## Zur Abwehr.

Von

## E. Baumann.

(Der Redaction zugegangen am 5. December 1892.)

Im vorletzten Hefte dieser Zeitschrift') unterzog Sal-kowski eine Reihe von Arbeiten über den Nachweis von Kohlenhydraten im Harn, welche aus meinem Laboratorium hervorgegangen sind, einer kritischen Besprechung, welche damit beginnt, dass er dem Autor der jüngst publicirten Abhandlung, Herrn Treupel, den Vorwurf der Ungerechtigkeit macht. Da Herr Dr. Treupel durch Krankheit verhindert ist, sich gegen den Angriff Salkowski's zu vertheidigen, habe ich mich entschlossen, mit wenigen Worten zu zeigen, dass die von Salkowski vorgebrachte Klage der Begründung durchaus ermangelt.

Im Jahre 1856 hat Neubauer²) gefunden, dass bei der Vergährung von diabetischem Harn reichlich Essigsäure gebildet wird. In dieser Arbeit findet sich auch eine Angabe Neubauer's, dass der nicht mit Zucker versetzte normale Harn, nachdem er gefault ist, in der Regel Essigsäure enthält. Ueber letzteren Punkt spricht sich Neubauer bestimmter in der 1875 erschienenen 7. Auflage seiner Analyse des Harns aus, wo Neubauer S. 8 sagt, dass näch seinen Beobachtungen jeder alte Harn Essigsäure enthalte, welche leicht und in erheblicher Menge abgeschieden werden könne. In dem gleichen Werke (S. 124) äussert sich Neubauer bei Besprechung der Harngährung in folgender

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bd. 17, S. 229.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ueber die flüchtige Säure, die sich bei der Gährung des diabetischen Harns bildet, Ann. d. Chem. u. Pharm., 97, S. 129. Journ. pr. Chem., 68, S. 191. Chem. Centralbl., 1856, S. 288.

Weise: «Die gebildeten starken Säuren, darunter namentlich Essigsäure, welche in keinem älteren Urin fehlt, zerlegen die harnsauren Salze etc.»

Diese Angaben Neubauer's sind in die 8. Auflage seines Werkes, welches bei der ersten Bearbeitung durch Huppert wesentlich gekürzt worden war, nicht übergegangen. Dagegen führt sie Löbisch') (Analyse des Harns, 1881, 2. Aufl., S. 351) mit folgenden Worten an: «Die Essigsäure erscheint im Harn nach Neubauer, sobald derselbe seinen Gährungsprocess begonnen hat, besonders reichlich im diabetischen Harn.»

Im Jahre 1881 erschien eine Arbeit von Röhmann?) aus meinem Laboratorium über die saure Harngährung, welche wesentlich von den Beobachtungen Neubauer's ausgeht und diese im Wortlaute citirt. Röhmann zeigte, dass u. A. (im Gegensatze zu einer älteren Beobachtung von Liebig, welche von Neubauer bestätigt wurde, Ann. d. Chem., 97, S. 133) der Zusatz schon sehr kleiner Mengen von Zucker zum Harn die Säurebildung in demselben deutlich hervortreten lässt, und kommt zu dem Schlusse, dass die sogenannte saure Harngährung, wenn sie überhaupt eintritt, durch die Vergährung von Zucker, Alkohol oder ähnlichen Stoffen bedingt sei. Die Frage, um welche Säure es sich dabei haupt sächlich handle, brauchte Röhmann nicht weiter zu untersuchen, weil er keinen Grund hatte, an der Richtigkeit der Angaben von Neubauer, auf welchen seine Arbeit fusste, zu zweiseln. Dass Röhmann aber thatsächlich die Bildung der Essigsäure in erster Linie im Auge hatte, geht zur Genüge daraus hervor, dass er ausser dem Zucker den Gehalt des Harns an Alkohol für diese Säurebildung in Betracht zog. Es ist nicht wohl denkbar, dass aus dem Alkohol unter den vorliegenden Verhältnissen eine andere Säure als die Essigsäure gebildet werden könnte.

<sup>1)</sup> Wer in dem Buche von Löbisch im Register das Wort Essigsäure aufsucht und nachschlägt, findet das obige Citat. Salkowski
behauptet dagegen, dass in dem genannten Werke von Löbisch die Bildung
von Essigsäure bei der ammoniakalischen Harngährung nicht erwähnt
werde, und dass er auch sonst vergeblich nach analogen Beobachtungen
gesucht habe.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Zeitschrift, Bd. 5, S. 94—122. Zeitschrift für physiologische Chemic. XVII.

Nachdem durch zahlreiche Untersuchungen, welche dem letzten Jahrzehnt angehören, mit Sicherheit festgestellt worden ist, dass jeder normale Harn Kohlenhydrate¹) enthält, lag es nicht ferne, die Bildung der Essigsäure in jedem gefaulten Harn auf das Vorhandensein der in jedem Harn vorkommenden Kohlenhydrate zu beziehen.

Ein halbes Jahr nach der Publication von Udranszky zeigte Salkowski (diese Zeitschr., Bd. 13, S. 265), dass 1) der gefaulte Harn Essigsäure enthält und 2) dass er eine andere Quelle der Bildung von Fettsäuren bei der Harngährung ausser den Kohlenhydraten des Harns nicht gefunden habe. Da Salkowski ältere Autoren nicht citirte, konnte man schliessen, dass er die Angaben Neubauer's und die Arbeit Röhmann's, welche die Beobachtungen Neubauer's wiedergibt, nicht kenne.

Für denjenigen, welcher die oben angeführte Literatur über den vorliegenden Gegenstand kennt, steht indessen die Thatsache wohl fest, dass Salkowski nach Neubauer (1856 u. 1875) und nach Röhmann (1881) als dritter Bearbeiter der Frage der Säurebildung bei der Harngährung (1888) aufgetreten ist. Durchaus zutreffend eitirt daher Treupel, nachdem er die Arbeiten von Neubauer und von Röhmann erwähnt hat: «Salkowski hat vor wenigen Jahren die Untersuchungen dieser Beziehungen (der Bildung von Essigsäure und dem Zuckergehalt des Harnes) wieder aufgenommen und in Uebereinstimmung mit älteren Autoren gefunden, dass der gefaulte Harn grosse Mengen von Essigsäure enthält, und dass diese Säure im Wesentlichen aus den Kohlenhydraten des Harns gebildet werde.

Dieser Satz hat das Selbstgefühl Salkowski's derartig verletzt, dass er behauptet, es werde durch denselben der Anschein erweckt, dass er ältere Beobachtungen wissentich verschwiegen habe.

<sup>1)</sup> Vergl. in erster Linie v. Udránszky, diese Zeitschr., Bd. 12, S. 379 u. 380. Udránszky hat damals schon gezeigt (1888), dass der Benzoylchloridniederschlag die Schiff'sche Furfurolreaction in eclatanter Weise gibt. Diese Reaction ist seitdem als Controlversuch in meinem Laboratorium sehr oft angewendet worden. Auch Treupel hat sich dieser Reaction bedient, ohne ein Wort darüber zu verlieren. Salkowski hat esfür nöthig gehalten, diese Reaction aufs Neue festzustellen (l. c. S. 254).

Ich will hierzu zunächst bemerken, dass Treupel, wenn er einen derartigen Vorwurf gegen Salkowski hätte vorbringen wollen, ihn unzweifelhaft ganz deutlich ausgesprochen haben würde, und dass Herr Treupel es in jedem Falle verschmäht haben würde, durch versteckte Aeusserungen irgend welcher Art Salkowski's bekanntes Selbstgefühl in Versuchung zu führen.

Es ist aber durchaus ungereimt, wenn Salkowski sich darüber beschwert, dass ihm der Vorwurf gemacht werde, er habe die älteren Beobachtungen wissentlich verschwiegen. Denn Treupel sagt ja gar kein Wort davon, dass Salkowski überhaupt irgend etwas verschwiegen habe. Er konnte also ganz unmöglich den Anschein erwecken wollen, als ob Salkowski wissentlich etwas verschwiegen habe. Treupel hat sich vielmehr darauf Leschfänkt, die Literaturangaben; auf welche er sich zu beziehen hatte, in richtiger Reihenfolge anzugeben. Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass kein sachlicher Grund für die Angriffe Salkowski's gegen Treupel existirt.

Ich muss noch mit wenigen Worten die Vertheidigung Salkowskijs gegen den Vorwurf, der ihm nicht gemacht worden ist, berühren. Salkowski erklärt: 1) dass er Neubauer's Angaben nicht gekannt hätte, welche halb vergessen und nicht genau präcisirt gewesen seien'), 2) dass er Röhmann's Arbeit sehr wohl kenne, und dass ihn der Vorwurf des wissentlichen Verschweigens treffen könne, wenn die Publication Röhmann's als ein Vorläufer seiner Arbeit anzusehen sei.

Er ergeht sich in breiter Ausführung, wesshalb Röhmann's Arbeit mit seiner Publication gar nichts zu thun
habe. Ich theile die Ansicht Salkowski's nicht und glaube
über die Art der Fragestellung bei Röhmann's Arbeit besser
unterrichtet zu sein als Salkowski. Allein ich will dem letzteren
daraus keinen Vorwurf machen. Sehr entschieden aber muss
ich die Behauptung von Salkowski zurückweisen, dass die
von Röhmann beobachtete Zunahme der Acidität des Harns
nicht auf Bildung flüchtiger Fettsäuren zu beruhen brauchte,

<sup>1)</sup> Dass Salkowski in dem Eifer, diesen Punkt zu beweisen, etwas zu weit geht, ist schon oben gezeigt worden.

sondern auf Milchsäuregährung, vielleicht auch auf die Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure¹) zurückzuführen sei. Hierbei hätte Salkowski die Thatsache nicht mit Stillschweigen übergehen dürfen, dass Röhmann die Beobachtungen Neubauer's wohl bekannt waren, dass Röhmann auf diese sich ganz ausdrücklich bezieht und dass diese zu einem wesentlichen Theile den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung von Röhmann bilden. Es ist gar nicht möglich, dass Jemand die Arbeit Röhmann's auch nur oberstächlich durchsieht, ohne die durch . . . . . . hervorgehobenen Citate der Neubauer'schen Angaben (diese Zeitschr., Bd. 5, S. 96 u. 97) zu bemerken.

Salkowski behauptet, die Arbeit Röhmann's wohl zu kennen. Er selbst hat für den Fall des hier geführten Nachweises, dass Röhmann's Arbeit in nächster Beziehung zu Neubauer's und damit auch Salkowski's Beobachtungen steht, sich den Vorwurf des wissentlichen Verschweigens angedroht. Ich will hierin nicht soweit gehen als Salkowski, muss aber doch sagen, dass es die Pflicht des Kritikers gewesen wäre, die Arbeit von Röhmann durchzulesen, bevor er über die Fragestellung, den Versuchsplan und die Art der Ausführung sich so bestimmt äussert, wie Salkowski es thut.

Auf die kritischen Bemerkungen, welche Salkowski in seiner fast 3 Druckbogen langen Abhandlung gegen andere Arbeiten aus meinem Laboratorium macht, glaube ich nicht näher eingehen zu sollen. Denn sie sind theils belanglos wie die Betrachtungen über die Reinheit der Schwefelsäure<sup>2</sup>), zum

<sup>1)</sup> Dass dieses nicht der Fall ist, hat Röhmann (diese Zeitschr., Bd. 5, S. 236 (1881) gezeigt.

<sup>2)</sup> Salkowski führt an, dass ursprünglich reine Schwefelsäure in seinem Laboratorium beim Aufbewahren bald Spuren von Oxyden des Stickstoffs aufnehme, so zwar, dass sie mit α-Naphtol eine mehr oder weniger deutliche Grünfärbung gebe, und wundert sich darüber, dass Treupel, welchem beim Beginn seiner Arbeit eine völlig reine Schwefelsäure nicht zu Gebote stand, später einmal eine solche bei Ausführung eines Controlversuches, der ohne völlig reine Schwefelsäure unmöglich gewesen wäre, gehabt haben müsse, weil Treupel diesen Umstand nicht besonders hervorhebt. Man wird sich schwer überzeugen, dass derartige Hinweise, wie sie Salkowski bei dieser Gelegenheit macht, irgend eine sachliche Bedeutung haben.

Theil beruhen sie auf dem Mangel des Verständnisses des Kritikers für kleine Abänderungen bei Wiederholungen bestimmter Versuche¹) und in Hauptsachen führen sie den Kritiker selbst zu keinem bestimmten Ergebnisse, wie bei der Frage der Verwerthbarkeit der Furfurolreaction. Die wesentlichste Bedeutung der Furfurolreaction hat aber der Kritiker, wie es scheint, ganz übersehen. Der Werth dieser Reaction beruht in dem Umstande, dass sie die weitaus empfindlichste Reaction für den Zuckergehalt im Harn ist, und Spuren von Kohlenhydraten sicher anzeigt, welche auch nicht entfernt auf anderen Wegen nachgewiesen werden. Eine Reaction, welche in einem Tropfen Harn, welcher zuvor auf sein 3-4 faches Volum verdünnt worden ist, die Gegenwart von Kohlenhydraten sicher erkennen lässt, wird trotz aller Mängel, welche man ihr sonst nachsagen kann, eine gewisse Berechtigung und Bedeutung so lange besitzen, bis sie durch eine vollkommenere Methode ersetzt werden kann. Wer sich die Mühe

Hierher gehört die Beanstandung Salkowski's, dass Roos bei der Benzoylchloridreaction mehr Benzoylchlorid und mehr Natronlauge verwendete als Wedenski. Der Grund dazu ergab sich aus der Erfahrung, dass der Harn von Hunden und von Kaninchen bei dieser Reaction grosse Mengen von Benzamid lieferte: um eine Störung des Nachweises der Zuckerarten hierdurch zu vermeiden, hat Roos die Mengenverhältnisse von Natronlauge und Benzoylchlorid verändert. Roos hat es unterlassen, Gründe dafür anzuführen, weil diese Aenderung keinen Fehler der Bestimmung veranlassen konnte.

Hierher gehören auch die Bemängelungen Salkowski's, dass von Udránszky, Luther (welcher seine Arbeit nicht in meinem Laboratorium und nicht auf meine Veranlassung ausgeführt hat; ich halte seine Resultate für durchaus richtig und seine Beurtheilung der Furfurolreaction für viel zutreffender, als die Ansicht von Salkowski über dieselbe) und Treupel verschiedene Lösungsmittel (Aethylalkohol, Ghloroform und Methylalkohol) für das «Naphtol verwendet worden seien. Salkowski hat diese Versuche mit Naphtollösungen in Aethylalkohol und Methylalkohol wiederholt (1. c. S. 261) und dabei nicht bemerkt, dass die Wahl des Lösungsmittels von einem Einflusse auf den Ausfall der Reaction sei, was für den, welcher die Verhältnisse zu beurtheilen weiss, wohl selbstverständlich ist. Es ist daher befrendlich, dass Salkowski Beanstandungen macht, deren Gegenstandslosigkeit aus dem Inhalte einer folgenden Seite seiner Schrift hervorgeht.

nimmt, sich einzuüben, wird auch quantitative approximative Bestimmungen mit derselben ausführen können, worüber Belege wohl in ausreichender Zahl vorliegen, die durch die Aeusserungen Salkowski's ihre Beweiskraft nicht verloren haben. Da Salkowski sich nicht hat entschliessen können, diese Methode zu quantitativen Bestimmungen anzuwenden, an welchen er allenfalls die Richtigkeit der Resultate auf anderem Wege hätte controliren können, kann sein Urtheil über dieselbe wenig massgebend sein. Vielleicht besitzt er selbst ein so geringes Unterscheidungsvermögen für Farben, dass er sich für derartige Beobachtungen überhaupt nicht eignet. Es ist übrigens leicht und billig, bei jeder colorimetrischen Methode Mängel herauszufinden.

Schliesslich möchte ich die Vermuthung Salkowski's bestätigen, dass über die Benzoylverbindungen der Kohlenhydrate im Harn in meinem Laboratorium noch weitere Untersuchungen ausgeführt worden sind, deren Abschluss — was auch mir bedauerlich ist — aus Gründen, welche hier nicht zu erörtern sind, verzögert worden ist.