

So wird der oben beschriebene substituirte Harnstoff vermuthlich durch Einwirkung von Cyansäureäther auf Sarkosin entstehen, ein Versuch, den ich nächstens anstellen werde.

Reicht man grössere Gaben Sarkosin bei Hühnern, welche bekanntlich den grössten Theil ihres N der Nahrung in Form von harnsaurem Ammon ausscheiden, so verschwindet die Harnsäure aus dem Harn vollständig und es entstehen leicht lösliche, wohlcharakterisirte Verbindungen, mit deren Untersuchung einer meiner Schüler beschäftigt ist. Sie werden wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Harnsäure geben. Wir haben also im Sarkosin ein Mittel, um die wichtigsten Stoffwechselveränderungen des thierischen Organismus, allem Anscheine nach, in ganz unschädlicher Weise hervorrufen zu können. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier auf wissenschaftlicher Grundlage die wichtigsten Fingerzeige für praktisch ärztliches Handeln gegeben sind.

Genauere chemische Details werde ich in Liebig's Annalen und eine Darstellung der physiologischen und praktisch ärztlichen Beziehungen in einer gesonderten Abhandlung bringen.

Loschwitz bei Dresden, 30. Juni 1872.

Correspondenzen.

154. J. Myers, aus Amsterdam am 14. Juni.

Gering nur ist die Anzahl der Chemiker in diesem Eckchen der Welt, jedoch hat sie in den letzten Jahren rasch zugenommen durch die Einrichtung höherer Lehranstalten. Freilich bleibt einem Lehrer solcher Anstalt wenig Zeit zur Beschäftigung mit wissenschaftlichen Untersuchungen, jedoch bei gutem Willen und Liebe zur Forschung mag immer noch eine mässige Ernte von Studien auf chemischem Gebiete erwartet werden. Eine ähnliche Betrachtung war überhaupt wohl der leitende Gedanke des Hrn. Prof. Ganning, als er 1870 den Verein zur Pflege der medicinischen Wissenschaften (*Genootschap ter beverdering der Genees-en Heelkunde*) aufforderte, einen neuen Zweig auf seinen alten noch frischen Stamm zu impfen, und eine neue Section der Naturwissenschaften (Chemie, Physik etc.) zu constituiren. Diese Section besteht nun fast zwei Jahre, und hat schon in dieser kurzen Frist unverkennbar viel geleistet zur Förderung der chemischen Wissenschaft in diesem Lande; jedoch darf man nie den oben erwähnten Umstand, dass der grösste Theil unserer Chemiker Lehrer sind, aus dem Auge verlieren, bei Beurtheilung der Zahl und des Gehaltes, wenn die erste nicht gross und der zweite nicht immer

gleich gründlich, wie die anderer chemischer Gesellschaften sein möchte. Doch wird hoffentlich kein Leser der „Berichte“ den Raum bedauern, den der Vorstand der Gesellschaft gütigst zur Verfügung einer Correspondenz aus Amsterdam hat stellen wollen.

In einer der Sitzungen dieses Jahres machte Hr. F. W. Kreeke (vorläufig) Mittheilung über eine Farbenänderung der Lösung des Manganchlorürs, welche er der Dissociation dieses Salzes in wasserfreies Salz und Wasser zuschrieb. Wenn die Lösung 1 Th. Salz auf 10 bis 12 Th. Wasser enthält, ist sie farblos bei der gewöhnlichen und Siedetemperatur, bei grösserer Concentration erscheint sie röthlich, welche Farbe intensiver wird mit steigender Concentration und ihr Maximum erreicht bei 15 pCt. Salz und 70° C. Bei stätiger Abnahme der Wassermenge wird die Farbe der Lösung orange, und bei 20 pCt. Salz sieht sie einer Kaliumchromatlösung ähnlich. Die Analyse hat gezeigt, dass keine Salzsäure entwichen ist, so dass diese Farbenänderung keiner Dissociation zuschreiben ist. Bei fortgesetztem Eindampfen zwischen 70° und 100° wird die Lösung immer mehr grün gefärbt, welche Farbe, nach der Meinung des Verfassers, herrühren soll von wasserfreiem Manganchlorür, sowie denn auch eine grün gefärbte Lösung entsteht beim Uebergiessen des Manganchlorürs mit absolutem Alkohol.

Hr. J. A. Kappers hat in einer der darauf folgenden Sitzungen gegen diesen Aufsatz Einwendungen eingebracht, die unzweideutig beweisen, dass Hr. Kreeke mit kobalthaltigem Salz gearbeitet hat. Ihm war auch die Umänderung des Manganchlorürs beim Eindampfen der von Chlorbereitung herrührenden Flüssigkeit, die von Eisen durch Präcipitation mittelst Natriumcarbonat gereinigt war, aufgefallen. Er vermuthete sogleich Kobaltchlorür, und wirklich war denn auch der mittelst Schwefelammonium erhaltene Niederschlag kobalthaltig. Zunächst bemühte er sich, aus der obengenannten rohen Manganchlorürlösung reines Salz darzustellen und wählte dazu das folgende Verfahren. Er neutralisirte die Lösung mit Kreide, setzte dann noch mehr Kreide zu und erhitzte zum Sieden, dampfte nachher die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein und rahmte die erste sich bildende Krystallhaut (Gyps) ab, und benutzte die später kommenden rosenrothen Krystalle des Manganchlorürs zur Darstellung des reinen Salzes. Er löste sie zu diesem Zwecke in Wasser, setzte ein Aequivalent Natriumacetat hinzu und liess Schwefelwasserstoff hindurch strömen, filtrirte von dem Schwefelkobalt und Schwefelnickel ab, fällte das Mangan aus dem Filtrate mittelst Natriumcarbonat und löste zuletzt den gut ausgewaschenen Niederschlag in reiner unzureichender Salzsäure.

Das auf diesem Wege erhaltene Manganchlorür, völlig frei von Eisen, Kobalt und Nickel, zeigte keine Farbenänderung, wenn es

nach Angabe des Hru. Kreeke behandelt wurde. Die Lösung blieb während der ganzen Operation rosenfarbig, und das Salz löste sich auch ganz farblos — durch die geringe Löslichkeit — in absolutem Alkohol. Hr. Kappers zeigte weiter, dass die Farbenänderung, welche Berzelius, Kreeke und er an dem auf gewöhnliche Weise gereinigten Manganchlorür wahrgenommen, unbedingt von Kobalt herührt. Wenn er nämlich zu einer concentrirten Lösung des reinen Salzes einen Tropfen Kobaltchlorür setzte, trat bei Erhitzung die vielgenannte Farbenänderung auf.

Schliesslich meint Hr. Kappers beobachtet zu haben, dass Manganchlorür in der Siedehitze weniger löslich ist, als bei niedrigerer Temperatur.

Dr. B. J. Stokvis hat, im Laufe dieses und des vorigen Sitzungsjahres, seine Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe und ihre Erkennung mittelst des Spectroskops mitgetheilt. Wenn man zu icterischem Harn eine kleine Menge einer Chlorsinklösung setzt und nachher Ammoniak in Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit beim Filtriren oder Schütteln mit Luft bräunlich grün. In nicht zu dünnen Schichten vor das Spectroscop gebracht, zeigt sie nun drei eigenthümliche Absorptionstreifen, nebst einem Verschwinden des Spectrums, anfangend im Blau, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F'*. Von den drei Absorptionstreifen befindet sich der erste, ziemlich dunkel und scharf begrenzt, im Roth zwischen *C* und *D*, anfangend bei *C* und eine Strecke vor *D* endigend; der zweite im Uebergange von Orange ins Gelbe, zwischen *D* und *E*, nahe an *D* anfangend, schmaler und undeutlicher als der erste. Diese zwei treten nur auf bei icterischem Harn, während der dritte, schmale und nicht scharf begrenzte, im Grün, mitten zwischen *D* und *E*, etwas nach der Seite von *E* gelegene Absorptionstreifen sich auch in nicht mit Ammoniak und $ZnCl_2$ versetztem Harn zeigen kann. Diese spectroscopische Reaction mag ein Mittel geben zur Erkennung der Gallenfarbstoffe im Harn. Wenn sie nur in geringer Menge darin enthalten sind, bereitet man sich, nach Angabe des Verfassers, eine stärkere Solution, indem man 200 à 300 C. C. des Harnes mittelst neutralem essigsäurem Blei präcipitirt, und dieses Präcipitat mit oxalsäurehaltigem Alkohol versetzt. Die erhaltene, bräunlich gelbe Flüssigkeit zeigt, versetzt mit Ammoniak und Chlorsink, nach einiger Zeit die obengenannten Absorptionstreifen.

Ferner hat Hr. Stokvis die Substanz, der diese Absorptionstreifen eigen sind, aus Bilirubin und Biliverdin zu bereiten versucht. Aus beiden bildet sie sich mittelst Ammoniak und Chlorsink; aus Bilirubin ausserdem noch auf verschiedene andere Weisen, z. B. in einer alkoholischen Lösung mittelst übermangansäurem Kali oder Bleisuperoxyd; durch Kochen oder längere Zeit an der Luft Stehen-Lassen

alkalischer Bilirubinlösungen, oder besser noch, durch vorsichtiges Neutralisiren solcher Lösungen mittelst Salzsäure und bisweilen Schütteln mit Luft. Umgekehrt kann man auch eine alkoholische Bilirubinlösung mit Salzsäure kochen, vorsichtig mit Natron neutralisiren, von dem bläulich grünen Präcipitat abfiltriren, damit in dem Filtrat einige Tage nach dem Stehen lassen die mehrgenannten Streifen auftreten. Das einfachste Verfahren möchte schliesslich wohl sein, eine geringe Menge Bilirubin in Alkohol, nach Zufügung einzelner Tropfen *Tinct. iodi*, zu kochen und nachher mit Luft tüchtig zu schütteln.

Aus alledem geht hervor, dass diese Substanz keine Zinkverbindung der Gallenfarbstoffe, jedoch ein Oxydationsprodukt dieser ist, und noch dazu nicht allein höher oxydirt wie Biliverdin, Bilirubin, doch auch als Bilifuscin und Biliprasin, denn es bildet sich aus diesen durch ein ähnliches Verfahren, wie aus jenen. Der Verfasser hat dieser Substanz, die er jedoch nicht chemisch rein dargestellt und noch weniger analysirt hat, den Namen Choleverdin beigelegt, wodurch er hat andeuten wollen, dass sie höher oxydirt ist, als die mit dem Präfix *bili* benannten Gallenfarbstoffe. Die Bildungsweise und die Eigenschaften des Choleverdins geben zu dem Schlusse Anlass, dass es in enger Beziehung steht zu den Gmelin'schen Oxydationsprodukten. Denn wenn man die dunkelbraune, alkoholische, Chlorzink enthaltende Bilirubinlösung mit viel Salzsäure versetzt, so erhält man einen bräunlich grünen Niederschlag und ein prächtiges, röthlich violettes Filtrat, das an Chloroform einen rothen Farbstoff abgibt, und welche rothe Chloroformlösung, nach Behandlung mit Salzsäure, bläulich violett wird und die von Jaffé beschriebenen Absorptionstreifen α und β der Gmelin'schen Oxydationsprodukte auf unverkennbare Weise zeigt. Auch kann man umgekehrt aus den Gmelin'schen Produkten die rothe Chloroformlösung und den bräunlich grünen Farbstoff herstellen. Setzt man nämlich zu einer Lösung von reinem Bilirubin in Chloroform so viel Salpetersäure, dass die ganze Flüssigkeit deutlich blau geworden ist und fügt viel Wasser zu, so erhält man eine rothe Chloroformlösung und ein dunkelbraunes Präcipitat, das sich mit rother Farbe in Alkohol löst. Die rothe Chloroformlösung verhält sich vollkommen wie die eben besprochene Chloroformlösung; die alkoholische Lösung zeigt Jaffé's Streifen α , β und γ , und färbt sich grün, wenn man sie mit Natron alkalisch macht. Kocht man sie zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure, so wird sie schön blau, nach Zufügung von Natron hellgrün, und zeigt vor dem Spectroscop die Choleverdinstreifen.

Zu den Eigenschaften des Choleverdins muss noch gezählt werden, dass seine neutralen Lösungen ins Roth fluoresciren, während von den alkalischen nur die ammoniakalische fluorescirt, dass es in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol löslich ist, in letzteren drei nur nicht aus alkalischer Lösung.

Im Laufe seiner Untersuchungen hat Hr. Stokvis das Choleverdin zu reduciren versucht, denn ein dritter Aufsatz handelt über einen reductionsfähigen Stoff, der in Choleverdinlösungen enthalten ist, und sich nach Reduction in alkalischer Lösung mittelst Schwefelammonium oder Zucker durch einen eigenen Absorptionstreifen, anfangend mitten zwischen *D* und *E*, und dem Grade der Concentration gemäss, bis zu *b* reichend oder vor *E* aufhörend, erkennbar macht.

Diese reducirbare Substanz findet sich in einer grossen Zahl von Flüssigkeiten, welche Gallenfarbstoffe oder deren Umsetzungsprodukte enthalten, z. B. in unreinen Bilifuscin- und Biliprasinlösungen, sowie sie erhalten werden bei der Bereitung des Bilirubins aus Gallensteinen, in alkalischen oder sauren Lösungen von Bilibumin, schliesslich in allen Flüssigkeiten, welche Gmelin'sche Oxydationsprodukte enthalten. Selbst wenn die Oxydation so weit fortgeschritten ist, dass kein einziges Reagens die Anwesenheit von Gallenfarbstoffen anzuzeigen im Stande ist, z. B. in einer alkalischen Bilirubinlösung, welche mit soviel Salpetersäure versetzt ist, dass die gelbe Färbung nur der Salpetersäure zuzuschreiben ist, dennoch ist die reducirbare Substanz darin enthalten.

Die genannten Lösungen können begreiflicher Weise nicht benutzt werden zur Bereitung dieser Substanz. Das geeignetste Material dazu sollen die Gallensteine sein. Man kocht sie dazu mit Wasser aus, dampft ein und behandelt erst mit neutralem essigsaurem, nachher mit basisch essigsaurem Blei und filtrirt ab von den Niederschlägen. Dem Filtrate wird Ammoniak zugesetzt, das entstandene Präcipitat wird in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Schliesslich wird vom Schwefelblei abfiltrirt und wahrscheinlich hat man dann eine reine alkoholische Lösung der reducirbaren Substanz.

Verfasser hat, der geringen Quantität wegen, nur die folgenden Eigenschaften constatiren können: sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, sehr beständig in saurer, wenig oder gar nicht in alkalischer Lösung. Nach Reduction ist die Lösung roth gefärbt, doch wird dabei kein Bilirubin gebildet.

155. A. Henninger, aus Paris den 24. Juni 1872.

Academie, Sitzung vom 10. Juni.

Hr. E. Vial beschrieb ein neues Verfahren, schwarze Zeichnungen auf Stoffe zu drucken. Dasselbe beruht auf der Eigenschaft der Silbersalze, durch gewisse Metalle reducirt zu werden. Taucht man einen Stoff (Baumwolle, Leinen, Seide, Papier) in eine Lösung von Silbersalpeter, lässt ihn ausrinnen und drückt darauf eine Platte