

ZEITSCHRIFT

FÜR

B I O L O G I E

VON

W. KÜHNE,

UND

C. VOIT,

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE IN HEIDELBERG,

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE IN MÜNCHEN.

NEUE FOLGE: ZWEITER BAND.
DER GANZEN REIHE: ZWANZIGSTER BAND.



MÜNCHEN UND LEIPZIG 1884.

DRUCK UND VERLAG VON R. OLDENBOURG.

Zusammenstellung der Kost siebenbürgischer Feldarbeiter. Von Dr. Wilhelm Ohlmüller	393
Ueber die Einwirkung von Bleiacetat auf Trauben- und Milchzucker. Von Dr. Max Rubner	397
Ueber die Wärmebildung beim Lösen von Harnstoff in Wasser. Von Dr. Max Rubner	414
Studien über Methämoglobin. Von Professor Axel Jäderholm	419
Histo-physiologische Untersuchungen über die Verbreitung der Nerven in den Muskeln. Von Dr. K. Mays	449
Widerlegung der Bemerkungen E. du Bois-Reymond's über mehrfache Nervenendigungen an einer Muskelfaser. Von W. Kühne	531
Ueber die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs. Von Dr. Th. Pfeiffer	540
Der Stoffwechsel von fünf Kindern im Alter von 5 bis 15 Jahren. Von Dr. W. Camerer	566

Zur Kenntniss des Cystins.

Von

E. Kütz.

(Aus dem physiologischen Institut zu Marburg.)

In den Jahren 1868 und 1869 beschäftigte ich¹⁾ mich im Laboratorium von Carius mit der synthetischen Darstellung des Cystins. Gern hätte ich vor Beginn dieser Versuche eine Reihe von Analysen zur Sicherstellung der empirischen Formel des Cystins angestellt; es war mir jedoch nicht möglich, das seltene Material in hinreichender Menge zu beschaffen. Wenn mir seitdem auch ab und zu kleinere Mengen von Cystin in die Hände fielen, so bin ich doch erst in den letzten drei Jahren in den Besitz hinreichenden Materials gelangt, so dass ich das, was ich damals versäumen musste, nachholen konnte.

Zunächst gebe ich eine kurze Uebersicht der hinsichtlich der Analysen des Cystins vorliegenden Literatur.

Von Prout²⁾, der die erste Elementaranalyse vom Cystin lieferte, wurde der Schwefelgehalt übersehen, der später von Baudrimont³⁾ nachgewiesen und bestimmt wurde.

Thaulow⁴⁾ lieferte eine Elementaranalyse, eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung. Alle drei Analysen wurden mit einem keiner weiteren Reinigung unterzogenen, „nur eine ausserordentlich

1) E. Kütz, Versuche zur Synthese des Cystins nebst Untersuchung der allylschwefligen Säure und einiger Salze derselben. Dissert. Marburg 1871.

2) Gmelin, Handbuch der organischen Chemie 4. Aufl. Bd. 2 S. 133 und Liebig's Annalen Bd. 27 S. 197 u. 200.

3) Journ. de Pharm. t. 24 p. 663.

4) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 197.

Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff in Wasser.

Von

Dr. Max Rubner.

(Aus dem physiologischen Institut zu München.)

Es ist für einige Betrachtungen über die Wärmemenge, welche Eiweisskörper im thierischen Organismus bei ihrer Verbrennung liefern, von Interesse zu wissen, wie gross die Wärmebindung des Harnstoffs beim Lösen in Wasser sei. Die Eiweisskörper spalten sich im Thierkörper nicht bloss in den sogenannten N-freien Rest, welcher die eigentliche Nutzkraft des Eiweisses für die Zelle darstellt, und in trocknen Harnstoff, sondern eine gewisse Menge von Kraft oder Wärme wird zur Lösung des Harnstoffs verbraucht. Von der Wärmebindung des Harnstoffs beim Lösen in Wasser kann der einfachste Versuch Zeugnis geben.

Ich habe nun die Lösungswärme desselben genau bestimmt, indem ich mich desselben Apparates bediente, den v. Rechenberg¹⁾ bei Bestimmung der Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium verwendet hat. Mein Calorimeter differirt nur insofern von dem, welches Rechenberg benützte, als die ursprüngliche Kupferglocke des Thompson'schen Calorimeters beibehalten wurde, was für den Versuch ohne Belang ist.

Die verwendeten Thermometer umfassen wie der von Stohmann²⁾ angegebene nur die Temperaturgrade 12—23 und lassen mit der Lupe noch 0,005° ablesen; sie sind in drei Versuchsreihen sorgfältig durch abgelöste Quecksilberfäden calibrirt worden. Die späteren Angaben beziehen sich nur auf die corrigirten Temperaturen.

1) Journal für prakt. Chemie 1879 S. 143. 2) Ebenda 1879 S. 124.

Stohmann¹⁾ hat früher geglaubt, es liesse sich der Einfluss der strahlenden Wärme völlig eliminiren, wenn man z. B. bei Verbrennungsversuchen die Anfangstemperatur des Calorimeterwassers um so viel niedriger als die Lufttemperatur wähle, als der bei der Verbrennung resultirende Wärmezuwachs die Temperatur des Calorimeterwassers über die Lufttemperatur erhob. In seinem Laboratorium ist dann später von Rechenberg²⁾ der Nachweis geliefert worden, dass der Einfluss der strahlenden Wärme in den gegebenen Fällen selbst durch das sorgfältigste Innehalten der Rumford'schen Compensationsmethode nicht zu eliminiren sei, vielmehr durch eigene Versuche bestimmt werden müsse.

Ich habe nun auch für mein Calorimeter die Bestimmungen über den Einfluss der Strahlung durchgeführt; die Resultate enthält die folgende Tabelle.

Temperatur der Luft	Anfangs- und Endtemperatur des Calorimeterwassers	Differenz zwischen Anfangs- und Lufttemperatur	Temperaturänderung des Calorimeters innerhalb 3 Minuten	Mittelwerthe
19,03 — 19,33	17,102 — 17,134	+ 2,08	0,032	} + 2,22 + 0,041
19,33 — 19,42	17,134 — 17,185	2,24	+ 0,051	
19,42 — 19,63	17,185 — 17,226	2,34	0,041	
19,33 — 19,43	17,869 — 17,914	+ 1,52	+ 0,045	} + 1,51 + 0,039
19,43 — 19,43	17,914 — 17,953	1,52	0,039	
19,43	17,953 — 17,988	1,48	0,035	
19,327	19,448 — 19,458	— 0,12	0,010	} — 0,13 + 0,013
19,327	19,458 — 19,478	0,13	+ 0,020	
19,327	19,478 — 19,488	0,15	0,010	
18,423 — 18,624	19,663 — 19,663	— 1,14	0,000	} — 1,07 — 0,001
18,624	19,663 — 19,658	1,04	— 0,005	
18,624	19,658 — 19,658	1,04	0,000	
18,594	20,850 — 20,828	— 2,26	— 0,022	} — 2,26 — 0,018
18,594 — 18,521	20,828 — 20,809	— 2,27	0,019	
18,521 — 18,594	20,809 — 20,794	— 2,25	0,015	
18,724 — 18,624	21,578 — 21,533	— 2,90	— 0,045	} — 2,88 — 0,033
18,624	21,533 — 21,502	2,91	0,031	
18,624 — 18,724	21,502 — 21,477	2,83	0,025	

1) Journal für prakt. Chemie 1879 S. 123. 2) Ebenda 1880 S. 4.

Daraus leiten sich folgende Correctionszahlen für bestimmte Temperaturdifferenzen zwischen Luft und Calorimeterwasser für den Zeitraum von 3 Minuten ab.

Differenz- Luft- temperatur- Calorimeter- temp.	Temperatur- änderung des Calorimeter- wassers innerhalb 3 Minuten	Differenz- Luft- temperatur- Calorimeter- temp.	Temperatur- änderung des Calorimeter- wassers innerhalb 3 Minuten	Differenz- Luft- temperatur- Calorimeter- temp.	Temperatur- änderung des Calorimeter- wassers innerhalb 3 Minuten
+ 2,2	0,0410	0,7	0,0264	1,7	0,0096
2,1	0,0407	0,6	0,0248	1,8	0,0110
2,0	0,0404	0,5	0,0232	1,9	0,0124
1,9	0,0402	0,4	0,0215	2,0	0,0139
1,8	0,0399	0,3	0,0199	2,1	0,0153
1,7	0,0396	0,2	0,0185	2,2	0,0167
1,6	0,0393	0,1	0,0169	2,3	0,0180
1,5	0,0390	0,0	0,0153	2,4	0,0204
1,4	0,0374	- 1,0	+ 0,0	2,5	0,0228
1,3	0,0358	1,1	- 0,001	2,6	0,0252
1,2	0,0342	1,2	0,0024	2,7	0,0276
1,1	0,0326	1,3	0,0039	2,8	0,0300
1,0	0,0311	1,4	0,0053	2,9	0,0330
0,9	0,0295	1,5	0,0067		
0,8	0,0279	1,6	0,0081		

Da die festen Theile des Calorimeters an den Aenderungen der Temperatur des Calorimeterwassers theilnehmen, also Wärme aufgenommen wird, wenn die Temperatur des Calorimeterwassers steigt und Wärme abgegeben wird, wenn dieses sinkt, so muss die Grösse dieser Auf- oder Abnahme, der sogenannte Wasserwerth¹⁾ des Calorimeters eigens bestimmt werden. Die Eruirung dieses Werthes ergab für meinen Apparat folgendes:

No.	t_a	t_z	t_w	$t_z - t_a$	$t_w - t_z$	T	W
1.	15,306	20,155	20,626	4,849	0,471	17,5	194,2
2.	14,984	19,812	20,259	4,823	0,447	17,4	185,1
3.	14,773	20,811	21,396	6,038	0,585	17,5	193,7

t_a ist die Anfangstemperatur, t_z die Endtemperatur des Calorimeters, t_w die Wärme des hineingegossenen Wassers, T die Luft-

1) Journal für prakt. Chemie 1879 S. 130.

temperatur und W der Wasserwerth. Alle Theile des Calorimeters vermögen soviel Wärme aufzunehmen wie 191^s Wasser. Bei obigen drei Bestimmungen des Wasserwerthes ist bei t_z bereits die Correction für die Strahlung mit inbegriffen.

Zu der Bestimmung der Wärmebindung des in Wasser sich lösenden Harnstoffs wurde ganz reines von Kahlbaum bezogenes Material verwendet. Von der durch Trocknen bei 80° völlig von Wasser befreiten Substanz wurden jedesmal etwa 40^s verwendet, so dass die Lösung desselben der Concentration der Calorimeterflüssigkeit = 2% war. Wenn nun schon die Lösung ziemlich verdünnt war, so konnte dieselbe doch, was ihre spezifische Wärme anlangt, nicht = 1 gesetzt werden. Ich habe vielmehr in eigenen Versuchen die spezifische Wärme der Lösung bestimmt. Einestheils geschah diese Bestimmung dadurch, dass ich am grossen Calorimeter destillirtes Wasser von etwa 22° mit einer kühl gehaltenen Harnstofflösung mischte, anderntheils indem ich in einem kleineren Calorimeter Mengen von Harnstofflösungen mit reinem Quecksilber vornahm. Letztere Methode machte wegen der Schwierigkeit, die Temperatur des Quecksilbers genau zu bestimmen, viele Mühe.

Die Methode der Wassermengung ergab für die spezifische Wärme der 2 proc. Harnstofflösung

$$\left. \begin{array}{l} 0,960 \\ 0,944 \\ 0,976 \end{array} \right\} \text{Mittel } 0,960$$

die Methode der Quecksilbermengung:

$$\left. \begin{array}{l} 0,971 \\ 0,962 \\ 0,962 \end{array} \right\} \text{Mittel } 0,965.$$

Die beiden Methoden und verschiedenen Calorimeter gaben also eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Das Mittel aus beiden Reihen ist **0,962**. Dieser Werth wird für die folgenden Bestimmungen zu Grunde gelegt.

Bei der Ausführung des Versuchs wurde der Harnstoff im Schwefelsäure-Exsiccator erkaltet gelassen und nachdem Luft und Calorimeterterperatur genau beobachtet waren, derselbe rasch in das mit 2 Liter Wasser gefüllte Calorimeter geschüttet; sodann genau

bis zum Ablauf der dritten Minute das Rührwerk in Bewegung gesetzt; in diesem Momente geschah auch die Bestimmung der Endtemperatur. Die Zeitbestimmung wurde mittels einer genauen Secundenuhr vorgenommen, welche in dem Moment der Ablesung der Anfangstemperatur in Bewegung gesetzt wurde.

Die einzelnen Details der drei Versuche habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt; *c* bedeutet die Correctur für die Strahlung. Im übrigen lassen die Ueberschriften der einzelnen Stäbe keinen Zweifel.

No. des Versuchs	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_z</i>	<i>t_a - t_z</i>	<i>c</i>	Wasserwerth der ganzen Fällung + Wasserwerth des Calorimeters	Totale Wärmebindung in cal.	Verwendete Harnstoffmenge	Wärmebindung beim Lösen von 1 ^{er} Harnstoff
1.	14,721	15,883	14,792	1,091	+ 0,015	2152	2380,1	38,830	61,295
2.	14,670	15,934	14,823	1,111	+ 0,015	2153	2424,0	39,310	61,665
3.	16,600	17,494	16,407	1,087	+ 0,018	2152	2378,0	38,990	60,994

Der Mittelwerth der drei Bestimmungen beträgt 61,318 cal. pro 1^{er} Harnstoff, woraus sich pro 1 Molekül: 3679 cal. berechnen. Wenn sich also aller N aus Muskeleiweiss, welches nach meinen Bestimmungen 16,5 % N enthält, als Harnstoff abspaltete, = 35,3 g aus 100 g, so würden von der Verbrennungswärme des Eiweisses nicht nur die des Harnstoffs und die des Kothes, sondern auch noch die negative Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff in Wasser abzuziehen sein. Diese beträgt für 35,3 g: = 2177 cal. = 2,18 Cal., also immerhin eine gar nicht zu vernachlässigende Grösse.

Studien über Methämoglobin.

Von

Professor **Axel Jäderholm**

in Stockholm.

Auf ganz anderen Gebieten beschäftigt, bekam ich erst im vorigen Jahre Kenntniss von dem strengen Urtheile, welches Hoppe-Seyler (Zeitschr. für physiolog. Chemie, 1882: Ueber das Methämoglobin) sich berechtigt hielt, über meine spectroscopischen Untersuchungen der Blutfarbstoffe und deren Zersetzungsproducte zu fällen, und welches sich besonders auf die Versuche bezieht, auf Grund deren ich zu einer von der seinigen abweichenden Ansicht über den Sauerstoffgehalt des Methämoglobin gekommen bin. Ich beschloss daher, meine Studien über Methämoglobin wieder aufzunehmen, soweit Zeit und Umstände es mir gestatteten.

Mittlerweile war das Methämoglobin in Krystallen von Hüfner und Otto (Zeitschr. für physiolog. Chemie, 1883: Ueber krystallinisches Methämoglobin) dargestellt worden und damit die Nothwendigkeit gegeben, bei meiner Arbeit von dem reinen krystallisirten Methämoglobin auszugehen.

Zur Darstellung von Methämoglobinkrystallen wandte ich Hundeblood an, aus welchem ich immer reichliche Methämoglobinkrystalle nach einer Methode erhielt, die mir leicht und einfach, sicher und wenig zeitraubend erscheint. Ich kann sie nicht mit anderen vergleichen, weil ich ausschliesslich dasselbe Verfahren in Anwendung zog, das mir niemals missglückte. Ich muss mir erlauben, dasselbe zu beschreiben, um so mehr als ein Autor über den Gegenstand, Otto (Studier over Methæmoglobin, Christiania Videnskabselskabs Forhandlinger 1883, Nr. 7 p. 18), sagt, dass es bisher nicht gelungen