkte den Eiweissstoff im geronnenen Zustande, er wird auf einem Filter gesammelt und gewogen; durch Eindampfen der von demselben abgeflossenen Flüssigkeit erhält man Gummi, Zucker, Salze gemeinschaftlich als Rückstand. Weingeist von 70 Proc. löst aus demselben den Zucker und einige Salze, Gummi und andere Salze bleiben zurück.

Der Rückstand auf dem Filter, aus welchem durch Wasser alle darin löslichen Bestandtheile fortgeschafft sind, wird zur Entfernung des Klebers mit saurehaltigem Alkohol digerirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche das Stärkemehl auflöst und die Hülsen rein zurücklässt. Diese werden ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Der Gehalt an Stärkemehl wird aus dem Verlust gefunden, wenn man es nicht vorzieht, ihn direct aus einer neuen Portion zu bestimmen, indem man die gewogene Menge des Getreides in Wasser einweicht, dann durch anhaltendes Stossen in einem Messingmörser in einen Brei verwandelt, welchen man in ein ziemlich dichtes leinenes Tuch von gebleichter Leinwand bindet und mit Wasser ausknetet. Sobald das Wasser stark milchig geworden, giesst man es in einen Glascylinder oder in eine Schaale zum Absetzen, wiederholt das Kneten in neuem Wasser und zwar so oft, als dasselbe noch milchig wird. Aus den zusammengegebenen milchigen Flüssigkeiten setzt sich in der Ruhe das Stärkemehl ab. Man kann die darüber stehende Flüssigkeit abgiessen, das Stärkemehl mit reinem Wasser anrühren und wieder absetzen lassen, um es recht rein zu erhalten. Nach dem bei sehr gelinder Wärme bewerkstelligten Trocknen wird es gewogen. Das so aus Weizen erhaltene Stärkemehl ist sehr rein, das aus den anderen Getreidearten abgesehiedene aber ist gewöhnlich durch fein zertheilten Kleber verunreinigt. Durch Behandeln des Stärkemehls mit Weingeist,

dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, in der Kälte, lässt sich der Kleber ausziehen.

Aus dem Antheil *c* bestimmt man durch Einäschern desselben im Platintiegel die Menge der Asche; sie beträgt durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ Proc. und besteht grösstentheils aus phosphorsaurer Magnesia.*)

β. Analyse der Kartoffeln.

§ 98. Zur Bestimmung des Wassergehalts reinigt man eine mittelgrosse Kartoffel durch Abwischen und Abbürsten von der etwa anhängenden Erde und wägt sie genau. Dann zerschneidet man dieselbe in dünne Scheiben, welche man auf einen flachen Teller ausbreitet und an eine mässig warme Stelle des Ofens stellt. Sobald die Scheiben trocken sind, dass sie sich leicht zerbrechen lassen, wägt man sie wieder. Der Gewichtsverlust zeigt den Wassergehalt an.

Um die Menge des Stärkemehls und des stärkemehlartigen Faserstoffs zu bestimmen, wägt man eine oder mehrere vollkommen gereinigte Kartoffeln und zerreibt dieselben auf einem gewöhnlichen blechernen Reibeisen. Die zerriebene Masse, von der man die an der Reibe hängenden Theile sorgfältig sammelt und abspült, bindet man lose in ein nicht zu dichtes leinenes Tuch, und knetet sie, wie oben S. 259 angegeben, unter oft erneuertem Wasser so lange aus, als dieses von dem durch das Tuch gehenden Stärkemehl noch milchig wird. Die im Tuche zurückbleibende Faser, welche noch Stärkemehl enthält, zerstampft man in einem Messingmörser und wiederholt das Auswaschen in dem Tuche. Was dann in demselben zurückbleibt wird als stärkemehlartige Faser in Rechnung gebracht. Aus den vereinigten milchigen Flüssigkeiten setzt sich nach einiger Zeit das Stärkemehl ab; man entfernt die darüberstehende gewöhnlich bräunlich gewordene Flüssigkeit, bringt das feuchte Stärkemehl auf einen flachen Teller, trocknet es auf diesem in sehr gelinder Wärme und wägt es dann.

Aus der vom Stärkemehl abgossenen Flüssigkeit erhält man den Eiweissstoff im geronnenen Zustande durch Erhitzen derselben; man sammelt ihn auf einem gewogenen Filter und bestimmt so sein Gewicht.

Was nach Summirung des Wassers, Faserstoffs, Stärkemehls, und Eiweissstoffs am Gewicht der zur Untersuchung gewonnenen Kartoffeln fehlt, ist für Gummi, Zucker und Salze in Rechnung zu bringen, welche leicht, wie im vorhergehenden § bei der Analyse des Getreides angegeben, von einander geschieden werden können.**)

γ. Analyse der Runkelrüben.

§ 99. Die chemische Prüfung der Rüben hat gewöhnlich vorzugsweise die Bestimmung des Zuckergehalts zum Zwecke. Dieses geschieht aber am zweckmässigsten folgendermaassen: Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Rüben wird in dünnen Scheiben geschnitten, diese in gelinder Wärme auf einem flachen Teller getrocknet,

*) *Otto*, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. S. 596.

**) a. a. O. S. 598.

dann zerstoßen oder zermahlen, und das Pulver einige Male mit Weingeist von 80 Proc. heiss ausgezogen. Die filtrirten Auszüge werden nun in einem tarirten Schälchen allmählig verdunstet, der Rückstand aber so lange in gelinder Wärme stehen gelassen, als er noch an Gewicht verliert, und endlich gewogen. Wenn man das Gesamtgewicht des Rückstandes als Zucker in Rechnung bringt, so wird dieser um 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. höher ausfallen, als wirklich der Fall ist, weil demselben stets schwankende Quantitäten salziger Körper eingemengt sind. Um diese zu bestimmen und in Abzug zu bringen, muss man einen aliquoten Theil des trockenen gut gemengten Rückstandes in einem tarirten Platinschälchen einäschern, die Asche wiegen und das Gewicht vom früheren Gewichte abziehen.

δ. *Analyse der Chinarinde.*

§ 100. Die analytische Prüfung der Chinarinde hat gewöhnlich den speciellen Zweck, den grösseren oder geringeren Reichthum derselben an dieser Rinde eigenthümlichen Alkaloiden zu ermitteln. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Cinchonaarten von denen die Chinarinden gesammelt werden, müssen nothwendigerweise die im Handel vorkommenden Rinden grosse Abweichungen, in Betreff ihres Gehalts an Alkaloiden, sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Beziehung, darbieten; man hat zwar im Allgemeinen die Erfahrung gemacht, dass die braune Rinde vorzugsweise Cinchonin, die gelbe vorzugsweise Chinin, die rothe endlich beide Alkaloide in fast gleicher Menge enthalten, allein die Ausnahmen von dieser Regel sind keineswegs selten.

Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloide.

Ein Verfahren, mittelst welchem die Chinarinden auf eine präcise und leicht ausführbare Weise auf ihren Alkaloidgehalt quantitativ geprüft werden können, ist daher in mehrfacher Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Folgendes Prüfungsverfahren ist das zweckmässigste: Man nimmt eine ungefähr 12 Zoll lange, $\frac{1}{2}$ Zoll weite und an beiden Enden offene Glasröhre, überbindet das eine Ende mit etwas feinem Musselin, schüttet dann durch das offene Ende so viel thierische Kohle hinein, dass sie eine drei bis 4 Zoll hohe Säule bildet, bedeckt diese wiederum mit 60 Granen feinen Chinapulvers, engt das Ganze durch behutsames Aufklopfen ein, und übergiesst es mit 8 bis 12 Drachmen destillirten Wassers, welchem eine Drachme concentrirte Essigsäure zugesetzt worden ist. Man nimmt hierauf einen kleinen Kolben, in dessen Mündung die oben erwähnte Röhre auf eine bequeme Weise eingepasst werden kann, bringt darin durch Erhitzen über der Weingeistlampe eine halbe Unze Wasser zum lebhaften Sieden, und befestigt schnell die Röhre mittelst eines durchbohrten Pfropfens und nasser Blase luftdicht auf. So wie der Kolben erkaltet, wird auch der Wasserdampf verdichtet, und die saure Flüssigkeit durch den äussern Luftdruck durch die Rinde und durch die Kohle hindurchgepresst. Die Rinde wird auf diese Weise vollständig ausgezogen, und die dunkelgefärbte Flüssigkeit beim Durchgange durch die Kohle vollständig entfärbt. Die also erhaltene Flüssigkeit, welche die Alkaloide in Auflö-

sung enthält, wird bis auf eine Drachme verdampft, darauf wieder mit Wasser verdünnt und abermals verdampft, damit alle überflüssige Essigsäure möglichst entfernt werde. Man ziehet nun den Rückstand mit einer Drachme absoluten Weingeistes aus, trennt die Auflösung durchs Filter von den ausgeschiedenen gummigen Stoffen, spült das Filter mit etwas Weingeist nach, und setzt nun zu der geistigen Lösung tropfenweise von einer verdünnten, fast neutralen Platinchloridlösung so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt diesen sorgfältig auf ein kleines Filter, trocknet und wägt ihn. Ein Gran dieses Niederschlages, welcher eine Verbindung von Platinchlorid mit salzsauren Alkaloiden ist, entspricht im Durchschnitt einem halben Gran von den Alkaloiden. Glüht man diesen Niederschlag, so bleibt schwammiges Platin zurück.

2. *Analyse des Weines.*

§ 101. *Bestimmung des Weingeistes.* a. Man wägt von dem zu prüfenden Weine genau 8 Unzen ab, bestimmt bei 16°C mittelst eines guten Aräometers dessen spezifisches Gewicht genau, lässt hierauf in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte verdunsten, versetzt endlich die verdunstete Flüssigkeit mit so viel reinem Wasser, und von einer genau gewogenen Menge eines Weingeistes von 0,920 spec. Gew. bei + 16°C als erforderlich, um das Gewicht auf das ursprüngliche absolute und spezifische Gewicht zurückzuführen. Man bestimmt hierauf genau die verbrauchte Menge von dem Weingeiste und bringt die Hälfte davon als diejenige Menge wasserfreien Weingeistes in Rechnung, welche in 8 Unzen von dem Weine enthalten war, und findet dann durch eine einfache Rechnung leicht den Weingeistgehalt des untersuchten Weines in Gewichtsprocenten.

b. Man setzt einen kleinen Destillationsapparat aus tubulirter Retorte und Vorlage zusammen, so dass der Hals der Retorte bis tief in die Wölbung der Vorlage reicht, giesst dann durch den Tubus 12 — 16 Unzen von dem fraglichen Weine in die Retorte und destillirt aus dem Chlorcalciumbade ungefähr die Hälfte ab. Während der Destillation muss man besonders für gute Abkühlung der Vorlage Sorge tragen. Man untersucht nun das spezifische Gewicht des Destillats, dessen Temperatur man auf 12 $\frac{1}{2}$ ° R. stellt, genau, und berechnet hieraus mit Hülfe der Tabelle IX den Gehalt des in Untersuchung genommenen Weins an reinem Weingeist. — Diese Methode ist besonders dann der vorhergehenden vorzuziehen, wenn man es mit einem sehr kohlen säurereichen Weine zu thun hat.

Bestimmung der festen Bestandtheile. Die rückständige Flüssigkeit nach Entfernung des Weingeistes wird in ein genau tarirtes Becherglas gegossen, in einer Schaale von Eisenblech mit Sand umgeben, diese Schaale aber in ein bis + 110°C erhitztes Chlorcalciumbad gestellt, darin so weit verdunstet, als noch eine Gewichtszunahme bemerkbar wird, und hierauf das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

Dieser Rückstand wird mit Weingeist von 80° übergossen, bis nahe zum Sieden erwärmt, das Glas danu mit feuchter Blase genau

verschlossen, und das Ganze unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung gelassen; die alkoholige Flüssigkeit wird hierauf behutsam abgegossen, das Ungelöste noch 1 — 2mal in ähnlicher Weise behandelt, die gesammten alkoholigen Lösungen werden vermischt und verdunstet. Wenn keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, wird das Gewicht bestimmt. Dieser Rückstand besteht hauptsächlich aus Zucker, enthält aber ausserdem noch nicht unerhebliche Quantitäten in Weingeist löslicher Salze. Um deren Menge kennen zu lernen, lässt man einen aliquoten Theil von diesem Rückstande in einer flachen Platinschaale zu Asche verbrennen, deren Gewicht dann vom Gewichte des Gesammtrückstandes in Abzug gebracht wird. Durch Auslaugung der Asche mit kaltem Wasser lassen sich die darin enthaltenen alkalischen Salze von den Kalksalzen trennen. Die ersteren bestehen im Wesentlichen aus kohlensaurem Alkali, welches in dem Weine ursprünglich als essigsäures Alkali enthalten war, und aus Chlorkalium. Dasselbe ist mit den Kalksalzen der Fall.

Der vom Weingeist nicht aufgenommene Antheil des eingedickten Weins wird abermals in der mehr erwähnten Weise ausgetrocknet, dann dem Gewichte nach bestimmt, und letzteres als Gummi in Rechnung gebracht, nach Abzug jedoch der salzigen Gemengtheile deren Menge hier grösser ist, als in der spirituösen Lösung. Die Quantität dieser salzigen Gemengtheile, hauptsächlich saures weinsteinsaures Kali und weinsteinsaurer Kalk, wird approximativ ermittelt, wenn man einen aliquoten Theil der wohl vermengten gummigen Masse in einem tarirten flachen Platinschälchen einäschert und das Doppelte vom Gewichte der Asche als dem Salzgehalte des eingeäscherten Gummi's gleichsetzt. Durch Behandlung der Asche mit kaltem Wasser werden die kohlen-sauren Alkalien, welche ursprünglich als weinsteinsäure und äpfelsäure Salze in dem Weine enthalten waren, von dem kohlen-sauren Kalk geschieden. Ursprünglich war der Kalk ebenfalls mit Weinsteinsäure und Aepfelsäure verbunden gewesen.

§. Quantitative Prüfung des Bieres.

§ 102. Die Prüfung des Bier's wird noch in derselben Weise, wie die des Wein's ausgeführt. Wegen des weit geringeren Weingeistgehaltes ist es aber gut, wenn man eine etwas grössere Quantität davon der Destillation unterwirft. Auch muss diese letztere sehr behutsam ausgeführt werden, da das Bier beim Kochen sehr stark schäumt und leicht etwas davon überseigt. Hätten nun 7680 Grane Bier (1 Pfund) 3608 Grane Destillat von 0,983 specif. Gewicht bei $12\frac{1}{2}^{\circ}$ R. gegeben, so enthalten diese nach der Tabelle IX 12 Volumprocent, folglich 9,69 Gewichtsprocente reinen Weingeist, denn $\frac{0,794}{0,983} \times 12 = 9,69$; dieses giebt mit 36,08 multiplicirt 349,6 Gr. Weingeist als absoluten Gehalt der in Untersuchung genommenen 7680 Grane Bier. Der procentische Gehalt des letztern an Weingeist ist demnach $\frac{349,6 \times 100}{7680} = 4,5$.

Die rückständige Flüssigkeit nach Entfernung des Weingeistes oder auch eine neue Portion des zu prüfenden Bier's wird in einem Becherglase bis zur Consistenz eines Syrup's verdunsten gelassen, und letzterer mit dem zehnfachen Gewichte wasserfreien Weingeists vermischt, welchen man unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe allmählig zusetzt. Man verschliesst darauf das Glas genau mit einer feuchten Blase und lässt das Ganze unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung. Die alkoholige Flüssigkeit wird darauf behutsam abgegossen, das Ungelöste noch ein bis zweimal mit 80procentigem Weingeist in ähnlicher Weise behandelt, die gesammten alkoholigen Lösungen vermischt, in einem tarirten Gefässe verdunstet und bei der Temperatur des kochenden Wassers so lange ausgetrocknet, als noch eine Verminderung des Gewichtes stattfindet. Die Menge des Rückstandes wird aus der Gewichtszunahme des Gefässes erkannt, und als den in Weingeist löslichen, zum grössten Theil aus Zucker bestehenden Antheil des Bierextracts in Rechnung gesetzt. — Dieser zuckerige Rückstand kann indess wohl zuweilen eine nicht unbedeutende Menge Salz, als Kochsalz, Kali und Kalkerde an Essigsäure und Milchsäure gebunden enthalten, ersteres nämlich in Folge betrügerischen Zusatzes, letztere in Folge von dem Biere zugesetzter Pottasche oder Kreide, Behufs der Abstumpfung der im fehlerhaften Verlaufe der Gährung entstandenen, zu bedeutender Menge Säure. Man ermittelt diess am besten auf die Art, dass man jenen Rückstand in einer eisernen Schaal verkohlt, die verkohlte Masse dann mit destillirtem Essig erschöpft, filtrirt, das saure Filtrat zur Trockene verdunstet, wägt und das Gewicht von dem des zuckerigen Rückstandes abzieht.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene, im Becherglase zurückgebliebene Antheil des eingedickten Biers, dessen Gewicht nach dem Austrocknen im Wasserbade bestimmt wird, entspricht dem Gehalte des Biers an schleimigen Bestandtheilen (Gummi) und an, in Weingeist unlöslichen, Salzen. Die Menge dieser letzteren beträgt bei normalem Biere im Ganzen nur wenig, und sie bestehen meistens aus phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, welche im Biere durch die freie Säure aufgelöst erhalten werden, und aus dem Malz stammen. Indem man das gummige Extract mit Wasser aufnimmt und durch Aetzammoniak abstumpft, werden diese Erdsalze niedergeschlagen.

b. Thierische Producte.

a. Analyse des Blutes.

§ 103. Die normalen Bestandtheile des Blutes sind Wasser, Faserstoff, Eiweisstoff, Blutroth (Hämatoglobulin), Fett und gewisse Salze, nämlich kohlen-saures, milch-saures, fettsaures, phosphor- und schwefelsaures Natron, substituirt durch grössere oder geringere Mengen von Kali, endlich Chlornatrium, milch-saures Ammoniak und phosphorsaurer Kalk.

1. Wasser. Der Wassergehalt des Blutes schwankt zwischen 73 und 80 Proc. Man bestimmt ihn am einfachsten, indem man eine kleine Portion (etwa 100 Gr.) in einem tarirten Porcellanschälchen im

Wasserbade so lange trocknet, als noch Gewichtsabnahme wahrgenommen werden kann, und das Schälchen hierauf wägt.

2. Faserstoff. Er beträgt im Durchschnitte 0,2 bis 0,4 Proc. und kann auf die Art bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge, etwa 1000 Gr., von dem Blut in einem mehr hohen als breiten cylindrischen Glase mit einem Glasstabe anhaltend umrührt, bis aller Faserstoff coagulirt ist, und sich als Haut an den Glasstab angelegt hat. Er wird abgenommen und mit Wasser gewaschen, bis aller Farbestoff entfernt ist, das Waschwasser aber für sich gewonnen. Das mit Wasser ausgewaschene Fibrin wird in einem tarirten kleinen Becherglase mit abgeschliffenem Rand, welches sich daher mit einer mattgeschliffenen Glasplatte verschliessen lässt, durch Digestion mit Aether von allem anhängenden Fett gereinigt, sodann im Wasserbade getrocknet und gewogen.

3. Blutroth. Eine der Vorhergehenden gleiche Portion Blut wird zur freiwilligen Coagulation hingestellt, das Coagulum aber stehen gelassen, bis sich der Kuchen zusammengezogen hat, so dass er abgesondert in der Flüssigkeit schwimmt. Das Ganze wird nun behutsam auf ein in einem tarirten Glastrichter befindliches gewogenes Filtrum geschüttet. Der Trichter befindet sich auf einer Flasche, worin das flüssige Eiweiss abfließt, und wird mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn aus dem Trichter nichts mehr abfließt, bestimmt man das Gewicht sowohl des Filtrats als auch des Trichters und Inhalts. Man nimmt dann das Filter aus dem Trichter heraus, legt es zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier und beschwert letzteres mit einem passenden Gewicht. Das Löschpapier wird öfters gewechselt. Wenn auf diese Weise unter fortgesetztem Drucke der Kuchen nichts mehr an das Papier abgiebt, wird er zwischen dem anhängenden gewogenen Filtrirpapier im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, und endlich in einem passenden Gefäss, welches während der Wägung bedeckt werden kann, um zu verhindern, dass nicht die trockne Masse durch die Feuchtigkeit der Luft an Gewicht zunehme, gewogen. Zieht man vom Gesamtgewichte der trockenen Masse das Gewicht des Filters und ausserdem das Gewicht des Fibrins, welches aus dem vorhergehenden Versuche bekannt ist, so hat man das Gewicht des Blutroths. Was aber der Trichter sammt Filtrum mehr wog, als Fibrin und Blutroth, beide getrocknet, zusammengenommen, plus das Gewicht des albuminösen Filtrats (α) ist das Gewicht des gesammten Blutwassers.

4. Eiweisstoff. Das albuminöse Filtrat, welches in dem vorhergehenden Versuche gewonnen worden, und welches ein bekannter aliquoter Theil des Blutwassers der in Untersuchung genommenen Blutmenge ist, wird in einer tarirten Porcellanschale bis zur vollständigen Coagulation erhitzt, darauf im Wasserbade eingetrocknet. Die trockene Masse wird vorsichtig zu Pulver zerrieben, dieses mit kochendem Wasser ausgezogen und das Ungelöste, welches Eiweisstoff ist, abermals getrocknet, gewogen. Durch Rechnung findet man nun leicht, wie viel Eiweisstoff das gesammte Blutwasser und somit auch die ganze in Untersuchung genommene Blutmenge geliefert haben würde.

5. Salze mit alkalischer Basis. Die wässrige Flüssigkeit, welche durch Auskochen des Albumins mit Wasser gewonnen worden, wird verdunstet und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen. Dieser nimmt Chlornatrium und Chlorkalium auf, die nach Verdunstung des Weingeistes krystallisirt zurückbleiben, aber umgeben von einer durchsichtigen extractiven Masse, die aus milchsaurem Natron und Alkoholextract besteht. Durch gelindes Glühen bei Luftzutritt können die Milchsäure und das Extract zerstört, und die Chlorometalle dann mittelst Weingeistes rein ausgezogen und von dem aus dem milchsauren Natron entstandenen, in Weingeist unlöslichen kohlen-sauren Alkali getrennt werden. Die Menge dieses letzteren ergibt sich entweder durch Neutralisation der wässrigen Lösung mit der Seite 219 beschriebenen alkalimetrischen Flüssigkeit, oder aus dem Niederschlage, welcher dadurch in einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd veranlasst wird.

Was der Weingeist vom Wasserextract *) ungelöst zurückgelassen hat, besteht aus phosphorsaurem und kohlen-saurem Alkali und etwas organischer Substanz. Wird es mit destillirtem Essig neutralisirt, abermals eingetrocknet und von Neuem mit Weingeist behandelt, so löst dieser das essigsaure Alkali auf und lässt es beim abermaligen Verdunsten in einem tarirten Platinschälchen nach bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung als kohlen-saures Alkali zurück, welches nun direct oder indirect, wie im Vorhergehenden angegeben, bestimmt werden kann.

6. Fett. Das unter 1 gewonnene trockene Blut wird zum feinsten Pulver zerrieben, dieses in einem Kölbchen mit einem gleichen Gewicht wasserfreiem Weingeist übergossen und damit unter öfterem Umschwencken anhaltend heiss digerirt. Darauf wird die 6—8fache Menge Aether zugefügt, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, absetzen gelassen, und der Aether behutsam abgessen. Das heisse Ausziehen mit Aether wird noch mehre Male wiederholt. Endlich werden die vermischten aetherischen Auszüge verdunstet, wo dann das Fett zurückbleibt.

Boudet hat zuerst im Blute ausser Cholesterin und den übrigen Fetten des Thierkörpers noch ein eigenthümliches nicht verseifbares Fett entdeckt, welches er Serolin, von Serum und Oleum, nannte. Es ist in kaltem Weingeist kaum löslich, schmilzt erst bei $+35^{\circ}$, nicht krystallisirbar.

7. Salze mit erdiger Basis und Eisenoxyd. Der Rück-

*) Wasserextract nennt man die eingedampfte und von allen salzigen und krystallinischen Bestandtheilen möglichst befreite Abkochung von Thier- und Pflanzenstoffen. Alkoholextract heisst der in Weingeist lösliche Antheil dieses Extracts; es ist ein Gemeng verschiedener von einander nicht trennbaren stickstofffreien und stickstoffhaltigen Substanzen, und kommt mit dem überein, was man früher Osmazom nannte, sofern es aus Thierstoffen gewonnen war. Berzelius nennt es Fleischextract. Sein Verhalten gegen gewisse Reagentien ist natürlicherweise nicht immer dasselbe, sondern weicht mehr oder weniger ab, je nach der Art des Materials, woraus es gewonnen worden. Am gründlichsten ist dieses Verhalten von Fr. Simon studirt worden (man vgl. dessen medicinische Chemie I. 125—168.)

stand vom aetherischen Auszug wird mit kochendem Wasser erschöpft, darauf in einem Porcellantiegel behutsam und sehr allmähig bis zum Glühen erhitzt und dabei, unter öfterem Umrühren mit einem Platindrath, erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die rückständige Blutkohle wird hierauf zu feinem Pulver zerrieben und in einem Platinschälchen eingeäschert. Geht die Einäscherung schwer von statten, so kann man dadurch nachhelfen, dass man den Tiegel vom Feuer nimmt, die Masse nach dem Erkalten mit etwas reiner Salpetersäure anfeuchtet und von Neuem erhitzt. Man bestimmt das Gesamtgewicht der Asche und zieht daraus durch Digestion mit stark verdünnter Salpetersäure die erdigen Salze aus, wo dann der Eisenoxyd mit einer geringen Menge Kieselerde vermischt zurückbleibt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der erdigen Salze (im Durchschnitt 0,52—0,58 auf 1000 Th. Blut).

Der Eisengehalt des Bluts beträgt durchschnittlich 0,5 bis 0,6 auf 1000 Theile Blut, was ungefähr 64 Gr. Eisen auf einen Menschen (der Gesamtblutgehalt = 20 Pfund zusetzt) giebt. Handelt es sich darum, den Eisengehalt des Blutes mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, so wird die Blutasche mit der 5 bis 6fachen Menge kohlen-sauren Natrons geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen, das Ungelöste mit Salzsäure aufgenommen, die salzsaure Lösung bis nahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand von Neuem mit angesäuertem Wasser aufgenommen, die Lösung durch Filtration von der geringen Menge ungelöst gebliebener Kieselsäure getrennt, mittelst Aetzammoniaks gefällt, das Eisenoxydhydrat gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen.

Abnormer Weise kann das Blut zuweilen geringe Quantitäten Harnstoff, Zucker und Gallenbraun enthalten.

Behufs der Untersuchung auf Harnstoff wird eine gewisse Quantität Blut mit dem vierfachen Volum höchstrectificirtem Weingeist vermischt, das Gemisch dann auf ein Seihetuch gegossen und das Coagulum einige Male mit Weingeist ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, abermals durch ein vorher genässtes Filter filtrirt, das Filtrat bei gelinder Wärme eingetrocknet. Der Rückstand wird zu Pulver zerrieben und mit kaltem wasserfreien Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird abermals verdunstet, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen und diese Lösung nun mit reiner concentrirter Salpetersäure versetzt, wodurch bei Anwesenheit von Harnstoff letzterer als salpetersaure Verbindung in Gestalt von weissen feinen Krystallnadeln gefällt wird, welche besonders mittelst des Mikroskops leicht unterschieden werden können. Sonst kann man auch den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und etwas frischgefälltem Bleioxydhydrat anrühren, die Mischung hierauf mit wasserfreiem Weingeist ausziehen, den Weingeist verdunsten, den Rückstand zur Entfernung einer etwa aufgenommenen Spur Bleies mit Schwefelwasserstoffwasser aufnehmen, filtriren und endlich in gelinder Wärme verdunsten, wo dann der Harnstoff in Gestalt von zarten weissen seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen anschiessen wird.

Zur Auffindung des Zuckers wird eine Portion des Blutes durch Vermischen mit höchstrectificirtem Weingeist coagulirt, die spirituöse Flüssigkeit abgeseiht, sodann verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat abermals verdunstet. Erhebliche Quantitäten Zucker geben sich in diesem Rückstande schon durch den Geschmack und ebenso auch durch die *Runge'sche* Probe mittelst Schwefelsäure zu erkennen; wo diese beiden Proben nicht ausreichen, kann die *Trommersche* Prüfung angestellt werden, welche darin besteht, dass man den erwähnten Rückstand von Neuem in Weingeist löst, darauf trockenes kohlen-saures Kali zusetzt, durch einander schüttelt, endlich eine geringe Menge aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd zufügt und ein wenig erwärmt. Ist Zucker zugegen, so bildet sich in der untern Schicht, wo das Kali zerflossen ist, eine gelbe bis gelbbraune Färbung durch Kupferoxydul.

Die Gegenwart von Galle im Blute wird durch die Reaction erkannt, welche Salpetersäure auf einen seiner Bestandtheile, das Gallenbraun, hervorbringt. Man coagulirt das Blut mittelst Weingeistes, concentrirt die durchgeseihete Flüssigkeit durch Verdunsten, fügt dann ein wenig Kali und darauf Salpetersäure zu — bei Gegenwart von Gallenbraun geht die Farbe zuerst in Grün, dann in das Bläuliche, Violette und endlich in Gelbe über. — *Simon* versetzte 500 Gr. Blut mit $\frac{1}{2}$ Gr. eingedickter Ochsen-galle, fällte die Proteinverbindungen mit Alkohol, verdampfte die Flüssigkeit und versetzte den Rückstand mit wasserfreiem Weingeist. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende, wenig dunkelgefärbte Extract besass einen sehr bitteren Gallengeschmack, und seine wässrige Lösung mit Salpetersäure versetzt, zeigte eine wenig deutliche Nüancirung in Grün.

β. Analyse der Milch.

§ 104. Die Milch der Säugethiere, und ebenso auch die Frauenmilch ist eine wässrige Auflösung von Käsestoff (Casein), Milchsucker und einer geringen Menge von milchsauren, salzsauren und phosphorsauren Salzen mit alkalischer und erdiger Basis, in welcher Kügelchen eines eigenthümlichen Fettgemenges schwimmen, die mit einer Hülle aus geronnenem Käsestoff umgeben sind. Die quantitative Bestimmung dieser Substanzen kann folgendermaassen ausgeführt werden.

Man bestimmt zuerst das specifische Gewicht der Milch, entweder mittelst eines guten Areometers (S. 56), oder indem man auf einer gut ziehenden Waage in einem engen cylindrischen Glase, oder besser in einem bauchigen Glase (sogenanntem Nönnchen) mit engem cylindrischen Halse 500 Gr. destillirtes Wasser wägt (die Grösse des Glase muss natürlicherweise von der Art sein, dass das Wasser bis in den Hals reicht), hierauf durch einen feinen Pinselstrich das Niveau des Wassers bezeichnet, das Glas dann ausleert, gut austrocknet, mit der zu prüfenden Milch bis zu demselben Puncte füllt, und es dann von Neuem wägt. Das absolute Gewicht der Milch giebt durch Division mit 500 das specifische Gewicht derselben, das specifische Gewicht des Wassers von gleicher Temperatur als Einheit gesetzt. — Es habe z. B. das Glas bis zu jenem Puncte $528\frac{1}{2}$ Gr. von der Milch

gefasst, so ist dessen specifisches Gewicht $= \frac{528,5}{500} = 1,057$. (Das Volum, welches 500 Gr. Wasser einnehmen ein für allemal zu bestimmen, geht nicht wohl an, da es sich mit der Temperatur ändert). Das specifische Gewicht der Frauenmilch ist 1,020 bis 1,025, zuweilen etwas darüber.

Man wägt eine gewisse Menge von der Milch in einem tarirten Becherglase ab, bringt dazu ein Stück wohl gereinigten Laabs und digerirt die Mischung bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. bis der Käsestoff vollständig geronnen ist. Man nimmt nun den Laab heraus, spült ihn mit etwas Wasser ab und lässt den Inhalt der Schaale im Wasserbade oder an irgend einem warmen Orte, dessen Temperatur 100° C. nicht übersteigt, so lange abdampfen, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrgenommen wird, und wägt hierauf die Schaale sammt Inhalt. Der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt (87 — 92 Proc.) und das restirende Gewicht den Gehalt der Milch an festen Substanzen (Butter, Käsestoff, Milchzucker, Salze) zu erkennen.

Die trockene Masse wird nun mit einer Mischung aus starkem Weingeist und Aether heiss ausgezogen, wodurch alles Fett, die Milchsäure und milchsauren Salze aufgelöst werden. Man lässt die ätherische Lösung in einem zweiten tarirten Becherglase verdunsten, und trennt das rückständige Fett durch Auslaugen mit kaltem Wasser von allen löslichen Salzen. Man entfernt aus dem Fette alles Wasser durch Erwärmen des Becherglases im Wasserbade und bestimmt dann dessen Gewicht. Die wässrige Flüssigkeit, womit das Fett ausgewaschen worden, hinterlässt beim Verdunsten eine geringe Menge eines unkrystallisirbaren Syrups, welcher freie Milchsäure und Verbindungen von Milchsäure mit Natron, Kali, Kalk- und Talkerde und Spuren von Chlorkalium und Chlornatrium enthält.

Der Rückstand vom ätherisch-geistigen Auszuge wird in demselben Becherglase, worin er zurückgeblieben, im Wasserbade von Neuem ausgetrocknet und das Gewicht bestimmt. — Dieser Rückstand besteht im Wesentlichen aus Milchzucker und Käsestoff; der erstere wird durch kaltes Wasser ausgezogen und kann aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden, der letztere bleibt ungelöst zurück. Der Käsestoff enthält geringe Mengen von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde eingemengt. Durch Digestion des Käsestoffes mit starkverdünnter Salpetersäure können diese Stoffe ausgezogen und durch Verdunsten der Auflösung und Glühen des Rückstandes rein abgeschieden und dem Gewichte nach bestimmt werden.

7. Analyse des Harns.

§ 105. Der Harn ist eine sehr gemischte Auflösung verschiedener organischer Producte und anorganischer Salze in je nach den Umständen sehr schwankenden relativen Verhältnissen. Die Bestandtheile des Harns sind theils normale, d. h. solche, die im Harn bei gesundem Zustande nie fehlen, theils zufällige, deren Anwesenheit durch zufällige Verhältnisse, z. B. Krankheiten, genossene Substanzen, bedingt wird.

Die normalen Bestandtheile des Harns sind: Wasser, Harnstoff, Harnsäure, Milchsäure, Harnschleim, Harnextract, phosphorsaure und salzsaure Salze mit Natron, Ammoniak, Kalk und Magnesia als Basis.

Wasser ist bei weitem der überwiegendste Bestandtheil des Harns, denn er beträgt zwischen 90 bis 95 Procent. Da das spezifische Gewicht des Harns sehr nahe proportional mit dem Wassergehalt ab- und zunimmt, so giebt die Ermittlung desselben das einfachste expeditivste Mittel ab, um den Grad der Concentration des Harns kennen zu lernen. Diese Ermittlung kann aber genau in derselben Weise, welche S. 268 beschrieben worden, oder auch mittelst eines guten Areometers, geschehen. Man hat das spezifische Gewicht des Harns zwischen 1,005 und 1,030 schwankend gefunden, als Mittel wird 1,025 angenommen; bei gewissen abnormen Zuständen steigt es aber wohl bis 1,050.

A. Becquerel und Fr. Simon, den wir in neuester Zeit die ausführlichsten Untersuchungen über den Harn verdanken, haben eine Tabelle mitgetheilt, aus welcher man, wenn das spezifische Gewicht eines Harns bekannt ist, den Gehalt an festen Bestandtheilen, folglich auch den Wassergehalt, berechnen kann. Die Areometergrade der Spindel, deren sich Becquerel bediente, stand bei $+ 10^{\circ}$ C. zu dem spezifischen Gewichte des Harns in einem solchen Verhältnisse, dass 0,1 Areometergrad 0,42 spezifisches Gewicht entspricht, daher denn:

Areometergrad.	Spec. Gew.	Areometergrad.	Spec. Gew.	Areometergrad.	Spec. Gew.
0,1	1000,42	3,0	1012,60	6,0	1025,2
0,5	1002,10	3,5	1014,70	6,5	1027,3
1,0	1004,20	4,0	1016,80	7,0	1029,40
1,5	1006,30	4,5	1018,90	7,5	1031,50
2,0	1008,40	5,0	1021,00	8,0	1033,6
2,5	1010,50	5,5	1023,10		

Für jeden Grad Zunahme am spec. Gew. fand Becquerel, dass der Gehalt an festen Bestandtheilen um 1,65 stieg.

Sp. Gew. bei $+ 10^{\circ}$ C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.	Sp. Gew. bei $+ 10^{\circ}$ C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.
1,005	8,25	1,020	33,00
1,006	9,90	1,021	34,65
1,007	11,53	1,022	36,30
1,008	13,20	1,023	37,95
1,009	14,85	1,024	39,60
1,010	16,50	1,025	41,25
1,011	18,15	1,026	42,90
1,012	19,80	1,027	44,55
1,013	21,45	1,028	46,20
1,014	23,10	1,029	47,85
1,015	24,75	1,030	49,50
1,016	26,40	1,031	51,15
1,017	28,05	1,032	52,80
1,018	29,70	1,033	54,35
1,019	31,35	1,034	56,00

Sp. Gew. bei + 10° C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.	Sp. Gew. bei + 10° Gew.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.
1,035 . . .	57,65	1,043 . . .	71,05
1,036 . . .	59,30	1,044 . . .	72,70
1,037 . . .	60,95	1,045 . . .	74,45
1,038 . . .	62,60	1,046 . . .	76,10
1,039 . . .	64,35	1,047 . . .	77,75
1,040 . . .	66,00	1,048 . . .	79,40
1,041 . . .	67,65	1,049 . . .	81,55
1,042 . . .	69,30	1,050 . . .	83,20

Wünscht man den Wassergehalt direct zu bestimmen, so werden 500—1000 Gr. Harn im Wasserbade bis zur Dicke eines Extracts verdampft, und die Schaafe alsdann über Schwefelsäure unter die Glasglocke zum vollständigen Austrocknen gestellt. Ist der Rückstand trocken, wiegt man ihn mit der Schaafe und bestimmt das Wasser durch den Verlust.

2. Der Schleimgehalt des normalen Harns beträgt zwischen 0,01 bis 0,03 Proc.; im frischgelassenen Harn ist der Schleim nicht leicht sichtbar, nach einiger Ruhe sammelt sich aber derselbe am Boden des Gefässes in Gestalt von wolligen Flocken ab und bleibt beim Filtriren als ein firnissartiger Ueberzug auf dem Papier zurück. Durch Schwefelsäure wird dieser Schleim nicht gelöst, wohl aber theilweis durch Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, und diese Auflösung wird durch Kalium-Eisencyanür getrübt. Von kaustischem Kali wird er ganz aufgelöst, daher man mit Hülfe dieses Reagens die demselben nicht selten eingemengten Erdsalzen ausziehen kann. — Die quantitative Bestimmung geschieht am besten gleichzeitig mit der des Wassers, indem man den Harn vor dem Verdunsten durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Filter mit kaltem Wasser aussüsst, hierauf vollständig austrocknet und wägt.

3. Der Harnstoff macht im gesunden Harn den in grösster Menge vorhandenen fixen Bestandtheil aus; er beträgt nämlich $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ von diesen. Zur Bestimmung desselben wird der bei der Bestimmung des Wassers gewonnene fixe Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen, der filtrirte Auszug aus dem Wasserbade vollständig abdestillirt, und das Zurückbleibende nun mit vollkommen entwässertem Weingeist behandelt, wodurch abermals etwas Extract ungelöst zurückbleibt, was bei dem ersten Auszug in die weingeistige Lösung übergegangen war. Der Weingeist wird von Neuem abdestillirt, der Rückstand in wenigem Wasser gelöst, die Lösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,25, welche vollkommen frei ist von salpeteriger Säure, vermischt und das Gefäss einige Stunden hindurch in eine natürliche oder künstliche Frostmischung hingestellt. Nach wenigen Stunden wird sich der Harnstoff in Verbindung mit Salpetersäure (salpetersaurer Harnstoff = $C^2H^8N^4O^2 + N^2O^5 + H^2O$) in Gestalt eines krystallinischen Magmas abgeschieden haben. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, dann sammt dem Filter zwischen Fliesspapier gepresst, vorsichtig abgenommen und gewogen. — Man kann auch die concentrirte Lösung des Harnstoffes in starkem Wein-

geist mit dem doppelten bis dreifachem Volum einer concentrirten geistigen Lösung von Oxalsäure vermischen, die Mischung erwärmen, heiss filtriren und nun einer starken Erkältung aussetzen. Der Harnstoff fällt als oxalsaurer Harnstoff ($C^2H^8N^4O^2 + C^2O^3 + H^2O$) in Form von dünnen blättrigen Krystallnadeln nieder.

Die Löslichkeit in Weingeist und Wasser und die Bildung von Krystallen in der nicht allzu verdünnten wässrigen Lösung beim Hinzumischen von Salpetersäure oder Kleesäure sind die charakteristischen Erkennungsmittel des Harnstoffs. Die Abwesenheit irgend einer durch Salpetersäure und Oxalsäure fällbaren anorganischen Substanz ergibt sich aus der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

4. Harnsäure (Th. I. S. 284) findet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit immer nur in geringer Menge (ungefähr 0,1 Proc.) im Harn vor, obwohl allerdings durch die Gegenwart des phosphorsauren Natrons ihre Löslichkeit nicht unbedeutend vermehrt wird. Sie lagert sich zum grössten Theile während des Erkaltens desselben in Gestalt von mehr oder weniger gefärbten kleinen harten Krystallen auf die Wandungen und am Boden des Gefässes ab. Sie ist besonders durch ihr Verhalten zu Salpetersäure charakterisirt (vgl. a. a. O.).

5. Milchsäure soll nach den neuesten genauen Untersuchungen von *Enderlin* im frischen Harn nicht enthalten sein, und die saure Reaction desselben nur von der Harnsäure herrühren. Die relative Acidität eines Harns ermittelt man am kürzesten mit Hilfe der acidimetrischen Flüssigkeit, indem man von einer genau abgewogenen Portion dieser letztern zu etwa 1000 Theilen von dem Harn allmählig unter Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, bis eine mittelst des Glasstabes herausgenommene Probe von der Mischung auf Lackmuspapier keine Röthung mehr veranlasst. Man wägt dann die Menge des zu diesem Behufe verbrauchten Reagens.

6. Salze. Bei der Neutralisation des Harns durch Ammoniak, wie im Vorhergehenden angegeben, entsteht ein Niederschlag und dieser vermehrt sich noch bedeutend, wenn man nach geschehener Neutralisation von dem Reagens bis zur alkalischen Reaction zusetzt. Dieser Niederschlag besteht aus phosphorsauerm Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. — Man sammelt ihn in einem Filter, löst ihn dann durch Uebergiessen des Filters mit erwärmter verdünnter Essigsäure von Neuem auf, fällt aus dieser Lösung durch Kleesäure den Kalk und dann durch Ammoniak die Magnesia separat nieder. — Das alkalische Filtrat, woraus, wie im Obigen angegeben, durch Ammoniak der Kalk und die Talkerde niedergeschlagen worden sind, wird mit einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Kalke, so lange noch eine Trübung entsteht, versetzt. Der Niederschlag ist phosphorsaurer Kalk, dessen Säure im Harn mit Natron und Ammoniak verbunden im Zustande von löslichen Salzen enthalten war. Man sammelt den Niederschlag, süsst ihn mit Wasser aus, trocknet, wägt und berechnet aus dem Gewicht die Phosphorsäure.

Die von dem oben erwähnten Niederschläge getrennte Flüssigkeit wird mittelst Barytlösung auf Schwefelsäure geprüft, und, falls die

Prüfung affirmativ ausfällt, durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Auflösung von essigsäurem Baryt niedergeschlagen. Hat aber die mit einigen Tropfen von der Flüssigkeit angestellte vorläufige Prüfung keine Schwefelsäure ergeben, so fällt die Behandlung mit essigsäurem Baryt natürlicherweise weg, und man schreitet sogleich zu dem nachfolgenden Versuche.

Die kalk-, magnesia-, phosphorsäure- und schwefelsäurefreie Flüssigkeit wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand darauf mit höchst rectificirtem Weingeiste ausgezogen, der weingeistige Auszug abermals verdunstet. Der nunmehrige Rückstand wird jetzt mit möglichst wasserfreiem Weingeist erschöpft und der Auszug nach dem Erkalten von dem Ungelösten behutsam abgegossen. In dem wasserfreien Weingeist sind nun die milchsäuren und die essigsäuren Alkalien übergegangen. Die letztern waren in dem Harn ursprünglich als phosphorsaure (und schwefelsaure) Salze enthalten. Der Weingeist wird verdunstet, der Rückstand in einem flachen eisernen Schälchen verkohlt, die Kohle hierauf mit Wasser ausgekocht, die Lauge in einem tarirten Platinschälchen verdunstet und der Rückstand gewogen. Will man diesen Rückstand, welcher wesentlich aus kohlen-säurem Natron besteht, auf Kali untersuchen, so neutralisirt man ihn mit Chlorwasserstoffsäure, setzt dann starken Weingeist zu und darauf zu der filtrirten Mischung Platinchloridlösung — bei Anwesenheit von Kali entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kalium-Platinchlorid.

Was der wasserfreie Weingeist nicht gelöst, enthält die Chlorhaloidsalze des Harns, nämlich Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Man nimmt es mit etwas wenigem Wasser auf und theilt die Flüssigkeit (α) genau in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird verdunstet und der Rückstand verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt und mit aufgelösten salpetersaurem Silber ausgefällt. Das Chlorsilber wird gesammelt; aus dem Gewichte desselben (doppelt genommen) lernt man die Menge Chlor kennen, welche in der der Untersuchung unterworfenen Harnquantität mit fixen Alkalimetallen (Natrium und Kalium) verbunden enthalten war. Der Kaliumgehalt kann bestimmt werden, indem man die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure versetzt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand dann mit rectificirtem Weingeist aufnimmt, und die weingeistige Lösung mit Kalium-Platinchlorid ausfällt. — Die zweite Portion von der salzigen Flüssigkeit wird mit reinem kohlen-säurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf eingetrocknet und der Rückstand bei mässiger Hitze verkohlt. Die kohlige Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit etwas Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das Chlorsilber gesammelt und dessen Gewicht bestimmt. Was es mehr beträgt, als beim ersten Versuche entspricht dem Chlor, welches in der halben Menge des in Untersuchung genommenen Harns mit Ammonium zu Chlorammonium verbunden enthalten war.

7. Harnextract. Man bezeichnet mit diesem Namen das Ge-

samnte der fixen Bestandtheile des Harns nach Abzug aller krystallisirbaren, sauren und salzigen Substanzen; es beträgt im Durchschnitte nicht ganz ein Proc. und lässt sich unmöglich so rein von den genannten Beimischungen darstellen, dass dessen Reactionen rein studirt werden könnten. Durch successive Behandlung mit wässerigem und wasserfreiem Weingeist und mit Aether kann es auch ausserdem noch in mehre unter sich ungleichartige Theile zerlegt werden, welche aber ebenfalls nur als Gemenge sehr verschiedener von einander nicht weiter trennbarer Substanzen betrachtet werden müssen.

8. Unter den minder selten vorkommenden abnormen Bestandtheilen des Harns gehören:

Albumin: albuminhaltiger Harn wird durch Salpetersäure und Quecksilberchlorid in weissen Flocken gefällt; das letztere Reagens darf aber nur bei sauer reagirendem Harn angewandt werden, denn aus neutralem Harn werden durch dasselbe mehrere der gewöhnlichen Bestandtheile niedergeschlagen. — Zur quantitativen Bestimmung des Albumins wird der Harn bis zum Sieden erhitzt und das hierdurch coagulirte Albumin auf ein Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Zucker. Bei der mit dem Namen zuckerige Harnruhr bezeichneten Krankheit ist der Harn mehr oder minder reich an Krümelzucker (Harnzucker). Wenn der Zuckergehalt bedeutend ist, unterliegt die Nachweisung desselben keinen Schwierigkeiten. Der Harn wird verdunstet, der syrupartige Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist behandelt, wo dann nach dem Verdunsten ein gelber Syrup von sehr süßem Geschmack zurückbleibt, welcher nach mehreren Tagen zu einer krystallinisch-krümeligen Masse erstarrt. Gewöhnlich bedient man sich wohl der Hefe zur Nachweisung des Zuckers; man giesst drei bis vier Unzen von dem Harn oder auch mehr in eine Flasche, vermischt ihn mit ein Paar Theelöffel voll Hefe, und stellt ihn damit in eine Temperatur von 20 — 25°. In einem zuckerhaltigen Harn tritt dann bald Gährung ein, in einem zuckerfreien nicht. — Noch zwei andere, noch schneller auszuführende Proben sind die von *Runge* und *Trommer*.

a. Man giesst einige Tropfen von dem verdächtigen Harn auf eine Tasse und stellt diese auf die Oeffnung eines Gefässes, worin Wasser siedet. Sobald der Harn eingetrocknet ist, setzt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 6 Th. Wasser) hinzu, und erhält die Masse noch einige Zeit in derselben Temperatur. War der Harn zuckerhaltig, so wird der Flecken bald schwarz, enthält er aber keinen Zucker, so wird er orange- oder braunroth. Diese Reaction ist so empfindlich, dass von 1 Th. Zucker in 1000 Th. gesundem Harn aufgelöst, der Flecken schwarz, und von 1 Th. Zucker in 2000 Th. Harn der Flecken hinreichend dunkel wird, um eine deutliche Reaction für die Gegenwart des Zuckers zu geben.

b. Der Harn wird verdampft und der syrupartige Rückstand mit alkoholisirtem Weingeist aufgenommen; zur alkoholischen Lösung fügt man trockenes kohlen-saures Kali zu und schüttelt sie durch einander. Das Kali zerfließt und bildet eine Schicht unter dem Weingeist. Man

setzt nun etwas aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, und erhitzt: bei Anwesenheit von Zucker bildet sich in der untern Schicht durch Entstehung von Kupferoxydul eine gelbe bis gelbbraune Färbung.

Wenn es darum zu thun ist, nicht blos die Gegenwart, sondern auch die Menge des vorhandenen Zuckers annähernd zu bestimmen, so wird eine bestimmte Menge des Harns in einer Porcellanschaale verdunstet, das Extract mit kaltem Weingeist von 0,833 ausgezogen und die Lösung mit starkem Bleiessig in kleinen Portionen versetzt und wohl umgeschüttelt, so lange man bemerkt, dass der Bleiessig etwas abscheidet, darauf filtrirt man das Gemisch, wäscht den Niederschlag mit ein wenig Weingeist, behandelt die spirituöse Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt das gefällte Schwefelblei ab und verdunstet die Flüssigkeit in einer tarirten Schaale zur Honigconsistenz, wo dann der Zucker zu einer körnigen Masse erstarrt. Die krystallinische Masse wird auf vielfach zusammengelegtes Papier an einen kalten und gleichzeitig feuchten Ort gelegt, wodurch man bewirkt, dass die extractiven nicht krystallisirbaren Substanzen zerfliessen und so von dem Papier eingesogen werden. Der rückständige Zucker wird dann zerrieben und mittelst wasserfreien Weingeistes vom beigemengtem Harnstoff und der anhängenden Essigsäure befreit.

Harnbenzoësäure (Hippursäure). Diese Säure, welche, wie bereits S. 245 erwähnt, ein normaler Bestandtheil des Harns der Herbivoren ist, wird auch zuweilen im Harn des Menschen, besonders säugender Kinder, beobachtet; auch ist sie von *Lehmann* im Harne diabetischer gefunden worden.

Um bei quantitativen Untersuchungen des Harns die Menge der Hippursäure zu bestimmen, dürfte es hinreichend sein, wenn nicht eine analytische Genauigkeit beobachtet werden soll, was schwer hält, aus dem concentrirten Harn die Hippursäure durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen, das gesammelte Präcipitat in kaustischer Lauge zu lösen, zu filtriren und abermals mit Chlorwasserstoffsäure zu fällen, was niederfällt auf ein Filter zu bringen, mit etwas eiskaltem Wasser zu waschen, auszupressen und zu trocknen, (*Simon*). Wenn der Harn längere Zeit sich selbst überlassen oder kochend abgedampft worden, so erhält man daraus keine Spur Hippursäure, sondern lediglich Benzoësäure (*Liebig*).

Kohlensaures Ammoniak tritt zuweilen als abnormer Bestandtheil des Harns auf, so dass derselbe frisch gelassen schon eine merklich alkalische Reaction zeigt. Solcher Harn ist meistens von einem reichlichen Sedimente von phosphorsauren Erdsalzen begleitet, oder lässt solchen nach kurzer Zeit fallen, fügt man zu solchem Harn nach der Filtration verdünnte Salpetersäure, so braust er von entweichender Kohlensäure stark auf. Aus der Menge Salpetersäure (alkalimetrische Flüssigkeit), welche zu einer bestimmten Quantität von dem Harn zugesetzt werden muss, um die alkalische Reaction verschwinden zu machen, lässt sich die Quantität des vorhandenen kohlensauren Ammoniaks annähernd berechnen. Es darf übrigens nicht übersehen werden, dass nach reichlichem Genusse von pflanzensauren alkalischen Salzen, eben so von Früchten, welche solche Salze enthalten, wie z. B.

Äpfel, Kirschen, Erd- und Himbeeren, der Harn ebenfalls eine alkalische Reaction erlangt, weil diese Salze durch den Lebensprocess in kohlensaure Salze verwandelt werden.

Oxalsaurer Kalk findet sich zuweilen im Harnsediment, wie *Prout* und *H. Brett* zuerst beobachtet haben. Nach des letzteren Angabe war der Harn sehr dunkel, das Sediment bräunlich gefärbt, löste sich in verdünnter Salpetersäure leicht auf, ohne ein Zeichen von Harnsäure zu geben, brannte sich beim Einäschern leicht weiss und wurde dann unter Aufbrausen von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aetzammoniak liess diese Lösung ungetrübt, Oxalsäure erzeugte aber in der ammoniakalischen Flüssigkeit sogleich einen Niederschlag.

Cystin (vgl. S. 244) ist von *Golding-Bird* im Urinsedimente beobachtet worden. Man erkennt die Gegenwart dieses Stoffes an seiner ausgezeichneten Krystallisation; untersucht man nämlich das Sediment mit dem Mikroskop, so erkennt man, wenn Cystin zugegen ist, sechsseitige Tafeln. Beim Erwärmen des Sediments mit Essigsäure löst sich das Cystin nicht auf, wohl aber mit Chlorwasserstoffsäure.

Gallenfarbestoff oder Gallenbraun. Intensiv gelb bis gelbbraun gefärbter Harn verdankt solche Farbe, obwohl nicht immer, einem Gehalt an Gallensubstanz, besonders an Gallenbraun (Biliphän). Die Gegenwart dieses letzteren ist aber mit Sicherheit sogleich durch Hinzufügen von einer nicht zu geringen Menge Salpetersäure zu erkennen, welche das Gallenbraun auf eine höchst charakteristische Weise verändert; die braune Farbe geht nämlich zuerst in Grün, dann in Blau, Violett, Roth und endlich in Gelb über. Damit jedoch diese Farbennuancen recht deutlich sich zeigen, ist es nothwendig, dass der Gehalt des Harns nicht gering sei; ausserdem ist es auch zu solchen Zwecken sehr passend, dass man den Harn behutsam über die Salpetersäure schichtet und die Mischung nur nach und nach vornimmt. Ist die Menge des vorhandenen Gallenfarbestoffes sehr gering, so beobachtet man mit Sicherheit beim Hinzufügen der Säure nur den Uebergang der gelben Farbe des Urin's in die grüne, die dann gewöhnlich ohne die Zwischenfarben in Gelb übergeht.

ε. Prüfung und Erkennung der Concretionen.)*

§ 106. Die Concretionen werden in Folge eines abnormen organischen Bildungsprocesses, oder auch durch Präcipitation einer schwerlöslichen Substanz aus der damit übermässig geschwängerten Flüssigkeit gebildet, welche Ausscheidung häufig durch die Gegenwart eines fremden festen Körpers begünstigt wird.

Diese Krankheitsproducte sind nicht selten; man hat sie in verschiedenen Organen angetroffen, und zwar besonders da, wo Flüssigkeiten durch Drüsen abgeschieden werden. Sie bestehen dann meistens aus solchen Bestandtheilen dieser Flüssigkeit, welche sehr schwer löslich, oder nur unter Bedingungen löslich sind, zuweilen aber

*) *J. F. Simon* hat in seinem trefflichen Werke (*Physiologische und pathologische Anthropechemie* S. 534) auch diesen Gegenstand mit erschöpfender Genauigkeit und ausgezeichneter Sachkenntniss abgehandelt. Das Obige ist daraus entnommen.

auch aus Stoffen, welche sowohl dem Sekrete als dem gesammten Organismus fremd, erst durch alienirte Bildungsprocesse erzeugt worden sind. Jedoch auch an anderen Orten, wie im Gehirn, im Herzbeutel, in den Arterien u. s. w. sind Concretionen angetroffen worden.

Die Zahl der Stoffe, welche die Hauptmasse der Concretionen ausmachen, ist nicht gross. Mehrere dieser Stoffe hat man bis jetzt fast ausschliesslich für sich allein Concretionen bilden sehen, andere kommen nur in gemischten Concretionen vor. Von den Stoffen, welche nicht als zufällige Einmischungen angesehen werden dürfen, sondern eigentliche Bildungsbestandtheile ausmachen, kennt man: die Harnsäure mit ihren Salzen — die harnige Säure (Xanthoxyd) — das Cystin — das hippursäure Ammoniak — basisch und neutrale phosphorsaure Kalkerde — phosphorsaure Ammoniak-Magnesia — oxalsäuren Kalk — kohlsäuren Kalk — kohlsäure Magnesia — Fibrin — Cholesterin — Gallenbraun. Zufällige Einmischungen sind: Blasenschleim, Albumin, Hämatoglobulin, Gallenschleim, Bilifellensäure, Fett, extractartige Materien, Kochsalz und milchsaures Natron.

Bei der Untersuchung von Concretionen handelt es sich vorzüglich darum, die Hauptbestandtheile derselben kennen zu lernen, was für den der auch nur eine geringe Uebung in chemischen Untersuchungen hat, ganz ohne Schwierigkeiten geschieht. Man reicht bei solchen Untersuchungen mit dem Löthrore, dem Platinblech und wenigen Reagentien vollkommen aus. Bei der jetzt folgenden Methode, die Qualität einer Concretion zu erforschen, nahm ich zuerst an, dass die einzelnen wichtigsten Bestandtheile für sich allein zu untersuchen wären, und gehe erst später, besonders bei den einzelnen Concretionen selbst, zu dem Verfahren über, welches man bei Mischungen zu beobachten hat.

Verfahren zur qualitativen Untersuchung von Concretionen.

Man glüht Etwas der Concretion auf Platinblech mit dem Löthrore; es können 3 Fälle eintreten: entweder verschwindet dabei die Probe vollständig, oder nur ein Theil verbrennt, ein anderer aber brennt sich weiss, oder die Probe wird nur vorübergehend schwarz, vermindert aber dabei ihre Masse nicht, oder sehr unbedeutend.

1) *Die Probe verschwindet beim Glühen vollständig:* es können dann in ihr enthalten sein: Harnsäure oder harnsaures Ammoniak, oder auch beide, hippursäures oder benzoësaures Ammoniak, harnige Säure, Cystin, Cholesterin, Gallenbraun, Fibrin, Albumin oder Haare.

a. Die Probe ist Harnsäure, wenn sie auf Platinblech glüht unter einem eigenthümlichen thierischen, der Blausäure ähnlichen Geruche verkohlt und sich bis auf einen kaum sichtbaren Rückstand vermindert; wenn etwas der Concretion mit Salpetersäure erhitzt, sich darin mit Aufbrausen löst, und nahe zur Trockne verdampft, auf Zusatz von Ammoniak eine schöne purpurrothe Färbung annimmt, und wenn sie, mit verdünnter kaustischer oder kohlsaurer Kalilösung behandelt, sich darin vollständig, in Wasser, Alkohol, schwacher Chlorwasserstoffsäure nicht löst.

b. Die Probe ist harnsaurer Ammoniak (kommt selten für sich allein vor), wenn sie sich vor dem Löthrohre und beim Behandeln mit Salpetersäure ganz wie die Harnsäure verhält, aber beim Erhitzen auf Platinblech zugleich einen merklichen Ammoniakgeruch und beim Anreiben mit kaustischem Kali ebenfalls freies Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, und wenn sie sich in kochendem Wasser löst.

c. Die Probe ist harnige Säure oder Xanthoxyd, wenn sie ohne den eigenthümlichen Geruch der Harnsäure verbrennt, wenn sie sich in Salpetersäure beim Erhitzen ohne Aufbrausen löst und die verdampfte Lösung mit Ammoniak sich nicht purpurroth, sondern dunkler gelb färbt, und wenn sich eine Probe in verdünnter kohlenaurer Kalilösung nicht auflöst.

d. Die Probe ist Cystin, wenn sie vor dem Löthrohre mit einer bläulichen Flamme und scharf saurem Geruch verbrennt, mit Salpetersäure behandelt sich nicht purpurroth oder gelb, sondern braun färbt, sich in verdünntem kohlensaurem Kali und in kaustischem Ammoniak löst und aus dieser letzteren Lösung in sechsseitigen, durch das Mikroskop gut erkennbaren Tafeln herauskrystallisirt.

e. Die Probe enthält benzoësaures Ammoniak (nur von *Brugnatelli* in einem aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalk bestehendem Stein beobachtet), wenn Alkohol daraus einen Stoff auszieht, der sich nach dem Verdampfen des Alkohols im Wasser löst und nach Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure Krystalle absetzt, die sich leicht in Alkohol lösen, und sich, wenn sie gereinigt sind, vollständig mit dem Geruche nach Benzoësäure verflüchtigen.

f. Die Probe ist Cholesterin, wenn die Concretion, von der sie stammt, ein deutlich krystallinisches Gefüge erkennen lässt, wenn die Probe mit helleuchtender Flamme, wie Fett verbrennt, wenn Alkohol beim Erhitzen sie löst und beim Erkalten krystallinische Blättchen absetzt, und wenn sie von kaustischem Kali nicht gelöst wird.

g. Die Probe ist Gallenbraun, wenn sie eine braune oder ockergelbe Farbe hat, beim Erhitzen mit thierischem Geruche verbrennt, sich in Alkohol und Wasser wenig, leicht in kaustischem Kali mit dunkelbrauner Farbe löst, und aus dieser Lösung mit der bekannten Farbenveränderung durch Salpetersäure gefällt wird.

h. Gallenharz ist den Gallenconcretionen häufig beigemischt, aber bildet nicht selbst Steine; man erkennt es leicht daran, dass es von Alkohol gelöst wird, einen sehr bitteren Geschmack besitzt, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in kleinen Tröpfchen abgeschieden wird.

i. Die Probe ist Fibrin, wenn sie, auf Platinblech erhitzt sich erweicht, nach verbranntem Horn riecht und mit heller Flamme fast ohne Rückstand verbrennt, sich in kaustischem Kali löst, aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt, im Ueberschuss derselben gelöst und dann durch Kaliumeisencyanür gefällt wird.

k. Die Probe ist Albumin, und verhält sich dann ganz wie Fibrin. Albumin ist nicht ganz selten in geringer Menge der Concretion beigemischt, aber wohl noch nicht für sich als concretion-artige Absonderung gefunden worden; dagegen hat *Marcet* einen Stein von Fibrin beschrieben.

1. Die Concretionen von Haaren sind schon an ihrer grossen Leichtigkeit erkennbar, und an dem wie verfilzten haarigen Inhalt, wenn man sie zerschneidet; beim Verbrennen entwickelt die Probe den Geruch nach verbranntem Horn. Sie löst sich mit Ausnahme des Aetzkalkliquors in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel.

2) *Die Probe wird beim Glühen nur vorübergehend schwarz und vermindert sich unbedeutend.*

Zu den Steinen die hierher gehören, sind die phosphorsauren, die kohlen-sauren und oxalsaurer Erden zu zählen; aber auch die harnsauren Salze mit feuerbeständiger Basis können hierher gezählt werden, denn die Harnsäure verwandelt sich beim Erhitzen in Kohlensäure, und die Masse der Probe vermindert sich nicht sehr bedeutend, wenn man berücksichtigt, dass eine sehr poröse Kohle beim Erhitzen zusammensintern oder auch wohl schmelzen kann, und dann im Volumen sich vermindert.

a. Die Probe ist neutrale phosphorsaure Kalkerde (bildet für sich allein selten Concretionen), wenn sie bei anhaltendem Glühen schmilzt und weder vor, noch nach dem Glühen mit Säuren braust, sich in Chlorwasserstoffsäure leicht löst, durch Ammoniak daraus als unter dem Mikroskope amorph erscheinende Masse gefällt wird, und von oxalsaurem Ammoniak aus der beinahe vollständig durch Ammoniak gesättigten chlorwasserstoffsaurer Lösung so gefällt wird, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit freies Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt.

b. Die Probe ist basisch phosphorsaurer Kalk, (kommt wohl nur mit dem nachfolgenden Salze verbunden vor und bildet damit eine ziemlich allgemein verbreitete Sorte von Concretionen), wenn die Probe zwar ziemlich leicht weiss brennt, aber selbst beim anhaltenden Glühen mit dem Löthrohre nicht schmilzt (mit dem nachfolgenden Salze in Verbindung schmilzt sie um so leichter, je grösser die Menge des letzteren ist; deshalb kann auch eine solche Verbindung mit neutraler phosphorsaurer Kalkerde verwechselt werden). Wenn die Probe vor dem Löthrohre schmilzt, die verdünnte Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskop Krystalle erkennen lässt, oder wenn die mit Chlorwasserstoffsäure bewirkte und durch Ammoniak wieder möglichst gesättigte Lösung, nachdem durch oxalsaures Ammoniak alle Kalkerde gefällt worden war, in der abfiltrirten Flüssigkeit noch durch kaustisches Ammoniak von Neuem präcipitirt wird, so hat man es nicht mit der neutralen phosphorsauren Kalkerde, sondern mit der Verbindung des basisch-phosphorsauren mit dem nachfolgenden Salze zu thun. Im Uebrigen erkennt man die Verbindung, mit Ausnahme des

Verhaltens vor der Löthrohrflamme, an denselben Kennzeichen, wie die vorhergehende.

c. Die Probe ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (bildet gewöhnlich mit einem der beiden vorhergehenden in Verbindung Concretionen), wenn sie beim Erhitzen mit dem Löthrohre einen stechenden Geruch nach Ammoniak entwickelt, darauf aber ziemlich leicht schmilzt, wenn sie sich leicht ohne Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure löst, und aus dieser Lösung, nachdem sie beinahe durch Ammoniak gesättigt ist, nicht durch Oxalsäure, wohl aber durch einen Ueberschuss von freiem Ammoniak als ein fein-krystallinischer Niederschlag gefällt wird, der unter dem Mikroskope die Form von 4seitigen Säulen zeigt. Je mehr der Probe von dem basisch-phosphorsaurer Kalk beigemischt ist, um so weniger leicht schmilzt sie.

d. Die Probe ist oxalsaurer Kalk, wenn sie vor dem Löthrohre nicht schmilzt, sich leicht weiszbrennt und bei Anwendung der Stichflamme ein glänzendes Licht verbreitet; wenn die geglühte Probe mit Wasser befeuchtet, ohne sich zu lösen, stark alkalisch reagirt, mit Chlorwasserstoffsäure sich unter Aufbrausen (oder, war das Glühen anhaltend und sehr heftig, ohne Aufbrausen) löst, und wenn in dieser, mit Ammoniak gesättigten Lösung, oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag erzeugt. Wenn die frische Probe von Essigsäure nicht angegriffen, von Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit ohne Aufbrausen gelöst und daraus durch Ammoniak wieder gefällt wird; wenn die salpetersaure Lösung nahe zur Trockene verdampft, und mit Ammoniak erhitzt, keine purpurrothe Färbung zeigt.

e. Die Probe ist kohlenaurer Kalk, wenn sie sich mit dem Löthrohre leicht weiss brennt und im Uebrigen wie der geglühte oxalsaurer Kalk verhält; wenn die frische Probe sich mit Aufbrausen in Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure löst, und daraus nicht durch Ammoniak gefällt wird, wenn aber in der ammoniakalischen Lösung ein Niederschlag durch oxalsaures Ammoniak entsteht.

f. Die Probe ist harnsaures Natron (kommt nie für sich allein in Harnconcretionen vor, sondern eben so wie das harnsaure Kali in geringer Menge den Steinen aus Harnsäure oder aus Erdphosphaten beigemischt), wenn sie vor dem Löthrohre leicht schmilzt, aber schwer weiss brennt, und der Löthrohrflamme eine intensiv gelbe Färbung ertheilt; wenn der Rückstand sich, mit Hinterlassung von Kohlenpartickeln, in Wasser leicht zu einer, das rothe Lackmuspapier stark bläuenden Flüssigkeit löst; wenn der Rückstand sich mit Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure löst, und in der filtrirten, mit Alkohol versetzten Flüssigkeit Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugt; wenn eine frische Probe sich beim Erhitzen in Wasser löst, von Salpetersäure ohne Aufbrausen gelöst wird und nach dem Verdampfen bis nahe zur Trockene und mit Zusatz von Ammoniak eine purpurrothe Färbung annimmt.

g. Die Probe ist harnsaures Kali, wenn es sich ganz eben

so verhält wie das vorhergehende, aber der Löthrohrflamme beim Glühen keine gelbe Färbung ertheilt, und wenn beim Versetzen der chlorwasserstoffsäuren, mit Alkohol vermischten Lösung des geglühten Rückstandes mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag entsteht. Entsteht dieser gelbe Niederschlag und ertheilt die geglühte Probe der Löthrohrflamme zugleich eine intensiv gelbe Färbung, so ist dem harnsauren Kali harnsaurer Natron beigemischt gewesen.

h. Die Probe ist harnsaurer Kalk (kommt nie für sich als Concretion vor, sondern ist gewöhnlich den aus Harnsäure bestehenden Harnsteinen beigemischt), wenn die Probe vor dem Löthrohre sich weiss brennt, aber nicht schmilzt, und sich dann ganz wie in d verhält; wenn etwas der frischen Probe sich in kochendem Wasser löst, mit Salpetersäure und Ammoniak die Reaction auf Harnsäure zu erkennen giebt. Dem harnsauren Kalk kann harnsaurer Natron oder Kali beigemischt sein, wenn die Probe etwas schmilzt oder stark zusammensintert, und nach dem Ausglühen mehr oder weniger von Wasser aufgelöst wird; die Lösung reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren.

i. Die Probe ist harnsaure Magnesia (kommt sehr selten vor, und eben so wie der harnsaure Kalk nur den Steinen aus Harnsäure in geringer Menge beigemischt) wenn die Probe sich leicht vor dem Löthrohre weiss brennt, aber nicht schmilzt, wenn der Rückstand sich nicht in Wasser, aber ohne Aufbrausen oder mit schwachem Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure löst, und wenn in dieser Lösung durch kaustisches Kali ein Niederschlag entsteht.

k. Die Probe enthält Kieselsäure (dieser Bestandtheil ist selten), wenn nach anhaltendem Glühen, Digeriren des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure und nachmaligem Eintrocknen beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure ein Rückstand bleibt, der sich nicht in dieser Säure löst, beim Erhitzen in der Löthrohrflamme weiss wird und sich mit kohlen-saurem Kali oder Natron zu einem klaren Glase zusammen schmelzen lässt.

3) *Die Probe wird beim Glühen zum Theil vom Feuer verzehrt, während aber noch ein Rückstand hinterbleibt, der sich mit der Löthrohrflamme nicht weiter verändert.*

Die Concretionen dieser Art sind nicht selten; sie sind dann zusammengesetzt aus den Concretionen der ersten und zweiten Art. Concretionen, welche einzig und allein aus einem der unter 1 und 2 angeführten Stoffe bestehen, sind in der That selten genug, und wenn auch in einer Gattung von Blasenconcrementen die Harnsäure, in einer andern der oxalsaure Kalk, in einer dritten die Erdphosphate vorwalten, so findet sich doch immer eine gewisse Menge anderer Stoffe eingemengt, wie z. B. die harnsauren Salze und die Harnsäure selbst häufig als Begleiter des oxalsauren Kalkes und der Erdphosphate auftreten. Die Darmconcremente bestehen in der Mehrzahl aus Erdphosphaten mit etwas Fett, extractiver Materie, vegetabilischem Faserstoff; die Gallenconcremente aus Cholesterin, zuweilen mit etwas Gallenpigment

und Gallenharz gemischt, oder aus Gallenpigment mit Gallenharz und etwas Cholesterin. Die übrigen Concremente, mit Ausnahme der zu meist aus harnsaurem Natron bestehenden Gichtconcremente, bestehen aus Mischungen von phosphorsauren und kohlsauren Erden mit organischen albuminösen, extractiven, fettigen Stoffen).

§ 107. Bei der Untersuchung so zusammengesetzter Concretionen verfährt man wie folgt:

A. Man verbrennt eine nicht zu geringe Probe im Platintiegel und untersucht den Rückstand; brennt sich derselbe leicht weiss, so sind darin die unschmelzbaren Erden vorherrschend, brennt er sich schwer oder gar nicht weiss, sondern giebt eine anschmelzende schwärzliche Asche, so sind darin die anschmelzenden Erden oder Alkalien vorherrschend. Der Rückstand kann bestehen entweder 1) aus phosphorsauren Erden allein, die man nach 2 a. b. und c. zu erkennen weiss, oder 2) aus phosphorsauren und kohlsauren Erden, letztere von harnsauren Erden oder von oxalsaurem Kalk herrührend. In diesem Falle erkennt man die Gegenwart der kohlsauren Erden, (oder der kaustischen, wenn zu stark geglüht wurde), wie es 2 d. h. und e. angegeben wurde; 3) kann der Rückstand auch aus phosphorsauren Erden, aus kohlsauren Erden und Alkalien bestehen, wenn der Concretion harnsaure Alkalien beigemischt waren. Um diese letzteren nicht zu übersehen, zieht man den zerriebenen Rückstand mit Wasser aus und verdampft dieses, wo dann die kohlsauren Alkalien zurückbleiben, die man nach 2 f. und g. erkennen wird. Was sich in Wasser nicht löst, wird von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit, gewöhnlich mit geringem Aufbrausen, aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Erdphosphate, aus der abfiltrirten Flüssigkeit oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit Phosphorsäure und Ammoniak die Magnesia. Es kann 4) noch Kieselsäure zugegen sein, die man nach 2 k. leicht erkennt.

B. Was bei dem Glühen verbrannte und verflüchtigt wurde, bestand entweder aus Harnsäure, oder harnsaurem Ammoniak, oder aus Oxalsäure des oxalsauren Kalkes, die in Kohlensäure umgewandelt oder aus Kohlensäure des kohlsauren Kalkes, die bei hoher Temperatur verjagt wird; oder aus Cystin, oder Ammoniak, das vom Magnesia-Tripelphosphat verflüchtigt wurde; oder aus Cholesterin und anderem Fett, Gallenfarbstoff, Gallenbitter, extractartigen Materien und anderen animalischen oder vegetabilischen, mechanisch eingemengten Theilen, wie Schleim, Albumin, Pflanzenfaser. Von der Gegenwart der Harnsäure überzeugt man sich an einer frischen Probe durch die Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, von der Gegenwart der harnsauren Salze, die man mit kochendem Wasser auszieht, durch dieselbe Reaction auf Harnsäure; von der Gegenwart der Oxalsäure, wenn die durch Wasser von allen harnsauren Salzen befreite Probe bei Digestion mit Chlorwasserstoffsäure, einen Stoff abgiebt (oxalsauren Kalk), der durch Ammoniak gefällt wird, und geglüht sich mit Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure löst; von der Gegenwart der Kohlensäure, wenn die frische Probe beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure aufbraust; von der Gegenwart des Ammoniaks, dem Tripelphosphat angehörig, wenn die

mit kochendem Wasser von harnsaurem Ammoniak befreite Probe, mit kaustischer Kalilauge angerieben, Ammoniak entwickelt; von der Gegenwart des Cystin, wenn die mit kaustischem Ammoniak digerirte Probe an dieses einen Stoff abgibt, der beim Verdampfen des Ammoniaks in sechsseitigen Tafeln krystallisirt: von der Gegenwart des Cholesterin (im Gallenblasenstein des Menschen), des Gallenbraun (im Gallenblasenstein des Rindes), der Haare, der vegetabilischen Faser, überzeugt man sich bei einiger Uebung durch die innere Structur und Färbung der Concretion.

Auf die angegebene Weise kann man die Qualität des Steines bald und mit wenigen Hilfsmitteln erfahren. Kennt man überdiess den Ursprung der Concretion, so wird dadurch die Untersuchung in gewissen Beziehungen erleichtert. Man weiss, dass die Harnsäure und ihre Verbindungen nur in Nieren-, Blasen- und Gichtconcretionen vorkommen, dass die Erdphosphate in Darm- und Blasenconcretionen, dieselben und der kohlensaure Kalk sehr häufige und gewöhnliche Bestandtheile der Concretionen des Gehirns, der Nase, der Speicheldrüsen sind, das dagegen oxalsaure Kalkerde fast ausschliesslich in Blasensteinen, und Cholesterin, Gallenpigment und Gallenharz nur in Gallensteinen gefunden werden.

V. Forensische Analyse,

oder

Gerichtlich-chemische Ausmittlung der chemischen Gifte.

§ 108. Die chemische Ausmittlung der Gifte bildet einen der wichtigsten Zweige der gerichtlichen Chemie und erfordert in der Ausführung von Seiten des chemischen Inquirenten neben der grössten Gewisshaftigkeit auch die grösste Genauigkeit und Umsicht, indem das Resultat der chemischen Untersuchung, besonders in affirmativen Fällen, den wichtigsten Einfluss auf die richterliche Entscheidung ausübt. Das Untersuchungsverfahren selbst unterscheidet sich von dem im 2ten Abschnitte beschriebenen darin, dass vorzugsweise eine besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt auf die Ermittlung solcher Stoffe und Verbindungen verwandt wird, welche als directe Gifte anerkannt sind, während die übrigen nur insofern näher berücksichtigt werden, als sich im Verlaufe der Untersuchung ihre Gegenwart auf eine besonders auffallende Weise kund giebt. Zuweilen sind auch besondere Indicationen vorhanden, welche auf den einzuschlagenden Gang der Untersuchung influiren, obgleich die Gesetzgebung verbietet, in Criminalfällen darauf Rücksicht zu nehmen.