

Über die Quelle des Thiosulfates im Kaninchenharn.

Von

E. Salkowski.

(Aus der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Juni 1914.)

Nachdem ich festgestellt hatte, daß der Harn von Kaninchen bei Fütterung mit Weißkohl beträchtliche Mengen von Thiosulfat (und Spuren von Mercaptan bzw. bei dem Erhitzen mit Salzsäure Mercaptan liefernden Körpern) enthält, bei Fütterung mit Mohrrüben und einigen anderen Futtermitteln dagegen nicht,¹⁾ war es die nächste Aufgabe, die Ursache dieser Erscheinung zu ermitteln. Es waren zunächst zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: 1. es konnten mit dem Weißkohl besonders große Mengen eiweißspaltender und reduzierender Bakterien eingeführt sein, deren umfangreiche Tätigkeit dann das Vorkommen von Thiosulfat und Spuren von Mercaptan wohl erklären konnte; 2. es konnten im Weißkohl Substanzen präformiert sein, die im Organismus des Kaninchens Thiosulfat und Spuren von Mercaptan lieferten.

Die erstere Annahme war von vornherein die weniger wahrscheinliche, da sich die Anwesenheit größerer Mengen von Fäulnisbakterien doch schon in dem vorher längere Zeit aufbewahrten Weißkohl hätte verraten müssen. Außerdem war sie weit schwieriger einwandfrei zu beweisen bzw. zu widerlegen; ich wandte mich daher zunächst der zweiten Möglichkeit zu.

1200 g Weißkohl wurden erschöpfend mit Wasser bei Siedetemperatur behandelt unter wiederholtem Abpressen mit einer starken Presse, die Auszüge koliert, dann filtriert und

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 89, S. 485 (1914).

auf dem Wasserbad auf etwa 300 ccm eingedampft, in zwei gleiche Teile, a und b, je 600 g Kohl entsprechend geteilt. Der eingedampfte Auszug war von sirupöser Beschaffenheit, bräunlicher Farbe, reagierte ziemlich stark sauer und enthielt, wie eine minimale, abgenommene Probe zeigte, reichlich reduzierenden und gärungsfähigen Zucker. Mit diesem Auszug wurde zunächst ein Versuch am Kaninchen angestellt. Hierzu diente ein Tier von 2360 g Körpergewicht, dasselbe, an dem schon durch die früheren Versuche festgestellt war, daß es, wie alle bisher untersuchten Kaninchen, bei Kohlfütterung Thiosulfat ausscheidet, bei Mohrrübenfütterung dagegen nicht.

Der Vorsicht halber wurde aber nochmals durch eine zweitägige Vorfütterung mit je 600 g Mohrrüben festgestellt, daß der Harn dabei kein Thiosulfat enthält.

Am 4./2. 14 erhielt das Tier den auf ca. 30 ccm eingedampften, mit einem Gemisch von Natriumcarbonatlösung und Natronlauge genau neutralisierten Auszug a entsprechend 600 g Kohl mit der Schlundsonde in den Magen, daneben 300 g Mohrrüben, die es im Laufe des Tages vollständig verzehrte. Die Quantität der Mohrrüben wurde geringer gewählt mit Rücksicht auf die erhebliche Quantität der in dem Kohlauszug enthaltenen Nährstoffe.

Der Harn vom 3. war stark alkalisch, seine Quantität betrug einschließlich der zum Ausspülen des Schiebkastens des Käfigs angewandten verdünnten Essigsäure 250 ccm. Selbstverständlich wurde der in der Blase noch befindliche Harn durch Ausdrücken gewonnen. Nach dem Filtrieren war der sauer reagierende Harn absolut klar. Mit dem Harn wurden folgende Versuche angestellt:

1. Eine Probe mit Silbernitratlösung versetzt, ergab positive Reaktion (anfangs Gelbfärbung, die schnell in Braun überging).

2. 100 ccm wurden mit 10 ccm Salzsäure von 1,126 D destilliert: im Kühlrohr zeigte sich ein starker Anflug von Schwefel. Die erste Fraktion des Destillates — etwa 10 ccm — gab, mit Na_2CO_3 genau neutralisiert, auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Zinksulfat Rotfärbung, auf weiteren Zusatz

von Ferrocyankalium purpurrote Flocken.¹⁾ Auch die späteren Destillate gaben eine, wenn auch schwächere Reaktion.

3. In 50 ccm wurde nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Gesamtschwefelsäure bestimmt. Erhalten 0,2878 g, also 1,439 p. d. = 0,195 S.

4. N in 10 ccm 0,0294 = 0,735 p. d.

Verhältnis von Sulfat-S : N = 1 : 3,8.

Am 5. erhielt das Tier 500 g Mohrrüben ohne Zusatz, in dem Harn vom 5. = 370 ccm war Thiosulfat nicht mehr nachweisbar, vielleicht etwas mehr SO₂ im Destillat, als sonst aus dem Kaninchenharn bei dieser Fütterung.

Bisher war also festgestellt, daß die Thiosulfat-Ausscheidung bewirkende Substanz wasserlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, also beim Verdampfen nicht verloren geht. Nach den Erfahrungen, die ich bezüglich des Mercaptannachweises gemacht habe, war es aber immerhin auch möglich, daß der Kohlauszug Mercaptan in gebundener Form enthält, sodaß dasselbe erst beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten wird. Ferner könnte vielleicht auch direkt Thiosulfat im Kohlauszug enthalten sein.

Zur Untersuchung hierauf wurde der andere, 600 g Kohl entsprechende Teil des Auszuges mit 5 ccm Salzsäure²⁾ versetzt und erhitzt, die Dämpfe in Quecksilbercyanidlösung geleitet: es trat keine Mercaptidausscheidung auf, beim Weiterdestillieren bis auf weniger als 100 ccm machte sich im Kühlrohr kein Anflug von Schwefel bemerkbar.

¹⁾ Bezüglich der Anstellung der Reaktion weichen die neueren Angaben von Treadwell (Qualitative Analyse, 6. Auflage, S. 306) von den älteren in Fresenius (Qualitative Analyse, 15. Auflage, S. 236) etwas ab. T. schreibt successiven Zusatz von Nitroprussidnatrium, Zinksulfat, Ferrocyankalium vor, Fresenius dagegen eine mit Nitroprussidnatrium versetzte Zinksulfatlösung, ich habe mich nach Treadwell gerichtet. — Was die Feinheit der Reaktion betrifft, so gibt eine nicht mehr merklich sauer reagierende Lösung von NaHSO₃ in dem Verhältnis von 1 : 20000 noch eine sehr deutliche Reaktion, vorheriges schwaches Alkalisieren mit Na₂CO₃ oder Ansäuern mit Essigsäure wirkt störend.

²⁾ Ich nahm nur 5 ccm, weil ich die Lösung noch zum Tierversuch zu verwenden gedachte und eine zu große Menge NaCl hierbei störend gewesen wäre.

Der abgedampfte Kohlauszug enthält also weder Thiosulfat noch gebundenes Mercaptan.

Es war nun zu vermuten, daß der Destillationsrückstand, einem Kaninchen gegeben, eine Ausscheidung von Thiosulfat im Harn bewirken würde.

Am 11./2. erhielt dasselbe Kaninchen, das inzwischen in den Stall zurückgebracht worden war, 500 g Mohrrüben. Der Harn vom 11. = 350 ccm enthielt kein Thiosulfat, auch SO_2 war mit der angeführten Reaktion im Harn nicht nachweisbar.

1. 100 ccm gaben 0,1008 g $\text{BaSO}_4 = 0,3528 \text{ p. d.} = 0,0485 \text{ g S.}$
2. N-Gehalt 0,4851 p. d.

Verhältnis von Sulfat-S : N = 1 : 10,1.

Am 12./2. erhielt das Kaninchen den noch weiter eingedampften, genau neutralisierten Destillationsrückstand in den Magen (Vol. ca. 40 ccm). Das Tier erscheint in den ersten Stunden etwas affiziert, trinkt etwas vorgesetztes Wasser, verzehrt die ihm gegebenen 300 g Mohrrüben. Harn = 400 ccm.

1. Ag-Reaktion zweifelhaft.
2. Schwefelanflug aus 100 ccm gleichfalls zweifelhaft.

Die erste Fraktion des Destillates, ca. 10 ccm, gibt ziemlich starke Reaktion auf SO_2 .

3. 100 ccm gaben 0,363 g $\text{BaSO}_4 = 1,452 \text{ p. d.} = 0,1996 \text{ g S.}$
4. N-Gehalt 0,772 p. d.

Verhältnis von Sulfat-S : N = 1 : 3,87.

Am 13. erhielt das Kaninchen 500 g Mohrrüben, frißt davon indessen nur 365 g. Harn 350 ccm. Thiosulfat nicht nachweisbar.

1. 100 ccm gaben 0,1054 g $\text{BaSO}_4 = 0,3689 \text{ g p. d.} = 0,0507 \text{ g S.}$
2. N-Gehalt = 0,8575 g p. d.

Verhältnis von Sulfat-S : N = 1 : 16,9.

Die Schwefelsäureausscheidung hat also nach Einführung des mit Salzsäure erhitzten Kohlauszuges beträchtlich zugenommen, dagegen hat sich Thiosulfat nicht im Harn nachweisen lassen.

Nach diesem Ergebnis konnte man daran denken, daß die Thiosulfatausscheidung und die Schwefelsäureausscheidung zwei ganz voneinander unabhängige Vorgänge sind, umsomehr

als die Oxydation von Thiosulfat zu Schwefelsäure nach dem Verhalten desselben beim Menschen und Hund auch für das Kaninchen zwar sehr wahrscheinlich, aber bisher meines Wissens nicht durch direkt hierauf gerichtete Versuche erwiesen ist. Ich beschloß daher, einen Versuch hierüber bei einem mit Mohrrüben gefütterten Kaninchen anzustellen und zwar wiederum an demselben Tier, das zu den bisherigen Versuchen gedient hatte, gleichzeitig aber auch zum Vergleich dem Tier NaHSO_3 zu verabreichen.

Über die Versuchsanstellung ist wenig zu sagen. Das Kaninchen, das zu Beginn des Versuches jetzt 2500 g wog, erhielt pro Tag 600 g Mohrrüben, die es vollständig auffraß, bis auf den 17., an dem nur rund 400 g gefressen wurden. An einzelnen Tagen erhielt es NaHSO_3 mit Soda neutralisiert, an anderen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Der Harn wurde im Käfig aufgefangen, der Zinkschiebkasten sorgfältig mit einem Gemisch von Wasser und Essigsäure ausgespült, der zurückgehaltene Teil des Harns durch Ausdrücken der Blase erhalten. Stets wurde soviel Essigsäure hinzugesetzt, daß alles Calcium- resp. Magnesiumphosphat in Lösung ging, dann erst das Volumen bestimmt und eventuell durch Wasserzusatz abgerundet (auf das also wegen des nicht bestimmten Wasser- und Essigsäurezusatzes kein Wert zu legen ist), filtriert. Der filtrierte Harn wurde so absolut klar erhalten und blieb in Glasstöpselflaschen aufbewahrt wochenlang klar und ganz unverändert. Jeder Harn wurde durch Zusatz von Silbernitratlösung auf Thiosulfat geprüft, einerseits sofort, andererseits erst mehrere Tage nach Abschluß der ganzen Versuchsreihe in einem Serienversuch. Dank der vorzüglichen Haltbarkeit des Harns war dies möglich.

Bei dem Serienversuch wurden die Harnproben — 8 bis 10 ccm — in nebeneinander stehende Reagenzgläser gegossen, dann 3%ige Silbernitratlösung hinzugesetzt — etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ des Volumens — und die Farbe des Niederschlages sofort und nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde vergleichend geprüft.

Weiterhin wurden jedesmal 100 ccm mit Salzsäure destilliert, die ersten 10 ccm auf SO_2 geprüft und auf das Auftreten von Schwefelanflug im Kühlrohr geachtet. In je 100 ccm wurde

die Gesamtschwefelsäure bestimmt. Stickstoffbestimmungen erschienen nach dem Resultat der Schwefelsäurebestimmungen¹⁾ überflüssig, umsomehr als das Körpergewicht nach Abschluß des Versuches (24 Stunden nach der letzten Futterdarreichung und nach Abdrücken der Blase bestimmt) nur wenig — um 150 g — abgenommen hatte. Dabei kommt noch in Betracht, daß das Gewicht zu Beginn des Versuches unmittelbar nach der Entnahme aus dem Stall, also relativ zu hoch gefunden wurde. Die Ergebnisse des Versuches sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Bezüglich der SO_2 in den Destillaten bemerke ich, daß sie an den Tagen, an denen Sulfit oder Thiosulfat gegeben war, durch die Reaktion mit Nitroprussidnatrium, Zinksulfat und Ferrocyankalium deutlich nachweisbar war, an den Normaltagen nicht.

Datum	Ein- gegossene Substanz	Harn- menge in ccm ²⁾	BaSO_4 aus 100 ccm	BaSO_4 aus der Tages- quan- tität	Nieder- schlag mit AgNO_3	Schwefel- anflug beim Destillieren mit Salzsäure
15./4.	0	520	0,0848	0,4410	weiß	0
16.	0	530	0,0870	0,4610	„	0
17.	0,2 g NaHSO_3	Harn z. Teil verloren	—	—	„	0
18.	0,4 „ „	520	0,2528	1,3146	gelb	0
19.	0	550	0,0706	0,3883	weiß	0
20.	0	480	0,0810	0,3888	„	0
21.	0,25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 g H_2O	550	0,1406	0,7733	gelb	deutlich
22.	0,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 g H_2O	510	0,2380	1,2138	gelb, schnell orange	stark
23.	0	550	0,0994	0,5467	schwach gelb	0
24.	0	540	0,0666	0,3596	weiß	0

Betrachtet man die Tabelle, so sieht man auf den ersten Blick, daß, wie zu erwarten war, sowohl das Natriumsulfit als

¹⁾ Ich konnte dieses Resultat abwarten, da die Harne ja konserviert waren.

²⁾ Stets einschließlich Wasser und Essigsäure.

auch das Thiosulfat eine starke Vermehrung der Schwefelsäure bewirkt hat.

Bezüglich der quantitativen Verhältnisse ergibt sich für Natriumsulfit: die Schwefelsäureausscheidung betrug, ausgedrückt als BaSO_4 , am 18. 0,3146 g; am 16. ist ausgeschieden 0,461 g, das Plus beträgt also 0,8536 g. 0,4 g NaHSO_3 würden bei vollständiger Oxydation 0,896 g BaSO_4 liefern, die Oxydation ist also fast vollständig erfolgt. Möglicherweise enthält der Harn vom 18. auch noch etwas Schwefelsäure von der Zufuhr am 17. her.

Nach der Verabreichung von 0,75 g Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) ist an den beiden Tagen der Zufuhr des Salzes ausgeschieden: Schwefelsäure, ausgedrückt als BaSO_4 , 1,987 g, an den beiden vorhergehenden Tagen 0,777 g, das Plus beträgt also 1,21 g. 0,75 g Thiosulfat würde bei vollständiger Oxydation 1,410 g BaSO_4 geliefert haben, die Oxydation ist also im Organismus zum größten Teil erfolgt. Richtiger ist es wohl, die Zahl für den 23. noch als unter Einfluß des zugeführten Thiosulfats stehend hinzuzunehmen, da der Harn an diesem Tage zweifellos noch etwas Thiosulfat enthält. Darnach wurden aus dem Harn der 3 Tage erhalten: 2,534 g BaSO_4 , davon abzuziehen $3 \times 0,388 \text{ g} = 1,165 \text{ g}$, also auf das Thiosulfat zu beziehen 1,369 g.

Ich komme nun noch zu einem auffallenden Punkt der Ergebnisse. Für den am 18. nach Einführung von NaHSO_3 entleerten Harn ist in der Tabelle die Farbe des Silberniederschlags als gelb angegeben, während ein Schwefelanflug in der Kühlerröhre beim Destillieren mit Salzsäure nicht bemerkt wurde. Zwischen diesen beiden Bestimmungen besteht also ein Widerspruch. Es sei mir gestattet, auf die Reaktion der Harnproben mit Silberlösung noch mit einigen Worten einzugehen.

Die Angaben in der Tabelle beziehen sich auf die unmittelbar nach Zusatz der Silberlösung oder wenige Minuten später eintretenden Erscheinungen. Läßt man die Gläser stehen, so färben sich die Niederschläge der nicht thiosulfathaltigen Harne grau, namentlich auf der belichteten Seite (der Genauig-

keit wegen bemerke ich, daß die Niederschläge in der Kuppe des Reagenzglases, soweit dasselbe in dem Holz des Stativs steht, ihre Farbe ziemlich unverändert behalten, augenscheinlich weil dieser Teil vor dem Licht geschützt ist), die Niederschläge in den thiosulfathaltigen Harnen färben sich dagegen nicht grau, sondern die gelbe Farbe nimmt allmählich zu, oder geht bei sehr geringem Thiosulfatgehalt, wie in dem Harn vom 18. in Graugelb über.

Läßt man die Proben stehen, so findet man am nächsten Tage, auch bei Aufbewahrung im Dunkeln alle Niederschläge schwarz (nur der Niederschlag vom 22. mit dem stärksten Thiosulfatgehalt war noch bräunlich). Auch dann kann man noch gut erkennen, welche Niederschläge aus thiosulfathaltigen, welche aus thiosulfatfreien Harnen stammen. Gießt man nämlich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so gut es geht ab, setzt dann etwa das gleiche Volumen Salpetersäure an 1,2 D hinzu und erwärmt gelind bis zum beginnenden Sieden, so zeigen sich die Niederschläge aus dem thiosulfatfreien Harn fast weiß, die aus dem thiosulfathaltigen grau bis schwarz. Man braucht natürlich mit der Anwendung von Salpetersäure nicht bis zum nächsten Tage zu warten, schon nach zirka halbstündigem Stehen sind die Unterschiede bei der Behandlung mit Salpetersäure unverkennbar, ja auch nach kurzem Stehen. Es ist auch nicht gerade nötig, den überstehenden Harn abzugießen.

Bei Versuchen, die mit den Harnen der Vorperiode unter Zusatz von Natriumthiosulfat über die Feinheit der Reaktion mit Silbernitrat bei nachträglicher Anwendung von Salpetersäure angestellt wurden, zeigte sich, daß in 8–10 ccm einer Lösung von 1 g Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) auf 20000 Harn, entsprechend fast $\frac{1}{40000}\text{-H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die Thioschwefelsäure durch die beschriebene Art der Reaktionsanstellung noch gut erkennbar ist, während ein Schwefelanflug im Kühlrohr bei der Destillation von 100 ccm einer solchen Harnlösung mit 10 ccm Salzsäure nicht mehr erkennbar ist. Schon in meiner ersten Mitteilung habe ich die Ansicht geäußert, daß die Silberreaktion allein eigentlich zum Nachweis des Thiosulfats schon ausreicht. Die weitere Beschäfti-

gung mit diesem Gegenstande hat mich in dieser Ansicht noch bestärkt, und die Differenz hinsichtlich der Anwesenheit von Thiosulfat in dem Befunde vom 18. erklärt sich einfach durch die größere Feinheit der Silberreaktion gegenüber dem Destillationsverfahren, vorausgesetzt, daß man die Erscheinungen nach dem Zusatz von Silbernitrat sorgfältig beobachtet und nachträglich Salpetersäure anwendet. Ich zweifle nach alledem nicht daran, daß auch der nach dem Eingeben von Natriumsulfit entleerte Harn Spuren von Thiosulfat enthielt.

Ich komme nun noch einmal auf die Tatsache zurück, daß bei Fütterung mit Weißkohl außerordentlich viel mehr Schwefelsäure in Form von Sulfaten im Harn vorhanden ist, wie bei Fütterung mit Mohrrüben, wie auch aus der Seite 505 in Band 89 dieser Zeitschrift abgedruckten Tabelle hervorgeht. Vielfach werden die Kohlarten als schwefelreiche Gemüse bezeichnet, man denkt dabei aber wohl immer mehr an einen hohen Gehalt von schwefelhaltigen organischen Körpern. Unerwarteterweise hat sich nun aber gezeigt, daß der Kohl sich gegenüber den Mohrrüben auch durch einen weit höheren Gehalt an durch Wasser ausziehbaren schwefelsauren Salzen auszeichnet.

200 g Kohl wurden mit mehr als 2 l destilliertem Wasser gründlich ausgekocht, koliert und abgepreßt, dann filtriert. Die Auszüge wurden auf 100 ccm eingedampft und nochmals durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert. In 80 ccm wurde nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Schwefelsäure bestimmt. Es wurde erhalten

0,3462 BaSO₄, also für die angewendeten 200 g Kohl 0,4325 g.

Für die Frage der Abstammung des Thiosulfats bei Kohlfütterung schien es mir von Interesse, auch die Quantität des organisch gebundenen Schwefels in Kohl und Mohrrüben festzustellen. Bei den großen Quantitäten Zucker im Filtrat war zu befürchten, daß die Verbrennung des eingedampften Filtrats mit Salpetermischung explosionsartig verlaufen würde. Um dies zu verhüten, schien es mir zweckmäßig, wenigstens einen Teil des Zuckers vorher zu zerstören. Zu dem Zweck wurden die gesamten Filtrate von BaSO₄, Waschwasser und der Wasch-

alkohol im Kolben so lange gekocht, bis kein Alkohol mehr vorhanden, dann ca. 15 ccm Salpetersäure von 1,2 D hinzugesetzt und weiter eingekocht. Die Flüssigkeit färbte sich dabei allmählich citronengelb und trübte sich unter Ausscheidung von BaSO_4 . Die auf etwa 70—80 ccm eingekochte Flüssigkeit wurde nun in ein Becherglas übertragen, mehrmals nachgespült, am nächsten Tage das BaSO_4 abfiltriert usw. Erhalten: 0,0988 g, also für die angewendeten 200 g Kohl $0,0988 \times \frac{5}{4} = 0,1235$.

Filtrat und Waschwasser wurden bis 100 ccm eingedampft resp. darauf aufgefüllt, 50 ccm mit Na_2CO_3 neutralisiert, eingedampft, mit Salpetermischung geschmolzen usw. BaSO_4 erhalten $0,1252 \text{ g} \times \frac{5}{2} = 0,313 \text{ g}$.

Aus 200 g Kohl wurden somit erhalten BaSO_4 :

a) aus Sulfaten	0,4325 g	} 0,4365 g
b) durch Kochen mit Salpetersäure ¹⁾ .	0,1235 »	
c) durch Schmelzen mit Salpeter . .	0,3130 »	
	<u>0,8690 g</u>	

Die Quantität des organisch gebundenen Schwefels ist demnach ein wenig höher, wie die des anorganischen, als Sulfat vorhandenen.

Ebenso wurden nun 200 g Mohrrüben behandelt. Die Filtration erfolgte sehr zögernd. Zur Untersuchung kamen 75 ccm des Filtrats. Diese ergaben direkt 0,1426 g BaSO_4 , durch Kochen mit Salpetersäure 0,0165 g, in der Hälfte des Filtrats von diesem Niederschlag durch Schmelzen mit Salpeter 0,0236 g.

Es wurden also aus 200 g Mohrrüben erhalten:

a) aus Sulfaten	0,1901 g	} 0,0849 g
b) durch Kochen mit Salpetersäure .	0,0220 »	
c) durch Schmelzen mit Salpeter . .	0,0629 »	
	<u>0,2750 g²⁾</u>	

Der Vergleich der beiden Futtermittel ergibt demnach folgendes:

¹⁾ bzw. Salpetersalzsäure, da die Flüssigkeit ja viel Chloride enthielt.

²⁾ Sämtliche Bestimmungen habe ich mit absolut schwefelsäurefreien Chemikalien von Kahlbaum ausgeführt, es wurde dreimal mit je 100 ccm Salzsäure abgedampft. In dem Abdampfungsrückstand von 300 ccm Salzsäure war keine Schwefelsäure nachweisbar.

1. Der Gesamtschwefelgehalt ist im Kohlauszug mehr als 3mal so hoch wie im Mohrrübenauszug.

2. Die Sulfate betragen beim Kohl mehr als das Doppelte gegenüber den Mohrrüben.

3. Der organisch gebundene Schwefel ist beim Kohl mehr als 5mal so hoch wie bei den Mohrrüben; der Unterschied nach dieser Richtung ist also der auffallendste.

Inwieweit spiegeln sich nun diese Unterschiede im Harn der mit Kohl und Mohrrüben gefütterten Kaninchen wieder? Zum Vergleich beziehe ich mich auf einen Versuch, der schon einmal in Bd. 89, S. 505 berichtet ist. Ich bemerke noch, daß das Kaninchen von 2300 g Körpergewicht pro Tag 600 g Weißkohl resp. Mohrrüben erhielt. Der Harn wurde im Käfig gesammelt, die Perioden durch Abdrücken des noch in der Blase befindlichen Harns abgegrenzt. Die angegebene Harnmenge schließt die zum Ausspülen des Spülkastens angewendete verdünnte Essigsäure und das Wasser mit ein.¹⁾ Der Harn war stets alkalisch, die Reaktion nach dem Sammeln des Harns sauer. Das Datum bezieht sich auf den vorhergehenden Tag. Zur Erleichterung des Vergleiches sei hier die Tabelle nochmals mitgeteilt.

Datum	Harn- menge in ccm	BaSO ₄ aus			Bemerkungen
		a Gesamt- schwefel	b aus den Sulfaten	c aus Nichtsulfaten	
8	555	2,421	1,347	1,074	Mittel 1,137 Am 7., 8., 9., 10., 11. Fütterung mit Weißkohl.
9	515	2,482	1,453	1,039	
11	510	3,164	1,864	1,300	
14	505	0,669	0,421	0,248	Mittel 0,225 Am 13., 14., 15., 16. Fütterung mit Mohrrüben.
15	500	0,622	0,404	0,218	
16	570	0,538	0,328	0,210	

Hieraus ergibt sich folgende abgeleitete Tabelle für das Baryumsulfat aus den verschiedenen Formen des Schwefels

¹⁾ An der angeführten Stelle steht infolge eines Druckfehlers «aus» statt «ein».

in 600 g Futter einerseits und die unter dem Einfluß dieses Futters entleerte 24 stündige Harnmenge andererseits. Die Zahlen für den Harn sind die Mittelwerte der vorigen Tabelle.

	Weißkohl	Harn bei Weißkohl	Mohrrüben	Harn bei Mohrrüben
Aus Gesamtschwefel	2,607	2,692	0,825	0,609
• Sulfaten	1,2975	1,555	0,5703	0,384
• Nichtsulfaten	1,3095	1,137 ¹⁾	0,2547	0,225

Für die Fütterung mit Weißkohl ergibt sich demnach eine recht genaue Übereinstimmung der Schwefelverteilung im Futter und im Harn, für die Mohrrüben ein nicht unerhebliches Defizit an Schwefel überhaupt, das sich wohl durch mangelhafte Ausnutzung des Futters erklärt. Diese zeigt sich auch in der Beschaffenheit des Kotes, der bei der Weißkohlfütterung hart und trocken ist, bei Mohrrübenfütterung von weicher Konsistenz.²⁾ Die beste Übereinstimmung zwischen Futter und Harn zeigt in beiden Fällen das Baryumsulfat aus dem Nichtsulfatschwefel. Dementsprechend ist in dem Harn bei Kohlfütterung ca. 5 mal soviel Nichtsulfatschwefel vorhanden, wie in dem Harn nach Mohrrübenfütterung, ebenso wie im Kohl 5 mal soviel organisch gebundener Schwefel vorhanden ist, wie in den Mohrrüben.

Auffallend ist, wie wenig von dem organisch gebundenen Schwefel des Futters im Organismus zu Schwefelsäure oxydiert wird; vermutlich trifft diese Oxydation nur den Schwefel der Eiweißkörper im weitesten Sinne.

Wenn es nun auch kaum zweifelhaft sein kann, daß die Quelle des Thiosulfatgehaltes des Harns in den schwefelhaltigen organischen Verbindungen des Kohls zu suchen ist, so schien es mir bei dem hohen Gehalt des Kohls an schwefelsauren Salzen doch wünschenswert, zu untersuchen, ob nicht auch schwefelsaure Salze, in größeren Mengen einverleibt, im Darmkanal des Kaninchens zu einem gewissen Bruchteil in Thiosulfat übergehen können.

¹⁾ Zum großen Teil aus Thiosulfat.

²⁾ Vielleicht ist auch der Sulfatgehalt der Mohrrüben etwas wechselnd.

Diese Idee liegt nicht so fern, wie es anfänglich scheint. Durch meine alten Versuche über das Verhalten des Taurins im Organismus ist festgestellt, daß die SO_3H -Gruppe des Taurins im Darmkanal des Kaninchens zum Teil zu Thiosulfat, das im Harn erscheint, reduziert wird. Daß diese Reduktion im Darmkanal durch die in ihm stattfindenden Fäulnisvorgänge des Eiweißes — vielleicht auch Bittersäuregärung der Kohlenhydrate — erfolgt, kann nicht zweifelhaft sein, da bei subcutaner Einverleibung des Taurins Thiosulfatbildung nicht eintritt. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß sie beim Hund auch bei innerlicher Verabreichung des Taurins ausbleibt.

Zu den Versuchen mit Natriumsulfat diente ein Kaninchen von 2550 g Körpergewicht. Das Futter bestand an allen Tagen aus 600 g Mohrrüben, die stets vollständig aufgefressen wurden. Am 18. und 19. bekam das Tier nur Mohrrüben, am 20. außerdem 15 ccm Normalschwefelsäure mit Na_2CO_3 neutralisiert, am 21. und 22. je 20 ccm, gleichfalls neutralisiert. Da mir der Kohlauszug reicher an Zucker zu sein schien, wie der Mohrrübenauszug, so wurden an Natriumsulfattagen noch 10 g Traubenzucker gegeben.

Der Harn wurde in der üblichen Weise gesammelt, mit Essigsäure angesäuert, gemessen, dann in Glasstöpselflaschen filtriert und in diesen aufbewahrt. Seine Quantität betrug am 18. 480 ccm; am 19. 620 ccm; am 20. 480 ccm; am 21. 580 ccm; am 22. 550 ccm.

Die Konservierung des Harns durch die Essigsäure ermöglichte es, wiederholt Serienversuche über das Verhalten der Harne zu Silbernitratlösung anzustellen. Hierbei zeigte sich nun eine wesentliche Differenz in dem Verhalten des Harns am 18. und 19. im Gegensatz zu dem am 20., mehr aber noch zu dem am 21. und 22. Die letzteren Harne verhielten sich so, wie ich es oben für einen sehr geringen Gehalt an Thiosulfat beschrieben habe, also deutliche Gelbfärbung beim Stehenlassen, schwärzliche resp. Graufärbung des Chlorsilbers nach der Einwirkung der Salpetersäure, während das Chlorsilber in dem Harn am 18. und 19. weiß oder fast ganz weiß erschien.

Dasselbe ergab auch das Verhalten zu wenig Quecksilberchlorid beim Erhitzen.¹⁾

Es ist also — sehr vorsichtig ausgedrückt — zweifellos, daß die betreffenden Harnen eine Substanz enthalten, die beim Stehen mit Silbernitratlösung Schwefelsilber bildet. Daß diese Substanz Thiosulfat ist, kann man wohl als im höchsten Grad wahrscheinlich bezeichnen. Allerdings konnte beim Destillieren des Harns vom 22. unter Salzsäurezusatz kein Schwefelanflug im Kühlrohr erhalten werden, die Silberreaktion ist eben empfindlicher als das Destillationsverfahren.

Es schien mir noch von Interesse, den Gehalt des Harns vom 22. an Sulfaten und an Neutralschwefel (im Filtrat von der Schwefelsäurebestimmung, also ohne etwaiges Thiosulfat) zu bestimmen. Aus 100 ccm wurden erhalten 0,4934 BaSO₄ = 2,7137 p. d. und nach dem Schmelzen mit Salpeter 0,0492 = 0,2706 p. d. Die Quantität des aus dem organisch gebundenen Schwefel stammenden BaSO₄ ist nur wenig höher, wie bei der Fütterung mit Mohrrüben allein, irgendwelche Schlußfolgerung läßt die Differenz nicht zu.

Der in diesem Versuch erhaltene Befund bezüglich der Silberreaktion steht in einem gewissen Widerspruch damit, daß bei dem Harn, der bei Mohrrübenfütterung unter Zusatz des mit Salzsäure erhitzten, dann neutralisierten Kohlauszuges entleert wurde, die Silberreaktion als zweifelhaft angegeben ist. Das rührt vielleicht daher, daß ich damals die Erweiterung der Reaktion durch Anwendung von Salpetersäure noch nicht kannte: es ist möglich, daß Spuren von Thiosulfat auch bei diesem Versuch vorhanden gewesen sind.

Was den Vorgang der Thiosulfatbildung betrifft, so ist es denkbar, daß das Sulfat zuerst zu Sulfid reduziert, dieses dann im Tierkörper zu Thiosulfat oxydiert wird. Auf die Möglichkeit der Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden durch Fäulnisbakterien habe ich wiederholt hingewiesen.

Wenn nun nach dem Ausfall des Versuches mit Natriumsulfat eine geringe Reduktion des reichlich zugeführten Sulfates zu Thiosulfat auch wahrscheinlich ist, so erfolgt diese doch

¹⁾ Vgl. meine Mitteilung in Bd. 89, S. 488 dieser Zeitschrift.

in so geringem Umfange, daß als Quelle des Thiosulfats bei Kohlfütterung doch die organischen schwefelhaltigen Verbindungen des Kohls in Anspruch zu nehmen sind. Welche schwefelhaltigen Substanzen speziell in Frage kommen, soll weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Die Substanz, welche bei Kohlfütterung Thiosulfatausscheidung im Harn bewirkt (bezw. die Substanzen), geht in den wässerigen Auszug des Kohls über und ist nicht flüchtiger Natur; sie ist nicht Thiosulfat, wird aber durch Erhitzen mit Salzsäure anscheinend zerstört.

2. Mohrrüben und Weißkohl unterscheiden sich außerordentlich voneinander bezüglich ihres Gehaltes an Sulfaten und organisch gebundenem Schwefel. Diese Differenzen spiegeln sich bei Verfütterung im Harn wieder. Ebenso wie der Kohlauszug 5 mal mehr organisch gebundenen Schwefel enthält, wie der Mohrrübenauszug, enthält auch der Harn bei Kohlfütterung 5 mal mehr Nichtsulfatschwefel, als der Harn bei Mohrrübenfütterung.

3. Eingegebenes Thiosulfat wird auch im Organismus des Kaninchens größtenteils oxydiert, ein kleiner Teil unverändert ausgeschieden.

4. Auch Natriumsulfit wird größtenteils oxydiert, bildet jedoch auch eine kleine Menge Thiosulfat, augenscheinlich durch Reduktion im Darmkanal.

5. Nach dem Eingeben großer Mengen von Natriumsulfat zeigt der Harn Reaktionen, die auf die Gegenwart von Spuren von Thiosulfat hindeuten.

6. Die Silberreaktion mit nachfolgender Anwendung von Salpetersäure ermöglicht es, Thiosulfat im Harn noch in einer Verdünnung von 1 : 20000 (bezogen auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) zu erkennen.
