

Basen	Säuren und Haloide
Lithium	Phosphorsäure
Baryt	Borsäure (Spuren)
Storntian	Chlor
Kali	Jod
Natron	Brom
Eisenoxydul	
Manganoxydul.	

Das Wasser dieser Quelle hat demnach im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit dem Birresborner Mineralwasser, unterscheidet sich aber durch seinen hohen Eisengehalt wesentlich von demselben.

Cöln, im März 1878.

149. C. Liebermann: Ueber die Färbungen der Vogeleierschalen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

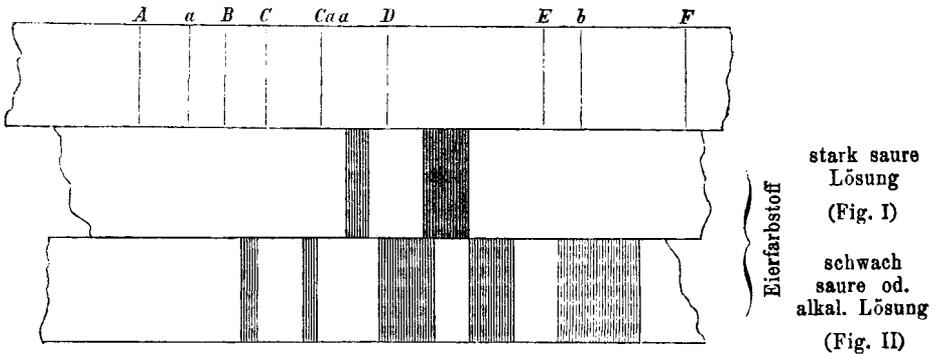
Die lebhafte und auffallend beständige Färbung vieler Vogeleier machte in mir den Wunsch rege, einmal beiläufig die zu Grunde liegenden Farbstoffe kennen zu lernen. Meine Versuche haben zu dem Ergebniss geführt, dass die Färbungen, selbst anscheinend sehr verschieden gefärbter Eier, im Wesentlichen auf zwei Farbstoffe zurückführbar sind, von denen der eine blaue oder grüne sicher ein Gallenfarbstoff ist, der andere, seiner Herkunft nach bisher nicht erkannte, sich durch ein sehr charakteristisches Spectrum auszeichnet. Erst nach Feststellung dieser Resultate fand ich eine ältere Notiz von Wicke¹⁾ über diesen Gegenstand, worin Derselbe bereits an giebt, dass der grüne Farbstoff Biliverdin, der braune Bilurubin sei. Dennoch glaube ich meine Resultate nicht zurückhalten zu sollen, weil, soweit sie mit jenen Wicke's übereinstimmen, die Bestätigung durch einen unabhängigen Beobachter vielleicht nicht unerwünscht ist, dann weil meine Beobachtungen in einigen Punkten neu sind und in anderen über die Wicke's hinausgehen oder dieselben modificiren.

Die Vogeleier zeigen sehr verschiedene Färbungen. Ausser weissen Eiern giebt es sehr verschieden einfarbige oder mit wenig Punkten und Strichen versehene: blaue (z. B. Singdrossel *Turdus musicus*, *Sylvia phoenicurus*, Fischreiher *Ardea cinerea*), grüne (Dohle, Krähe, Kasuar), rothbraune (Thurmfalke, *Falco tinnunculus*), olivenfarbene: (Nachtigall, Sprosser), graue (Rebhuhn, Fasan), gelbe (Wachtel) vielfach aber zweifarbige auf hellerem Grunde namentlich nach dem stumpfen Ende hin dunkler gefleckte. Viele der Letzteren (Möven-, Seeschwalben-, Schnepfen-Arten, Kibitz *Tringa Vanellus*, Austernfischer

¹⁾ Wicke, Göttingen'sche gelehrte Anzeigen 1858, 314.

Haematopus ostralegus u. A.) sind grünbraun oder lederfarben mit braunen Flecken.

Der Farbstoff liegt bei allen an der obersten Schicht, oft in mehreren Lagen übereinander, so dass man die eine nach der andern entfernen kann. Betupft man die Eischalen mit wässriger Salzsäure, so scheidet sich auf den Blasen der entweichenden Kohlensäure der Farbstoff in Flocken aus. Diese sind nicht allein bei blauen und grünen, sondern auch bei den ganz andersfarbigen, namentlich den bräunlich gefärbten Eiern, meist mehr oder weniger grün gefärbt. Spült man, nachdem die Salzsäure genügend gewirkt, die Eier mit wenig Alkohol ab, so erhält man oft sehr schön und verhältnissmässig stark gefärbte Lösungen. Seltener rein himmelblaue (*Turdus musicus*, *Sturnus vulgaris*, *Sylvia phoenicurus*, *Ardea argentea*) oder grüne (*Corvus corone*) ohne Fluorescenz, sehr häufig blaugrüne mit kräftiger blutrother Fluorescenz (*Larus canus* und *ridibundus*, *Sterna hirundo*, *Scolopax*, *Haematopus*, *Tringa*) in den wenigsten Fällen sehr schwach röthlich gefärbte, fluorescirende, meist mit einem schwachen Stich in's



Grünliche (*Falco tinnunculus*, *Sylvia hypolaris*, *Tetrao islandicus* und *coturnix*, *Fulica atra* u. A.)

Nur bei Kibitz- und Möveneier konnte ich eine grössere Zahl Eierschalen zu dem Versuch den Farbstoff rein darzustellen opfern, gelangte aber trotz vieler Mühe und sehr reicher Farben der Lösungen nur zu dunkelgrünen klebrigen Massen, an welchen weitere Reinigungsversuche scheiterten. Ich beabsichtige übrigens, demnächst den Versuch mit frischen Eiern, welche vielleicht bessere Resultate liefern werden, zu wiederholen. Bisher musste ich mich begnügen, nur die gefärbten Lösungen zu untersuchen.

Die meisten zeigen ein sehr auffallendes Spektrum. Zwei sehr scharfe, noch in grosser Verdünnung wahrnehmbare Streifen liegen zu beiden Seiten der D-Linie. Ihre unveränderte Lage bei den Lösungen der verschiedensten Eier habe ich theils durch directen

Vergleich in einem mit Vergleichsprisma versehenen Browning'schen Spectroskop, theils mit einem grösseren Spectralapparat mit Skala festgestellt. An letzterem, für welchen B bei 23, C bei 30, $Ca \alpha$ bei 37, D bei 45, $Ca \beta$ bei 56, E bei 65, b bei 70 und F bei 83 lag, wurde ihre Lage abgelesen zu

$$\alpha = 40 - 43$$

$$\beta = 50 - 56 \quad (\text{s Fig. I.})$$

Diese Lage der Streifen wurde gefunden bei: *Tringa Vanellus*, *Ardea argent.* (schwach), *Limosa melanura*, *Haematopus*, *Falco tinn.*, *Rallus aquat.*, *Corvus corone* (schwach), *Turdus pilaris* und *viscivorus*, *Scolopax gallinago* und *rustica*, *Numenius aquat.*, *Larus fuscus*, *Sterna nigra* und *hirundo*, *Totanus calidus*, *Charadrius minor*, *Lanius minor*, *Tetrao perdrix* und *coturnix*, *Fringilla coelebs*, *Passer*, Cochinchinahuhn (schwach) u. A.

Die grössten beobachteten Abweichungen in der Lage der Streifen fanden sich bei *Anthus arboreus* ($\alpha = 39 - 42$, $\beta = 49 - 57$) und *Philomela* ($\alpha = 38 - 41$, $\beta = 50 - 56$).

Bei grösserer Verdünnung verschwindet Streifen α zuerst.

Bisweilen wurde ein ganz abweichendes, aber an Schärfe mit dem vorigen wetteiferndes Spectrum mit 4 scharfen und einem verwaschenen Streifen beobachtet, deren Lage an der vorerwähnten Skala gefunden wurde bei: 26 — 28, 34 — 36, 45 — 51, 56 — 62, 68 — 79, (siehe Fig. II.) Es stellte sich heraus, dass dieses und das vorige Spectrum demselben Farbstoff angehören, das erstere tritt in stark saurer Lösung, das letztere bei schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung auf, und beide können beliebig in einander übergeführt werden. — Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit Chloroform und dann mit Wasser, so fällt das Chloroform gefärbt aus und zeigt dann dieselben Spectralerscheinungen wie die alkoholischen Lösungen.

Diese Spectra sind für den zugehörigen in den Eischalen der verschiedensten Vögel verbreiteten Farbstoff ebenso charakteristisch wie das des Oxyhämatins für das Blut. Ja das der sauren Lösung ist dem Oxyhämatinspectrum auf den ersten Blick sehr ähnlich, liegt aber weiter nach C hin. Auch unterscheidet sich das Blutspectrum dadurch, dass es bei Ammoniakzusatz unverändert bleibt, und bei Zusatz von Salzsäure und Alkohol sofort verschwindet. Dieselben lassen leicht eine Unterscheidung zwischen dem Spectrum der alkalischen Lösung und dem ähnlichen einer länger gestandenen Chlorophylllösung zu.

Dass die oben beschriebenen Spectra einem Farbstoff der Eier entsprechen geht daraus hervor, dass Lösungen weisser Eischalen keine Spectralstreifen zeigen. Dass aber das reine Blau oder Grün nicht die streifenerzeugende Substanz ist folgt daraus, dass einerseits einzelne rein blaue oder grüne Lösungen (*Turdus musicus*, *Sylvia phoeni*,

curus, Sturnus vulgaris, Corvus corone, Ardea cinerea) keine oder bei sehr starker Färbung nur schwache Anzeichen der Streifen zeigen, während andererseits die schwach röthlichen Lösungen (Beispiele s. oben) und die stark rothfluorescirenden, grünen Lösungen (s. oben) das Streifenspectrum in ausgezeichnete Weise zeigen. Dieses rührt daher von einem höchst wahrscheinlich rothbraunen Farbstoff her, dessen Ursprung ich noch nicht ermittelt habe. Im Blut und der Galle von Hühnern, Krähen und Dohlen, die ich bisher allein untersuchte, ist er nicht vorhanden, doch wird er, seines charakteristischen Spectrums wegen, bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes leicht aufzufinden sein.

Der grüne und der blaue Farbstoff der Vogeleischalen erwiesen sich nach einigen Vorversuchen als Gallenfarbstoff. Dass derselbe Biliverdin ist, will ich jedoch nicht so bestimmt behaupten, wie es Wicke thut, da seine alkalische Lösung viel gelber als die von Biliverdin ist. Uebrigens geben auch die andern Gallenfarbstoffe mit Salzsäure und Alkohol leicht grüne Färbungen. Ebenso wenig kann Wicke's Angabe, dass der braune Farbstoff der Eier Cholepyrrhin (Bilirubin) sei, für bewiesen gelten.

Die allgemeine Zugehörigkeit des grünen (resp. blauen) Farbstoffs zu den Gallenfarbstoffen lässt sich leicht durch die Gmelin'sche und durch die Maly'sche¹⁾ Reaction nachweisen. Bekanntlich beruhen beide auf dem charakteristischen Farbenübergang der Gallenfarbstoff enthaltenden Lösungen in successive Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb bei Zusatz geringer Mengen rauchender Salpetersäure (Gmelin) oder Brom (Maly). Diese Reactionen habe ich sehr schön an den sämmtlichen blauen und grünen Lösungen der Eierfarbstoffe, mochten sich Spectralstreifen zeigen oder nicht, beobachtet, niemals aber an den mehr röthlichen Lösungen, selbst wenn die Spectralerscheinung eine vollkommene war. Daher enthalten letztere auch kein Bilirubin. Die Gallenreaction gehört also nur dem blauen und grünen Farbstoff an. Beobachtet wurde sie bei *Turdus musicus, pilaris* und *viscivorus, Sylvia phoenicurus, Casuar, Saxicola oenanthe, Sterna nigra, Larus canus, Scolopax gallinago* u. A.

Seitdem M. Jaffé²⁾ die spectroscopischen Erscheinungen beim Farbenwechsel der Gmelin'schen Reaction beschrieben hat, hat die letztere eine ganz besondere Schärfe erlangt. In die zuvor streifenlose Lösung treten beim Uebergang in Violett zwei verwaschene Streifen (α und β) zu beiden Seiten von D auf, zu denen sich allmählig bei fortschreitender Farbenänderung ein dritter γ gesellt, welcher noch einige Zeit bestehen bleibt, während α und β verschwinden. Dieselben Erscheinungen treten bei Maly's Reaction ein. Ich konnte

¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 57, 95.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. Bd. 104, 401.

sie in diesen Reactionen mit denjenigen Lösungen des Eierfarbstoffs, welche an sich keine Streifen zeigten, sehr gut beobachten. Ist der Streifen gebende Farbstoff vorhanden, so lässt sich das Auftreten der Jaffé'schen Streifen α , β nicht beobachten, weil sie, wie der directe Vergleich zeigte, genau die Stelle der Streifen des Eierfarbstoff einnehmen. Der Streifen γ tritt allmählig hinzu, und dann werden die Eierstreifen schwächer, verschwinden aber nicht ganz.

Die gleiche Folge der Erscheinungen in der Gmelin'schen und Maly'schen Reaction, also ob Salpetersäure oder Brom den Gallenfarbstoffen zugesetzt wird, beweist, dass die in beiden Reactionen nach einander auftretenden Farben durch fortschreitende Oxydation entstehen. Wahrscheinlich treten dabei stets mehrere Farbstoffe gleichzeitig auf und ihr relatives schnell wechselndes Mengenverhältniss erzeugt den in jeder Phase herrschenden Farbenton. Daher lässt sich nicht leicht sagen, welchem der Farbstoffe die von Jaffé beobachteten Streifen α und β angehören, und ob letztere vielleicht nur so schwach und verschwommen sind, weil der Farbstoff, dem sie angehören, stets nur in geringer Menge vorhanden ist. Insofern dürfte vielleicht die Coincidenz dieser Streifen mit denen des Eierfarbstoffs weitere Beachtung verdienen. Die sonst fertigen Eier nehmen ihre Färbung erst in der Kloake an, wohin Gallenergüsse stattfinden und wo sich eine wahrscheinlich Kalkalbuminatverbindung des Gallenfarbstoffs an der Oberfläche des Eies leicht bilden kann. Der neue streifengebende Farbstoff soll deshalb, sobald sich mir Gelegenheit bietet, im Darminhalt und der Galle solcher Vögel aufgesucht werden, die mit ihm gefärbte Eier legen.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

150. H. F. Wiebe: Die Ausdehnung der starren Elemente als Function des Atomgewichtes.

(Eingegangen am 25. März.)

Alle Gase enthalten in gleichen Raumtheilen, die gleichen physikalischen Bedingungen vorausgesetzt, gleichviel Molekeln, deshalb ist der Ausdehnungscoefficient aller Gase gleich, denn ihre Ausdehnung besteht in einem Zuwachs an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekel.

Bei den nicht im Gaszustande erforschbaren Elementen ist es bislang nicht gelungen, die Gesetzmässigkeit der Ausdehnung in derselben klaren Weise zur Anschauung zu bringen, man hat nicht mehr als allgemeine Gesichtspunkte aufstellen können. Die folgenden Betrachtungen scheinen mir geeignet, einiges Licht über diesen Punkt zu verbreiten.