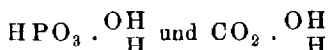


zeige ich an der folgenden oben citirten Stelle, dass die Ortho-Phosphorsäure als zweibasische Säure nicht mit der Classe der stärkeren Wasserstoffsäuren oder derjenigen der Schwefelsäure und Oxalsäure verglichen werden kann, sondern mit derjenigen, welche die Kohlensäure, Borsäure u. s. w. enthalten, was ich deutlich durch die beiden Formeln



ausgedrückt habe. In der Orthophosphorsäure und der Arsensäure haben die drei Wasserstoffatome einen verschiedenen Werth; das eine ist näher an das Radikal der Säure geknüpft, die beiden anderen aber in der Art, wie bei der Kohlensäure u. s. w. gebunden. Es ist dieses ganz dasselbe Resultat, zu welchem die HH. Berthelot und Louguinin gelangten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1876.

45. R. Maly: Ueber die Aenderung der Reaction (in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Secretion von saurem Harn aus alkalischem Blute.

(Im Wesentlichen nach Versuchen von Hrn. Franz Posch.)

(Eingegangen am 1. Februar.)

Es war 1874 in Innsbruck die Aufgabe gestellt worden: es sollen endosmotische Versuche am Dialysator in dem Sinne gemacht werden, zu sehen, ob sich Salzlösungen finden lassen, die als Diffusat eine Flüssigkeit geben, in der das Verhältniss des Metalles zum Säurerest ein geändertes ist, worin also die Reaction eine andere geworden ist.

Solche Versuche an und für sich interessant, sollten namentlich eine gewisse experimentelle Grundlage für biologische Erscheinungen liefern, so z. B. für den bisher ganz unaufgeklärten Modus der Diffusion oder Abfiltration des Harns aus dem Blute. Die Carl Ludwig'sche Theorie der Harnsecretion erklärt in befriedigendster Weise die Harnabscheidung, indem sie annimmt, dass der Blutdruck, welcher auf der inneren Fläche der Gefässe des Glomerulus der Niere ruht, das gesammte Blutserum minus Eiweissstoffe und Fette durch die feinen Gefässwandungen in die Harncanälchen treibt, und dass zwischen dem Inhalt dieser Harncanälchen und dem Blut in den umspinnenden Capillaren ein weiterer Austausch von den krystalloiden Plasmabestandtheilen stattfindet, der die ursprünglich durchgepresste Flüssigkeit zum Harn mache.

Diese längst fast allgemein angenommene C. Ludwig'sche Vorstellung, dass die Harnabsonderung ein Diffusionsprocess sei, wird

durch viele Erfahrungen gestützt, die hier nicht weiter aufzuzählen sind. Aber ein Umstand fand bislang dadurch keine Erklärung, nämlich der, dass die Krystalloide des Blutplasmas alkalisch sind, während der bei Menschen und Fleischfressern abgeschiedene Harn sauer (wenigstens zumeist) reagirt. Soll nicht in die Niere ein durch nichts begründeter Säurebildungsprocess verlegt werden, so bleibt nur die weitere Vorstellung, dass bei der Diffusion in der Niere eine Auswahl von Substanzen in der Art stattfindet, dass saure mehr und vorwiegend hindurchgehen, was bei der Erfahrung, dass saure und alkalische sich zu neutralen verbinden, also darauf hinaus käme, dass die Membrandiffusion chemische Bindungen zu lösen vermöchte.

Solche Erwägung hat den Wunsch nach einschlägigen Versuchen am Dialysator wachgerufen. Ein einziger hierher gehöriger Versuch ist mir bisher bekannt geworden. Voit¹⁾ liess stark alkalisches Eiereiweiss, dem etwas verdünnte Phosphorsäure, aber nicht so viel, um die alkalische Reaction aufzuheben, zugesetzt war, durch Pergamentpapier oder Blase gegen Wasser osmiren, war jedoch nicht im Stande, in dem zuerst übergegangenen freie Säure nachzuweisen.

Das Ideal eines solchen Vorganges wäre es, dass irgend ein neutrales Salz durch die diffundirende Membran geradezu in Säure und Base zerlegt würde, so dass wir auf der einen Seite saure, auf der anderen alkalische Reaction fänden. Es ist wohl von vorne herein eine so eclatante Membranwirkung nicht zu erwarten. Wir haben daher auf Lösungsgemische gedacht, deren Bestandtheile einerseits Normalbestandtheile des Organismus sind, und die andererseits in einem gewissen leicht veränderbarem chemischen Gleichgewichte sich befinden. Solche Lösungsgemische hat Hr. Donath²⁾ in meinem Laboratorium vor einiger Zeit untersucht.

Löst man z. B. gleiche Moleküle Na_2HPO_4 und Hippursäure in warmen Wasser, so hat man eine Lösung, welche aus saurem Phosphat NaH_2PO_4 und Natriumhippurat besteht. Wird eine solche Lösung, in der freie Hippursäure schon wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht enthalten sein kann, mit Aether geschüttelt, oder zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, so geht gleichwohl freie Hippursäure in Lösung und das alkalische Dinatriumphosphat bleibt zurück. Man könnte nun wohl glauben, dass, sowie die Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln das labile Gleichgewicht von derlei Mischungen ändert, dies auch die Membranwirkung zu thun vermöchte.

Es ist ferner zu erwarten, und in der kleinen Donath'schen Arbeit sind auch Belege dafür, dass andere organische Säuren sich

¹⁾ Jahresbericht f. Thierchemie 1, 265.

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 69, III. Abth.

dem Dinatriumphosphat gegenüber ähnlich verhalten. Da es ohne Bedenken ist, dass im normalen Blute alkalisches Natriumphosphat vorkommt, und da in Folge der Oxydationsprocesse im Blute, resp. den Geweben Säuren — Hippursäure, Harnsäure, Milchsäure, Phosphorsäure — gebildet werden, so ist dort Gelegenheit zur Einwirkung dieser Säuren auf das alkalische Dinatriumphosphat geboten, und zu Lösungsgemischen complicirtester Art. Es ist nun für unsere Betrachtungen im Wesentlichen gleichgültig, welcher Art die Säure ist, die dem Dinatriumphosphat ein Atom Natrium entzieht; es wird immer der Effect eintreten, dass neben Dinatriumphosphat Mononatriumphosphat (von jenem labilen Gleichgewichtszustande) vorhanden ist, wie in den vorher angegebenen Gemischen. In jedem Zeittheilchen muss sich eine kleine Proportion von saurem Phosphat vorfinden, da in jedem Zeittheilchen der Organismus gewisse Mengen Sauerstoff verbraucht und durch Oxydation Säuren producirt.

Dies erwägend, können wir unseren Versuchen behufs der Diffusion ein chemisch noch einfacheres Lösungsgemisch zu Grunde legen, als das aus Hippursäure und Dinatriumphosphat bestehende, und dieses Gemisch wird sein: Dinatrium- und Mononatriumphosphat.

Damit sind verhältnissmässig einfache, der directen Prüfung leicht zugängliche Bedingungen geschaffen worden, und was das wichtigste in diesem Gemenge für unsere Frage ist, ist folgendes. Wir haben darin 2 Substanzen, von denen die eine kräftig alkalisch reagirt (das gewöhnliche oder Dinatriumphosphat), während die andere (das Mononatriumphosphat) ebenso stark sauer reagirt, während sich doch die Alkalität der einen Substanz mit der Acidität der anderen nicht abzusättigen oder auszugleichen vermag. Bekanntlich haben solche Gemische schon lange der Räthsel genug geboten, und erst in neuester Zeit war die eigenthümliche sogenannte amphotere Reaction derselben Gegenstand der Beachtung (Soxhlet, Jahresber. d. Thierchemie 2, 109).

Denken wir uns ein solches Lösungsgemenge der beiden Phosphate in einen Dialysator gebracht, so ist schon von vorne herein zu erwarten, dass die Aussenflüssigkeit nach einiger Zeit eine Reaction (auf Lakmus) zeigen wird, die nicht genau mit der der Innenflüssigkeit übereinstimmt, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die beiden Phosphate genau die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit darbieten werden. Man hat vielmehr ein Diffusat zu erwarten, in dem das Verhältniss von Metalloxyd zum Säurerest ($\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$) ein anderes sein wird als in der Zelle. Bewirkt nun die Membran eine (theilweise) Scheidung des Gemenges in saures Phosphat einerseits und alkalisches Phosphat andererseits, so wird man bei der chemischen Nichtverbindbarkeit der beiden Phosphate dies zwar einem physikalischen Processe zuzuschreiben haben, aber derselbe wird scheinbar das Ansehen einer

chemischen Trennung gewinnen, vergleichbar der Electrolyse eines Salzes in Säure und Base.

Man sieht wohl, wie diese Erörterungen geeignet sind, der erwähnten C. Ludwig'schen Secretionstheorie einen wichtigen neuen Stützpunkt zu geben, denn in der bisher ausgesprochenen Form war die Reactionsänderung des Diffusates ein Stein des Anstosses. In Kühne's phys. Chemie liest man: „Hypothesen über Harnsecretion haben wesentlich auch den chemischen Thatsachen Rechnung zu tragen, eine Aufgabe, welche die Ludwig'sche Hypothese ebenso wenig, wie die ihr entgegen gehaltenen erfüllen. Als ein unüberwindliches chemisches Hinderniss aller dieser Hypothesen ist besonders die saure Reaction des Harns anzuführen, ein Factum, das mit zwingender Nothwendigkeit besondere chemische Processe in den Zellen der Harncanälchen erfordert etc.“

Die nachfolgenden Versuche, die zu einem gewissen Abschluss gediehen sind, zeigen, dass es völlig unnöthig ist, in die Niere eine Säurebildung zu verlegen. Hr. Posch hat dieselben mit viel Fleiss und Ausdauer angestellt, und die entwickelten Voraussetzungen völlig dadurch bestätigen können. Hier ein Auszug seiner zahlreichen Bestimmungen.

Schon die qualitative Prüfung gab häufig Aenderung der Reaction zu erkennen. Wurde Dinatriumphosphat mit so wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Reaction möglichst neutral war, und die Flüssigkeit auf kleine Pergamentdialysatoren gebracht, so war gelegentlich schon nach 10 Minuten die Aussenflüssigkeit lakmusröthend; auch Amnion- und Corionhaut vom Menschen verhielt sich ähnlich.

Die meisten Versuche wurden aber quantitativ angestellt. Leider lässt sich dabei die acidimetrische Titrirung nicht benutzen, denn wie bemerkt, zeigen Phosphatlösungen doppelsinnige Reactionen auf Lakmus, so dass ein genaues Titiren auf Hindernisse stösst.

Deshalb wurde die Gewichtsanalyse mit der Phosphorsäuretitrirung combinirt. Die Lösungen waren reine Gemenge von Mono- und Dinatriumphosphat. Es hat sich deshalb gehandelt, das Verhältniss von P_2O_5 zu Na_2O zu bestimmen.

Jedesmal wurden von der zu analysirenden Lösung (ursprüngliche Flüssigkeit, Innen- und Aussenflüssigkeit des Dialysators) gleiche Volume abgemessen, in der einen Probe die Phosphorsäure mit Uranlösung titirt, die zweite Probe aber im Platintiegel eingedampft und der Rückstand geschmolzen. Dabei blieb ein Gemenge von (wasserfreiem) metaphosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natrium; zog man von diesem Gewichte die in der ersten Probe gefundene P_2O_5 Menge ab, so erhielt man die Menge von Na_2O . Das Verhältniss wird bei den Versuchen in Procenten des Schmelzrückstandes ausgedrückt. Als Dialysatoren dienten mit Pergamentpapier überspannte Kautschukringe, falls nichts anderes bemerkt ist.

I. Dauer 1 Stunde.

	Ursprüngl. Flüssigkeit.	Aussenflüssigkeit.	Innenflüssigkeit.
P_2O_5	60.09 pCt.	65.43 pCt.	60.0 pCt.
Na_2O	39.91 pCt.	34.57 pCt.	40.0 pCt.

II. Membran: Amnion. a) einstündiger, b) zweistündiger Versuch.

Ursprüngl. Flüssigkeit.	Aussenflüssigkeit.		Innenflüssigkeit.	
	a.	b.	a.	b.
P_2O_5	60.09 pCt.	64.52	59.84	60.01 pCt.
Na_2O	39.91 -	35.48	40.16	39.99

Da sich hier, sowie bei anderen ähnlichen Versuchen gezeigt hat, dass zwar wirklich das saure Phosphat reichlicher durchdiffundirt als das alkalische, so dass die durchgegangene Substanz sich um 4.5 bis 5.4 pCt. P_2O_5 angereichert hat, dass aber durch längere Versuchsdauer sich nicht ein noch günstigeres Resultat erzwingen liess, so wurde bei einer nächsten Reihe so verfahren, dass nach einstündiger Dauer der Diffusion die Innenflüssigkeit des Dialysators herausgenommen, auf einen neuen Dialysator gebracht, von diesem wieder nach einer Stunde die Innenflüssigkeit auf einen dritten Dialysator gebracht wurde und so weiter. Mit den Aussenflüssigkeiten liess sich dies nicht gut anstellen, da sie zu verdünnt waren.

III. Membran: Pergamentpapier.

Ursprüngl. Flüssigkeit

 P_2O_5 58.94 pCt. Na_2O 41.06

		aussen	innen		
		P_2O_5 59.47	P_2O_5 56.25 pCt.		
		Na_2O 40.53	Na_2O 43.74 -		
		aussen	innen		
		P_2O_5 61.44	P_2O_5 53.56 pCt.		
		Na_2O 38.56	Na_3O 46.44 -		
		aussen	innen		
		P_2O_5 64.52	P_2O_5 53.09 pCt.		
		Na_2O 35.48	Na_2O 46.91 -		
		aussen	innen		
		P_2O_5 63.58	P_2O_5 54.0 pC		
		Na_2O 36.42	Na_2O 46.0		

Dieser Versuch giebt ein eclatantes Resultat, d. h. es ist aus dem Gemische das saure Phosphat völlig vom basischen abgetrennt worden. Um dies leicht ersichtlich zu machen, setzen wir hieher den Procentgehalt der geglühten Rückstände des Dinatriumphosphats allein und des Mononatriumphosphats allein.

Das Erstere giebt $2\text{Na}_2\text{O}$ P_2O_5 welches enthält:	Letzteres giebt Na_2O P_2O_6 welches enthält:
46.61 pCt. Na_2O	30.39 pCt. Na_2O
53.39 - P_2O_5	69.63 - P_2O_5 .

Man bemerkt nun, dass die ursprüngliche Lösung mit 41.06 pCt. Na_2O ihren Natrongehalt in der Innenflüssigkeit durch P_2O_5 Verlust so angereichert hat, dass er schon nach der zweiten Dialysirung auf 46.4, d. h. den höchst möglichen gestiegen ist; nun hatte die Innenflüssigkeit bereits die Zusammensetzung von Dinatriumphosphat. Dass bei der nächsten dritten Dialysirung der Na-Gehalt noch um ein paar zehntel Procente steigt, ist wohl ein Versuchsfehler, der bei der vierten Dialysirung auch nicht mehr wieder vorkommt.

IV. Es sollte nun ähnliches auch an einem Gemenge von Hippursäure und Natriumhippurat constatirt werden. 5.42 Grm. Hippursäure wurden in Natronsalz verwandelt, und dann noch so viel Hippursäure darin gelöst, als sich löste, wozu circa 2 Grm. nöthig waren. Auch hier wurde bei der Analyse kein acidimetrisches Verfahren eingeschlagen, sondern ein beliebiges Flüssigkeitsvolum wurde eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet, und dann durch Abrauchen mit ein paar Tropfen Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt. Die Aussenflüssigkeiten waren zur Analyse zu verdünnt; die Innenflüssigkeiten nahmen ziemlich entsprechend der Diffusionszeit an Natron zu, und zwar von 13.23 pCt. Na_2O (des Lösungsrückstandes) in der ursprünglichen Flüssigkeit auf 17.2 pCt. Na_2O nach 6 Stunden. Dieser Natriumgehalt wäre sogar schon etwas höher als der des Natriumhippurates, und es soll dieser Versuch deshalb noch wiederholt werden.

Die bisherigen Versuche sind ohne erhöhten Druck ausgeführt. Um in dieser Beziehung den Vorgang dem in der Niere ähnlicher zu machen, wurden als Dialysatoren die oberen abgesprengten Theile von Glasflaschen verwendet, die unten mit Pergamentpapier überbunden waren, und in deren Hals mittelst Kork lange Trichterröhren eingefügt waren. Der Druck betrug circa 24 Zoll der Flüssigkeitssäule. Z. B.

V.	Ursprüngl. Flüssigkeit	Nach einer Stunde	
		Innen	Aussen
	P_2O_5 61.11	65.46	60.82
	Na_2O 38.89	34.54	39.18.

Dieser eine Versuch statt einem Dutzend vorliegender. Es ist regelmässig die Aussenflüssigkeit säurereicher geworden. Wenn man aber nicht nach 1 Stunde den Versuch unterbrochen, sondern auf 3, 4, 7 etc. Stunden ausgedehnt hat, so ist es häufig vorgekommen, dass dann der Säuregehalt der Aussenflüssigkeit wieder ab-, der der Innenflüssigkeit zunahm. Bei der Häufigkeit dieses Vorkommens konnte von einem Zufall nicht die Rede sein. Ob die Ursache davon eine durch die längere Dauer des Versuches bewirkte Aenderung des Pergamentpapiers war, bleibt unentschieden. Uebrigens war diese Erscheinung für das, was hier erforscht werden sollte, ganz nebensächlich.

Eine Reihe weiterer Experimente mit denselben Phosphatgemischen wurde dann so variirt, dass der Dialysator in fließendes Wasser gestellt wurde. Hierbei konnten natürlich nur die Innenflüssigkeiten untersucht werden. Z. B.

VI.	Ursprüngl. Flüssigk.	1 stünd. Versuch	2 stünd. Versuch	3 stünd. Versuch	8 stünd. Versuch	9 stünd. Versuch
P_2O_5	57.46	57.08	55.26	55.02	56.97	53.15
Na_2O	42.54	42.92	44.74	44.98	43.03	46.75.

Der Versuch nach 9 Stunden zeigt eine Zusammensetzung der Innenflüssigkeit mit dem höchst möglichen Na_2O -Gehalt; dann wurde er unterbrochen.

Als unter gleichen Bedingungen mit derselben bei VI gebrauchten Pergamentmembran anschliessend und mit derselben ursprünglichen Flüssigkeit ein neuer Versuch angestellt wurde, erhielt man jetzt nach 2stündiger Dialyse aus der 57.46 pCt. P_2O_5 enthaltenden ursprünglichen Lösung eine Innenflüssigkeit mit 58.59 pCt. P_2O_5 . Also dürfte wohl eine Membranänderung vor sich gehen.

Um auch andere Membranen zu probiren, wurde Peritoneum vom Colon des Rinds abpräparirt. Es verhielt sich dem Pergamentpapier in der Leistung ganz ähnlich. Gemische mit 58.7 pCt. P_2O_5 und 41.3 pCt. Na_2O wurden im Innern in 2 bis 3 Stunden zu Gemischen von etwa 55.4 P_2O_5 und 44.6 Na_2O . Wurden die Dialysatoren 3—8 Stunden beschickt gelassen, dann folgte auch hier häufig wieder eine entgegengesetzte Strömung, die etwa in der dritten Stunde begann; z. B.

VII.	Ursprüngl. Flüss.	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde	4. Stunde	6. Stunde ¹⁾
P_2O_5	58.7	55.64	55.38	57.66	58.65	58.54
Na_2O	41.3	44.36	44.62	42.34	41.35	41.46.

Es wurde bei gleichen ursprünglichen Lösungen der Versuch mit dem Peritoneum so gehalten, dass einmal die poröse Fläche und von

¹⁾ Ueberall Innenflüssigkeit des Dialysators.

einem andern Stück die abpräparirte Fläche dem Aussenwasser zugekehrt war. Doch war dabei kein auffallender Unterschied zu bemerken.

Im Ganzen schien zur Demonstration der in Frage stehenden Versuche sich das Pergamentpapier (wir hatten nur gewöhnliches, ziemlich derbes) besser zu eignen als die thierische Haut. Bei dieser war der erwähnte Umschlag viel rascher zu bemerken. Da die meisten Versuche in die wärmere Zeit fielen, die todte thierische Haut von feuchter Wärme so leicht angegriffen wird, so mag dies wohl weiter dafür sprechen, dass Veränderungen in der Substanz der Membran den später eintretenden Rückschlag veranlassen.

VIII. Es sei noch ein Versuch hier angeführt, der mit Pergamentpapier und mit einem möglichst concentrirten Lösungsgemisch der Phosphate angestellt wurde. Der Dialysator war im fließenden destillirten Wasser, daher sich die Zahlen auf die Innenflüssigkeit beziehen.

Ursprüngl. Flüss.	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde	4. Stunde	5. Stunde
P_2O_5	61.81	59.25	57.51	56.75	56.06
Na_2O	38.19	40.75	42.49	43.25	43.94.

Nach 5 Stunden war also die Innenflüssigkeit um circa 6 pCt. Phosphorsäure ärmer und um ebenso viel Natron reicher; durch die Membran ist also vorwiegend saures Phosphat hindurchgetreten.

Es ist nicht zu zweifeln, dass in dieser Richtung fortgesetzte Versuche vollkommnere Resultate liefern werden, als die, welche hier mitgetheilt sind. Vielleicht lassen sich noch günstigere Mischungen finden, wahrscheinlich aber wird besseres, feineres Pergamentpapier und Vergrößerung der wirksamen Oberfläche (vielleicht durch Anwendung der kürzlich von Hinzinger beschriebenen Vorrichtung) auch an den gewählten Mischungen eine noch grössere Zusammensetzungsdifferenz der Innen- und Aussenflüssigkeiten erreichen lassen.

Aber auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so ist die gestellte Aufgabe: durch Diffusion eine Zusammensetzungsänderung zu bewirken im Säure- und Basenverhältniss, erreicht worden, d. h. es hat sich die saure Substanz im Diffusat angehäuft, die alkalische in der zurückgebliebenen Flüssigkeit.

Es ist also auf experimentaler Grundlage ein Verständniss für die Absonderung des sauren Harnes aus alkalischem Blute geschaffen worden, oder allgemeiner für die Bildung saurer Secrete, und für die Auffassung des Secretionsmechanismus des Harns als blosse Diffusion fällt ein schwerwiegender Einwand weg.

Vielleicht erklärt sich dadurch auch, dass es schwierig ist, das Blut durch Säurefütterung sauer zu machen; indem durch Einwirkung einer freien Säure auf das Na_2HPO_4 des Blutes das saure Phosphat

entsteht, und dieses leichter abdiffundirt, wird immer nur verhältnissmässig wenig Alkali dem Organismus weggenommen. Es liegt auch keine Schwierigkeit vor, vorübergehenden alkalischen Harn auftreten zu sehen, es wird dies dann vorkommen, wenn im Blute das saure Salz wegen Mangel an Säurebildung oder wegen Zufuhr von Alkalien zurücktritt.

Hr. Posch, welcher zu ärztlicher Thätigkeit zurücktritt, wird die Arbeit nicht fortsetzen, sonach werde ich mich dessen weiter annehmen, oder in meiner Umgebung Interesse dafür wach zu rufen versuchen. Jedoch will ich darauf kein Privilegium nehmen, es scheint mir das nur bei Themen von harmloserer Natur verantwortlich. Es wird mich nur freuen, wenn auch Andere gleich mir noch weiter daran anknüpfen werden ¹⁾).

Graz, Jänner 1876.

46. R. Maly: Ueber Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Metallsalzen.

(Nach Schülerversuchen mitgetheilt.)

(Eingegangen am 1. Februar.)

Als gelegentlich nasc. Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entwickelt auf Schwefelharnstoff einwirken gelassen wurde, entwickelte sich nur eine Spur Schwefelwasserstoff und nach dem Erkalten schied sich eine reine Krystallisation von harten und glänzenden Säulen und Krusten aus, die vom Schwefelharnstoff völlig verschieden waren, und sich als nichts weiter als eine Verbindung von Schwefelharnstoff mit Chlorzink erwiesen. Durch directes Mischen der Lösungen von Chlorzink und Schwefelharnstoff erhielt man dieselben Krystalle. Die Eigenschaft, so hübsch zu krystallisiren, war Anlass, dass Hr. Pircher zur Uebung noch einige solche Additionsprodukte darstellte und analysirte. Auch Hr. L. Liebermann hat dann ein paar Bestimmungen hinzugefügt.

Hier folgt eine kurze Mittheilung über jene Verbindungen, von denen ich glaube, dass sie noch nicht beschrieben worden sind.

Sulfoharnstoff-Zinkchlorür $2(\text{CSN}_2\text{H}_4)\text{ZnCl}_2$.

Bildet grosse, farblose, glänzende, seltener lose, meist zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Prismen, ziemlich leicht im warmen

¹⁾ Ich erlaube mir hier folgende Bemerkung anzubringen. Vor einiger Zeit wurde mir eine grössere Portion etwa 10 Grm. reines, fast unter meinen Augen dargestelltes Bilirubin käuflich angeboten, zu $\frac{1}{3}$ des Preiscourantpreises. Da dies über meine momentanen Bedürfnisse hinausgeht, so sei das hier erwähnt, vielleicht erweise ich damit irgend einem Collegen, der sich für diesen seltenen Stoff interessirt, eine Gefälligkeit. Das Präparat ist zugleich mit etwas Hydrobilirubin bei mir deponirt.