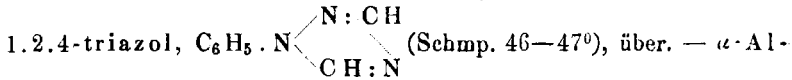


stellen. Das neue Triazolderivat ist isomer mit dem Phenylpyridiazolon von Andreocci (*diese Berichte* 24, Ref. 203). Durch Reduction mit Phosphorsulfid gehen beide Verbindungen in dasselbe 1-Phenyl-



kylderivate des Phenylhydrazins werden leicht erhalten durch Einwirkung von äquimolecularen Mengen alkoholischer Kalilauge u. Halogenalkylen auf β -Acetphenylhydrazid und Verseifung des Acetylproductes. Auf diese Art wurde dargestellt α -Isopropylphenylhydrazin, α -Benzylphenylhydrazin und α -Phenylhydrazinacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (aus Bromacetanilid). Die letztangeführte Verbindung schmilzt bei 149° , die entsprechende β -Verbindung, die zum Vergleich dargestellt wurde, bei 144° . Bjelt.

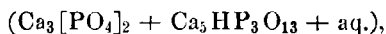
Physiologische Chemie.

Chemische Untersuchungen über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne, von S. Gabriel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 257—303). Die vom Verf. ausgeführten vollständigen Analysen von Knochen und Zähnen gaben folgendes Resultat:

Procente	Zähne vom Schmelz	Rind Bein	Menschen-	Rinder-	Gänseknochen
CaO	51.98	50.36	51.31	51.28	51.01
MgO	0.53	1.83	0.77	1.05	1.27
K ₂ O	0.20	0.14	0.32	0.18	0.19
Na ₂ O	1.10	0.80	1.04	1.09	1.11
Krystallwasser .	1.80	2.90	2.46	2.33	3.05
P ₂ O ₅	39.70	38.60	36.65	37.46	38.19
CO ₂	3.23	3.97	5.86	5.06	4.11
Cl	0.21	0.03	0.01	0.04	0.06
Constitutionswasser	1.17	1.25	1.32	1.37	1.07
Summe	99.92	99.88	99.74	99.86	100.06

Ausser den genannten gehört zu den wesentlichsten Bestandtheilen der Knochen und Zähne auch noch Fluor, dessen Menge allerdings nur bis 0.05 pCt. beträgt und allein in den Knochen von Rindern 0.1 pCt. erreicht. Die Zähne enthalten nicht mehr Fluor, als die Knochen und der Schmelz nicht mehr, als das Zahnbein. Für die

Bestimmung so geringer Mengen von Fluor sind die bisher üblichen Methoden nicht brauchbar. Verf. ermittelt dieselben mit Hilfe der Aetzprobe durch eine Reihe vergleichender Versuche, welche theils an Zahnasche, theils an Mischungen derselben mit steigenden Mengen von reinem Fluorcalcium unter steter Beobachtung genau derselben Bedingungen angestellt wurden. Die Menge des Chlors erreicht einen relativ hohen Werth nur im Zahnschmelz. Kali und Natron sind reichlicher als in den übrigen Geweben vorhanden. Die Hauptbestandtheile der Knochen und Zähne, Kalk und Phosphorsäure, sind nur geringen Schwankungen unterworfen, welche denen der Magnesia und Kohlensäure umgekehrt proportional sind, sodass sowohl die Summe dieser beiden Basen, als auch die der Säuren eine fast constante Zahl ergibt. Das Knochenphosphat besitzt basischen Charakter; auf 15 Aequivalente Säuren kommen 16 Aequivalente Basen. Es stellt eine lockere Verbindung von basischem mit neutralem Phosphat dar, von denen das erstere leicht in neutraler Ammonicitratlösung bei 50° löslich ist. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Knochenaschen und Zahnaschen finden ihren einfachsten Ausdruck durch folgende Formel,



unter Berücksichtigung, dass 2—3 pCt. Ca durch MgO, K₂O, Na₂O und 4—6 pCt. P₂O₅ durch CO₂, Cl und Fl vertreten sind. Der individuelle Charakter einer Knochen- und Zahnasche wird nur durch den mehr oder weniger grossen substituirten Theil des Kalkes und der Phosphorsäure bestimmt. Das bei allen früheren Aschenanalysen von Knochen und Zähnen erhaltene Deficit von etwas über 1 pCt. wird vom Verf. auf Rechnung des von ihm in Knochen und Zähnen neben dem bei 350° entweichenden Krystallwasser nachgewiesenen Constitutionswassers gesetzt. Dasselbe entweicht selbst bei Weissgluth nicht; wird aber die Asche mit reinsten Kieselsäure nochmals auf Weissgluth erhitzt, so verliert sie nun die in der Tabelle angegebenen Werthe an Gewicht. Verf. giebt ein neues bemerkenswerthes Verfahren an, um die Knochenasche frei von organischer Materie zu erhalten: In einen 250 ccm fassenden Kolben bringt man 10—15 g gepulverte und getrocknete Knochen und erhitzt dieselben mit 75 ccm einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Glycerin allmählich bis auf 200° und erhält auf dieser Temperatur 1 Stunde lang. Die auf 150° erhaltene Lösung giebt man in 500 ccm siedendes Wasser, rührt um, lässt absitzen und zieht die Flüssigkeit mit einem mit Leinwand überspannten Heber ab; der Rückstand wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Glycerinasche zeigt, abgesehen von ihrem höheren CO₂- und H₂O-Gehalt, dieselbe Zusammensetzung, wie die Glühasche. Sie ist hygroskopisch und stark elektrisch.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaptonurie, von H. Embden (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 304—334). Verf. stellt an der früheren Patientin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 869) Versuche über die Ausscheidung der Homogentisinsäure an. Die Ausscheidung der Säure wurde nach Eingabe von Substanzen, welche die Gährungs- und Fäulnisprozesse im Darm herabsetzen, wie Kefyr und Ricinusöl, nicht vermindert; ebenso waren Phenyllessigsäure und Phenylamidoessigsäure, nach deren Eingabe eine Erhöhung der Ausfuhr erwartet wurde, ohne Einfluss. Dagegen vermehrte Tyrosin die Menge der Homogentisinsäure im Harn beträchtlich; die Homogentisinsäure per os gegeben erschien zu 75° im Harn wieder. Bei einem normalen Menschen rief erst eine grössere Gabe von 8 g eine geringe Ausscheidung der unveränderten Homogentisinsäure im Harn hervor. Wurde die Säure einem Hunde subcutan injicirt, so erschien $\frac{1}{3}$ im Harn unverändert innerhalb 24 Stunden wieder.

Krüger.

Analyse zweier seltener Harnsteine, von J. Horbaczewski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 335—340). Die der Untersuchung unterworfenen Concremente von bohnen- bis erbsengrosser Gestalt waren nicht vollkommen abgerundet, etwas bröckelig, leicht zerdrückbar, jedoch knetbar und von graubrauner Farbe. Sie lösten sich zum grössten Theil in Aether und hinterliessen dünne, grau und braun gefärbte Hülsen, welche die Gestalt der Steine hatten, aber innen hohl waren. Die Analyse ergab:

Wasser	2.5 pCt.
Anorganische Stoffe	0.8 »
Organische Stoffe, in Aether unlöslich	11.7 »
Organische Stoffe, in Aether löslich	85 »
darunter Freie Fettsäuren	51.5 pCt.
Fette	33.5 «
Cholesterin	Spuren

Die anorganischen Stoffe enthielten CaO, MgO, Fe₂O₃, CO₂, P₂O₅; die organischen, in Aether unlöslichen, enthielten unlösliche Calcium- und Magnesiumseifen, wahrscheinlich etwas Blut, Eiweiss oder Mucin; die Fettsäuren bestanden aus einem Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und wahrscheinlich Myristinsäure. Durch diese Analyse ist das Vorkommen fetthaltiger Blasenconcremente, sog. Urostealithen, bewiesen. Ein Cholesterinconcrement von birnförmiger Gestalt und seltener Grösse (25.4 g) hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	3.76 pCt.
Anorganische Stoffe	0.55 »
Organische Stoffe	95.99 »
davon Cholesterin	95.87 pCt.
In Aether unlöslich	0.15 »

In der anorganischen Lösung gefunden: CaO , P_2O_5 , CO_2 ; ferner gefunden: Spuren von Fettsäuren und Gallensäuren. Krüger.

Ueber die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen, von F. Horbaczewski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 341—350). Die Versuche, Harnsäure von Xanthin aus ihren Lösungen in wenig Lauge durch Zusatz von Salmiak nach der Fokker'schen Methode zu trennen, ebenso diejenigen, die Trennung durch Salzsäure zu bewirken, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Als brauchbar erweist sich folgendes Verfahren: Das Gemenge von Harnsäure und Xanthin oder Harnsäure und Guanin wird in einem Platinschälchen in reiner conc. Schwefelsäure (auf 0.1 g 2 ccm) unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung mit der 4-fachen Menge Wasser versetzt. Nach tüchtigem Umrühren, bis sich die Harnsäure reichlich abzuschneiden beginnt, wird die Flüssigkeit 3—6 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird die ausgeschiedene Harnsäure auf ein kleines Filter gebracht, zunächst mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird darauf in demselben Schälchen in wenig reiner Natronlauge gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und auf einige ccm eingedampft. Nach einstündigem Stehen wurde durch ein Ludwig'sches Glaswollfilter filtrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser allein, schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 110^0 getrocknet und gewogen. Addirt man die gemessenen Mengen der beiden Filtrate und der Waschwässer und bringt entsprechend der Löslichkeit der Harnsäure in Wasser und verd. Säuren 1:16000 eine Correctur an, so wurden folgende Resultate erhalten: Bei der Trennung der Harnsäure (0.0494—0.1379 g) von Guanin (0.0525—0.1454 g) ergab sich ein Plus von 0.0—1.8 mg; bei der Trennung von Harnsäure (0.0325—0.1410 g), von Xanthin ein Minus von 0.6—5 mg. Bei Gegenwart von Xanthin bleibt demnach etwas Harnsäure gelöst; es sind (ausser der obigen Correctur) für 100 mg Xanthin noch 3.2 mg Harnsäure zu addiren. Krüger.

Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen, von M. Krüger (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 351—357). Drechsel (*diese Berichte* 25, 2454) hat vor längerer Zeit gezeigt, dass ebenso wie die Harnsäure auch Xanthin, Guanin und Hypoxanthin aus fix-alkalischer mit Fehling'scher Lösung versetzter Lösung bei Gegenwart von reducirenden Reagentien als schwerlösliche Kupferoxydulverbindungen gefällt werden. Als Reductionsmittel wurden angewendet Hydroxylamin und Zucker. Verf. zeigt nun, dass bei Anwendung von Natriumbisulfit oder Natriumthiosulfat als Reductionsmittel dieselben Basen auch aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt werden können, sowohl in der Kälte, als noch besser in der Wärme. Natriumthiosulfat und

Natriumbisulfit wirken jedoch in bemerkenswerther Weise verschieden, worüber folgende Tabelle Aufschluss giebt.

Verbindungen:	$\text{CuSO}_4 + \text{NaHSO}_3$	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Harnsäure	gefällt	—
Adenin	gefällt	gefällt
Methyladenin . .	gefällt	gefällt
Hypoxanthin . .	gefällt	gefällt nur in der Wärme
Dimethylhypoxanthin	} nur aus starker Lös. in der Kälte kryst.	
Theobromin . . .	—	—
Caffein	—	—
Kreatin	—	—
Kreatinin	—	—
Guanin	gefällt	gefällt

Die Löslichkeit des Adenin- resp. Hypoxanthin-Kupferoxyduls in heissem Wasser ist 1:200 000 resp. 1:280 000.

Krüger.

Ueber das Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen, von J. Dreyfuss (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 358 — 379) Zur Untersuchung auf Cellulose wurden die Objecte, wenn nöthig, zerkleinert, mit Wasser gewaschen, dann der Reihe nach mit Alkohol, Aether, zweiprocentiger Salzsäure, zweiprocentiger Natronlauge mehrere Tage in der Kälte, darauf noch in der Wärme extrahirt. Der Rückstand wurde nach Hoppe-Seyler mit der zehnfachen Menge Aetzkali und wenig Wasser allmählich bis auf 180° erhitzt, dann mit verd. Schwefelsäure durch geglühten Asbest filtrirt. Wurden grössere Mengen Cellulose erhalten, so wurde die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak geprüft, bei kleineren Mengen, welche nicht vom Asbest losgelöst werden konnten, wie bei der Cellulose aus Bacterien und Schimmelpilzen, wurde dieser mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, dann nach dem Hinzufügen der 20-fachen Menge Wassers erhitzt und im Filtrate durch Reduction von Kupferoxyd und Fällbarkeit mit Phenylhydrazin Dextrose nachgewiesen. Von den Schimmelpilzen und Bacterien wurden zunächst Reinkulturen dargestellt, dieselben durch Filtration über ausgeglühten Asbest von den Flüssigkeiten getrennt, mit Wasser gewaschen und wie oben behandelt. Untersucht wurden: Eine Polyporusart (ein Pilz vom abgestorbenen Pappelstamme), *Agaricus campestris* (Champignon), verkäste Lymphdrüsen, *Bacillus subtilis*, Eiterbacillen (aus pyelonephritischem Urin), *Aspergillus glaucus*. In allen Objecten wurde echte Cellulose im Sinne E. Schulze's gefunden, welche bei der Hydrolyse Dextrose giebt und in verd. Säure unlöslich ist. Bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose aus der Polyporusart wurden gewisse Mengen von Pentaglycosen gefunden. Cellulose in Substanz konnte nur bei den

ersten 3 Objecten erhalten werden; die Cellulose aus Champignon ist entgegen der Angabe Fremy's in Kupferoxydammoniak löslich, wenn auch schwierig. Die Cellulose der verkästen Lymphdrüsen ist nicht ein Bestandtheil der tuberculösen Gewebe, sondern stammt aus den darin enthaltenen Bacterien. Neben den chemischen Untersuchungen gingen Färbungsversuche mit Anilinfarbstoffen an den Präparaten in den verschiedenen Stadien ihrer Zubereitung einher. Es zeigte sich, dass die Pilze und Bacterien durch Behandeln mit Alkohol, Aether oder verdünnter Salzsäure ihre Färbbarkeit nicht verloren, wohl aber bei Einwirkung von verdünnter Natronlauge. Die Anilinfarben bindenden Bestandtheile der Zellen sind daher Nucleine.

Krüger.

Ueber das Vorkommen von Gallensäuren, Hippursäure und Benzoësäure in den Nebennieren, von E. Stadelmann und K. Beier (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 381—396). Die Nebennieren enthalten weder Gallensäuren noch Hippursäure oder Benzoësäure.

Krüger.

Der Uebergang des Alkohols in die Milch, von F. Klingemann (*Virch. Arch.* 126, 72—80). Der Gehalt der Milch an Alkohol wird aus dem spec. Gew. und der Tension ihres Dampfes ermittelt. Die Jodoformreaction wird verworfen, weil schon Milch, welche Kühe nach mehrtägigem Genuss reinen Weidefutters liefern, die Jodoformreaction giebt. Nach mässiger Alkoholaufnahme, 50 ccm, ist kein Alkohol in der Milch von Ziegen nachweisbar. Bei Steigerung der Dosis wurden geringe Mengen Alkohols, bei Gaben von 100—200 ccm erst 0.5 g nachgewiesen. Ebenso tritt beim Menschen nach Gaben von 46—57 ccm kein Alkohol in die Milch über; erst bei grossen, giftig wirkenden Dosen ist das Auftreten desselben in der Milch wahrscheinlich.

Krüger.

Ueber die Einwirkung des Tuberculins auf die Gallenfarbstoffbildung, von G. Hoppe-Seyler (*Virch. Arch.* 128, 43—47). Nach Injection von Tuberculin kann eine Vermehrung des Gallenfarbstoffes (Urobilin) im Harne auftreten, aber nur dann, wenn der Organismus durch Fieber, örtliche Störungen etc. auf die Injection reagirt. In grossen Gaben injicirt kann Tuberculin eine zerstörende Wirkung auf den Blutfarbstoff ausüben.

Krüger.

Die Einwirkung der Hitze auf Milch, von H. D. Richmond und L. K. Roseley (*Analyst* 18 (1893), 141). Erhitzt man Milch auf 100°, so findet mit der Zeit eine allmähliche Abnahme des Drehungsvermögens statt, ohne dass jedoch gleichzeitig die reducirende Wirkung der Milch auf Fehling'sche Lösung dadurch geändert wird.

Foerster.

Die physiologische Wirkung des Natriumfluorides, von A. G. Bloxam (*Chem.-Ztg.* 17, 1244). Es ist darauf zu achten, dass

das gelegentlich als Antisepticum bei der Conservirung von Nahrungsmitteln angewandte Fluornatrium nicht unerhebliche Giftwirkungen auf den Organismus ausübt.

Foerster.

Ueber die in der Verhütung von Fäulniss und in der Bildung von Wasserstoffsperoxyd bestehende Wirkung des Lichtes auf organische Substanzen enthaltende Flüssigkeiten, von A. Richardson (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1109—1130). Als Versuchsflüssigkeit diente im vorliegenden Fall ausschliesslich Urin. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen: Wenn frischer Urin dem Sonnenlicht und der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich regelmässig Wasserstoffsperoxyd, und zwar in ammoniakalischem Urin mehr, in mit Säure versetztem weniger, als wie in normalem; in unverdünntem mehr, als in verdünntem. Das Wasserstoffsperoxyd ist in durch Hitze sterilisirtem Urin beständig, während es von lebenden Mikroorganismen rasch zersetzt wird. Es bildet sich aber auch in Gegenwart lebender Organismen; Luft und Licht sind es also, welche mit Hülfe des Wasserstoffsperoxyds Mikroorganismen zerstören und den Urin somit sterilisiren können. Frischer, belichteter Urin äussert antiseptische Wirkung, wenn er in Zersetzung begriffenem Urin (im Dunkeln) zugemischt wird. — Das Wasserstoffsperoxyd wurde vorzugsweise durch die Titansäurereaction — Gelbfärbung — nachgewiesen. Mit Hilfe dieses Reagens lässt sich auch die Menge colorimetrisch bestimmen.

Schotten.

Neues Verfahren zur Darstellung von Oxyhämoglobin mit Hilfe von Oxyhämatin und einem Eiweisskörper, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 243—244). Es werden weitere Vorschriften zu der in diesen Berichten 25, Ref. 435, bereits erwähnten Darstellungsweise gegeben.

Schertel.

Ueber Vergiftung durch Fische, welche in schlecht verzinsten Büchsen aufbewahrt und verdorben waren, von A. B. Griffiths (*Chem. News.* 68, 45). Aus faulen Sardinen ist ein neues Ptomain dargestellt worden. Dasselbe ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche in Wasser mit schwach alkalischer Reaction sich löst und von Salzsäure als ein weisses, krystallisches Chlorhydrat gefällt wird. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt es gelbe, krystallinische Niederschläge. Mit Phosphormolybdänsäure erzeugt es einen grünlichen, mit Phosphorwolframsäure einen gelblichweissen, mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Die Zusammensetzung der Base, welcher der Name Sardinin beigelegt wurde, entspricht der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$. Sie ist giftig und ruft Erbrechen, Durchfall und schliesslich den Tod herbei.

Schertel.

Bestimmung des Harnstoffes, von Walter Cölquhoun (*Chem. News.* 67, 123). Der empfohlene Apparat kann nur aus der

Zeichnung des Originals verständlich werden. Die Ermittlung des Harnstoffgehaltes geschieht in demselben durch Messung des entwickelten Stickstoffes.

Schertel.

Vegetation in Wasserstoffgas, von T. L. Phipson (*Chem. News.* 67, 303). In einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure dauerten Pflanzen mehrere Tage oder Wochen aus, jedoch ohne Wachstum. Als die Pflanzen (*Convolvulus arvensis*, *Antirrhinum majus*) in eine Atmosphäre von reinem Wasserstoff gebracht wurden, — die Wurzeln standen in Wasser, welches mit Kohlensäure beladen war — verminderte sich das Gasvolum im Laufe einiger Wochen bis auf 20 pCt. Auch diese bestanden nicht mehr aus Wasserstoff. Die Pflanzen waren gesund geblieben, nur etwas gebleicht. Verf. glaubt, dass der aus den Blättern freigewordene Sauerstoff den Wasserstoff oxydirt habe.

Schertel.

Die Bewegung des Phosphors in dem Mineralreiche, Pflanzen- und Thierreiche und die biologische Function der Lecithine, von W. Maxwell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 185—195). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 25, Ref. 126) wurde gezeigt, dass die Pflanze den im Samen vorhandenen unorganischen Phosphor in Lecithine umwandelt. Die Untersuchung des Hühnereies im Verlaufe der Bebrütung zeigte, dass, während im frischen Ei 58,5 pCt. des Phosphorsäuregehaltes in Form von Lecithinen vorhanden sind, nach 12tägiger Bebrütung 37,1 pCt., nach 17tägiger 43,0 pCt., im reifen Küchlein 27 pCt. als Lecithine vorkommen. Diese Verhältnisse sind im Einklange mit den Ergebnissen von Hoppe-Seyler. Es wird daraus geschlossen, dass der Organismus nicht nur im Stande ist, die Phosphorsäure der Lecithine zur Bildung von Knochensubstanz zu verwenden, sondern umgekehrt auch die Phosphorsäure der Knochen in Lecithine umzuwandeln, eine Folgerung, welche schon von Miescher in seinen Beiträgen zur Kenntniss vom Leben des Rheinlachs gezogen worden ist.

Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdatmethode. II., von H. Neubauer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 251 bis 266). Wie schon mitgetheilt (*diese Berichte* 25, Ref. 916), enthält das bei Gegenwart überschüssiger Ammonsalze gefällte Magnesium-