

diese Eigenthümlichkeit, Ziegenmilch z. B. lässt die Natur der genossenen Nahrung nicht erkennen, der geringe Rückstand, den diese Milch nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterlässt, ist vollständig geruchlos. — Die Verf. beobachteten ferner, dass wenn man die Milch in einem Lactobutyrometer stehen lässt, die schliesslich erhaltene Fettschicht bei der Kuhmilch immer gelb gefärbt ist, während Ziegen-, Schafs-, Eselinen- und Frauenmilch immer eine farblose Butter lieferten.

Ueber das chemische Verhalten der Gallenfarbstoffe. Zu den folgenden Reactionen stellte sich Maly (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 132, pag. 127) das Cholepyrrhin aus Menschengallen mit Chloroform dar; zur Reinigung wurde es zweimal umkrystallisirt. Ochsen-galle, die man ja leicht in beliebiger Quantität haben könnte, enthält davon sehr wenig und ist ganz grün, ebenso Schafgalle. Die Schweinegalle ist zwar ganz dunkelgelb, allein ihr entzieht Chloroform so wenig, dass sie dazu nicht zu gebrauchen ist. Das reine, zweimal aus Chloroform krystallisirte Cholepyrrhin zeigte nun folgende Reactionen: Alkoholische oder wässrige Kali- oder Natronlauge entwickelten aus Cholepyrrhin schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak; die Flüssigkeit färbt sich für kurze Zeit roth und wird dann grüngelb. Barytwasser und Kalkmilch greifen es in der Kälte nicht an, beim Kochen in einem Kölbchen entwickelt sich aber ebenfalls Ammoniak, und es scheiden sich grüne Flocken einer Baryumverbindung aus. Hiernach müsste das Cholepyrrhin entweder ein Amid oder ein Ammonsalz sein; beide sind aber auch durch Säuren zersetzbar. Es wurde also, da das Cholepyrrhin nur in Chloroform als solches löslich ist, mit Eisessig operirt, als einer Säure, die sich mit Chloroform leicht mischt. Zu diesem Zwecke wurde eine gesättigte chloroformige Cholepyrrhinlösung oder auch überschüssiges, darin suspendirtes Cholepyrrhin und circa die Hälfte des Volums Eisessig in Glasröhren eingeschmolzen und diese 8—12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt zeigte jetzt eine dunkle, in dünnen Schichten prachtvoll feurig-grüne Farbe; das Cholepyrrhin war also in Biliverdin übergegangen, welches in der sauren Chloroformlösung mit schön grüner Farbe gelöst blieb. Der Inhalt der Röhren wurde durch Schütteln mit Wasser von der Essigsäure befreit, wobei das Biliverdin in dem Chloroform gelöst blieb, welches nach dem Verdunsten einen dunkel-, fast schwarzgrünen Rückstand von reinem Biliverdin liess. Die wässrige Lösung der Essigsäure lieferte nach dem Verdunsten einen Rückstand von essigsauerm Ammon. Es war also durch die Essigsäure ein Theil des Stickstoffs aus dem Cholepyrrhin in der Form von

Ammoniak ausgetreten. Andere Säuren, wie Salzsäure, Weinsäure, bringen eine gleiche Reaction unter Bildung von Biliverdin, nur nicht so rein und vollständig zu Wege. Maly betrachtet hiernach das Cholepyrrhin als ein Amid, das sowohl, wie der Charakter der Amide es mit sich bringt, durch Alkalien als durch Säuren gespalten wird, in die entsprechende Säure — hier Biliverdin — und in den Rest NH_3 , der im ersten Falle entweicht, im zweiten als Ammonsalz sich vorfindet. Das Biliverdin ist eine Säure, das Cholepyrrhin ihr Amid (Biliverdinamid); beide verhalten sich wie Kohlensäure und Harnstoff. —

Man hielt früher das Biliverdin für ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins, da es, in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt oder anfänglich bei der Gallenfarbstoffprobe mit Salpetersäure sich grünte; diess war aber, wie man sieht, keine Oxydation, sondern eine Zersetzung des Ammoniakmoleküls, einmal durch ein Alkali, das andere Mal durch eine Säure. In den oben erwähnten zugeschmolzenen Röhren war der grösste Theil mit Flüssigkeit erfüllt, im Rest des Raumes die Luft durch Chloroformdampf verdrängt und doch war die Bildung des Biliverdins eine so vollständige.

Hat man von dem Biliverdin durch Waschen mit Wasser alle Essigsäure entfernt, so löst sich dasselbe nach dem Abdunsten des Chloroforms in Weingeist mit ebenso schön grüner Farbe. Eine solche weingeistige Lösung wird:

- 1) Von Wasser unter Ausscheidung von Biliverdin gefällt.
- 2) Mit Salpetersäure bekommt man sehr schön die Gallenfarbstoffprobe. Siehe pag. 237 d. B.
- 3) Wässrige Kalilösung trübt nicht, macht die Flüssigkeit saftgrün, später gelb.
- 4) Wässriges Ammon lässt die alkoholische Lösung klar, im Gegensatz zu reinem Wasser, ein Beweis, dass sich eine in Wasser lösliche Verbindung bildet.
- 5) Die Natriumverbindung ist ebenfalls in Wasser löslich. Trägt man in die kochende alkoholische Lösung kohlensaures Natron, so kann man den Alkohol abdunsten, und der Rückstand ist in Wasser mit schön grüner Farbe löslich. Es bedarf also nicht erst der Taurocholsäure, um die Löslichkeit des Biliverdins in der wässerigen Galle zu erklären.
6. Die Verbindungen des Biliverdins mit Kalk und Baryt sind in Wasser unlöslich. Sie entstehen auch bei der Einwirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk auf Cholepyrrhin.

7. Mit Bleizucker bekommt man einen grünen Niederschlag unter fast gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit.

8. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine dunkelbraune Färbung.

Wie man das Cholepyrrhin in Biliverdin verwandeln kann, so lässt sich letzteres auch wieder in Cholepyrrhin zurückführen und zwar nach einer Methode, wonach sich häufig Amide bilden, nämlich durch Abgabe von Wasser aus dem Ammonsalz. Ueber Biliverdin, das sich in Chloroform gelöst und von Essigsäure theilweise befreit in einem Kölbchen befand, wurde trocknes Ammoniakgas geleitet und das Kölbchen zugleich in einem Chlorcalciumbade auf 120—130° C. erhitzt. Das Chloroform verflüchtigte sich dabei; der Rückstand war braungelb, wurde in Ammoniak gelöst, dann mit Chloroform und so viel Essigsäure als zur Uebersättigung des Ammons nothwendig war, geschüttelt und die chloroformige Schichte mit einem Scheidetrichter getrennt. Aus dem Rückstande dieser Schichte nahm Alkohol etwas durch die Essigsäure gebildetes Biliverdin weg, worauf nun Cholepyrrhin allein zurückblieb, das in Chloroform gelöst etc. die ursprünglichen Krystalle zeigte. — Die quantitativen Resultate wird Maly später folgen lassen.

Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Urin. Thudichum (Journ. of the chem. Soc. 2 Ser. II, pag. 55) wählte zu seinen Versuchen einen 66,68 Kilogramm schweren Mann, der täglich 16 Stunden arbeitete. Die quantitative Bestimmung der Hippursäure wurde mit geringen Abänderungen nach Liebig's Methode ausgeführt. Der Rückstand des eingedampften Urins wurde mit Salzsäure, Aether und etwas Alkohol behandelt und darauf nochmals mit grösseren Mengen Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit wenig Wasser gewaschen, darauf der Aether verdunstet, der erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt und endlich die wässrige Lösung zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden alsdann mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Da sich jedoch aus dem Wasser, mit welchem der Aetherauszug gewaschen war, nach dem Verdunsten noch Krystalle absetzten, so änderte Thudichum das Verfahren dahin ab, dass der concentrirte syrupartige Harnrückstand mit Salzsäure und grossen Mengen wasserfreien Aethers geschüttelt wurde. Hierbei schied sich der Aether meistens sogleich vollständig ab, so dass selten ein Zusatz von Alkohol nöthig wurde, auch nahm der reine Aether ungleich geringere Mengen von Harnstoff auf als der alkoholhaltige. Der nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene röthlichgelbe Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen und die nach dem Verdunsten