

ZEITSCHRIFT

FÜR

B I O L O G I E

VON

W. KUHNE,

UND

C. VOIT,

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE IN HEIDELBERG,

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE IN MÜNCHEN.

NEUE FOLGE: DRITTER BAND.  
DER GANZEN REIHE: EINUNDZWANZIGSTER BAND.



MÜNCHEN UND LEIPZIG 1885.

DRUCK UND VERLAG VON R. OLDENBOURG.

## Inhalt.

	Seite
Untersuchungen über den thierischen Stoffwechsel unter dem Einflusse einer künstlich erhöhten Körpertemperatur. Von Dr. N. P. Simanowsky in Petersburg . . . . .	1
Ueber Besonderheiten des chemischen Baues contractiler Gewebe. Von C. Fr. W. Krukenberg und Dr. Henry Wagner. (Mit Tafel I) . . . . .	25
Histochemisches zur Nierenphysiologie. Von Dr. med. H. Dreser . . . . .	41
Ueber die Verwerthung der Cellulose im thierischen Organismus. Von Dr. Woldemar v. Knieriem . . . . .	67
Ueber die im Harn von Diabetikern vorkommende pathologische Säure. Von E. Stadelmann . . . . .	140
Experimentelle Beiträge zur Lösung der Frage über die spezifische Energie der Hautnerven. Von Magnus Blix. (Mit Tafel II.) . . . . .	145
Beobachtungen und Bemerkungen über den Flug der Vögel. Von Dr. Magnus Blix . . . . .	161
Zur Beleuchtung der Frage, ob Wärme bei der Muskelcontraction sich in mechanische Arbeit umsetze. Von Dr. Magnus Blix . . . . .	190
Calorimetrische Untersuchungen I. Von Dr. Max Rubner . . . . .	250
Berichtigung. Von B. Naunyn . . . . .	335
Calorimetrische Untersuchungen II. Von Dr. Max Rubner . . . . .	337
Beiträge zur Entwicklungsmechanik des Embryo. Von Wilhelm Roux . . . . .	411
Ueber die Methode der richtigen und falschen Fälle in Anwendung auf die Maassbestimmungen der Feinheit des Raumsinnes oder der sog. extensiven Empfindlichkeit der Haut. Von G. Th. Fechner . . . . .	527
Die Methode der richtigen und falschen Fälle angewendet auf den Geschmackssinn. Von Dr. W. Camerer . . . . .	570
Bemerkungen über einen dem Glycogen verwandten Körper in den Gregarinen. Von O. Bütschli . . . . .	603
Ueber die Bedeutung der Cellulose-Gärung für die Ernährung der Thiere. Von W. Henneberg und F. Stohmann . . . . .	613
Ueber die Mengen der vom Wiederkäuer in den Entleerungen ausgeschiedenen flüchtigen Säuren. Von H. Wilsing . . . . .	625
Untersuchungen über das Vorkommen von Keratin in der Säugethierschnecke. Mitgetheilt von Dr. H. Steinbrügge . . . . .	631

## Calorimetrische Untersuchungen.

Von

**Dr. Max Rubner.**

(Aus dem physiologischen Institute zu München.)

I.

### 1. Einleitung.

Während die Betrachtungen und Theorien der Ernährungslehre zum Theil nur dem Wechsel der Stoffe nachgehen und zwischen der Organisation und den Nahrungstoffen als Ursache und Wirkung das Leben ablaufend sich denken, haben sie dem Wechsel der Kräfte nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt; dies mit einer gewissen Berechtigung, weil es in der That schien, als könnte der Kräfterwechsel nur als eine unwesentliche Beigabe des Stoffwechsels — als ein nebensächlicher Process betrachtet werden. Bei dem häufigen Wärmeüberschusse und Wärmemangel, welche bei derartigen Anschauungen supponirt werden mussten, war naturgemäss dem Hautdrüsenapparat und Gefässapparat eine über Gebühr grosse Functionirung für die Erhöhung und Verminderung der thierischen Wärme zugeschrieben worden. Die bedeutenden Untersuchungen über den Einfluss der umgebenden Temperatur auf die Warmblüter, haben eine wesentliche Einschränkung der physikalischen Regulation herbeigeführt und das Hauptgewicht auf die chemische Regulation gelegt. Der Hautapparat ist also nicht im unumschränkten Dienste der Zellen, deren Willkür in der Zersetzung abgleichend, sondern im Gegentheil stehen die Zellen im Dienste des Wärme empfindenden Hautapparates.

Es zeigt sich in dieser Einrichtung bereits ein Grundgedanke, welcher nicht ganz einem freien Walten zwischen Zelle und Ernährungsmaterial entspricht. Denn die Regulirung der Zersetzung eines Thieres nach dem Wärmeverlust durch Abkühlung ist eine ganz ökonomische Einrichtung, während die ältere Anschauung mit einer zweckmässigen Verwendung des Wärmewerthes der Nahrungstoffe nicht vereinbar schien.

Ich habe nun die Wirkung der einzelnen Nahrungsstoffe auf die Grösse der Verbrennung untersucht<sup>1)</sup> und gefunden, dass die frühere Anschauung über die Art der Wechselwirkung von Zelle und Nährstoff nicht richtig sein konnte, sondern dass bei einmal gegebenem Innervationszustande der Zellen auch nur die diesem Zustande entsprechende Wärmemenge producirt wurde, gleichgültig welcher Nahrungsstoff es war, welcher die Zellen umgab. Es war auch hier das gleiche Princip des ökonomischen Kraftverbrauchs zu Tage getreten, wie sich dasselbe auch schon bei der Wärmeregulation gezeigt hat, und es liess sich weiter zeigen, wie auch in der Entwicklung von grossen und kleinen Organismen kein anderes Gesetz zu Tage tritt, indem die Thiere, ob gross oder klein, eben den abkühlenden Verhältnissen gewachsen sind<sup>2)</sup>.

Durch die eben angeführten Beobachtungen ist die Ernährungslehre in eine viel innigere und leichter verständliche Beziehung zur Wärmelehre getreten. Leider sind nun aber unsere Kenntnisse der Wärmebildung durch die ungenügenden Angaben des Wärmewerthes von Verbindungen, die in den Organismen zur Verbrennung gelangen, noch hintangehalten und den unmittelbar sich anknüpfenden Fragen fehlt noch die sichere experimentelle Grundlage, was theils auf Schuld ungenügender calorimetrischer Methoden, theils auf die Vernachlässigung des Studiums der Verbrennungswärme von Stoffen fällt, welche für die eben besprochenen Fragen von Wichtigkeit sind.

1) Rubner, Vertretungswerthe der organischen Nahrungsstoffe. Zeitschr. f. Biologie Bd. 19 S. 313 ff.

2) Rubner, Einfluss der Körpergrösse auf Stoff- und Kraftwechsel. Zeitschr. f. Biologie Bd. 19 S. 535.

Frankland<sup>1)</sup> hat bekanntlich zuerst mit einem von Lewis Thompson angegebenen Calorimeter die Verbrennungswärmen verschiedener für die Betrachtungen der Physiologie wichtiger Nahrungsstoffe und Nahrungsmittel bestimmt. Die gepulverten Substanzen wurden mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Braunstein verbrannt, also, wenn man so sagen darf, mit festem Sauerstoff. Frankland's Resultate sind für die Physiologie von wesentlicher Bedeutung gewesen, weil sich — um nur eines anzuführen — damit der exacte Nachweis erbringen liess, dass unter normalen Verhältnissen die Eiweisskörper unmöglich die einzige Quelle der Muskelkraft darstellen können. Ist nun auch diese Beweiskraft der Zahlen Frankland's immer geblieben, so sind doch gegen die von Frankland geübte Methode, namentlich von Stohmann, berechnigte Zweifel erhoben worden; derselbe Kritiker hat aber auch gezeigt, wie sich die Fehlerquellen vermeiden lassen und er hat damit eine für die meisten Untersuchungen völlig zuverlässige Methode mit ausgebaut.

Nur der Bestimmung der N-haltigen Stoffe, sowie jener, welche bei geringem Verbrennungswerth leicht flüchtig sind, stehen wesentliche Schwierigkeiten entgegen, und ist ein sicheres Gelingen, d. h. eine völlige Verbrennung, nur beim Einhalten bestimmter Regeln zu erreichen. Was die Bestimmung der N-haltigen Stoffe anlangt, so besteht ein Haupthinderniss darin, dass sie nicht glatt in CO<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub> und N zerfallen, sondern dass Oxydationsstufen des N mit gebildet werden, wovon man sich leicht an dem Geruche der das Calorimeterwasser durchsetzenden Gase nach Untersalpetersäure überzeugen kann.

Es sollen sich nun die Hindernisse für die Verbrennung flüchtiger Stoffe geringen Wärmewerthes und die Entstehung von Oxydationsstufen des N nach Stohmann<sup>2)</sup> vermeiden lassen, wenn man zur Substanz, welche verbrannt werden soll, Zusätze von Naphtalin, Anthrachinon, d. h. Stoffen hoher Verbrennungswärme, macht. v. Rechenberg<sup>3)</sup> hat später die gleichen Regeln angegeben und hinzugefügt,

1) Frankland, Phil. Mag. XXXII, 182.

2) Journal f. prakt. Chemie Bd. 19 S. 142.

3) Journal f. prakt. Chemie Bd. 22 S. 1 u. S. 244 ff.

dass auch die Zeit der Verbrennung durch geeigneten Zusatz von Bimsstein bis zu einem gewissen Grade verlängert werden muss. Die Zahlen der Versuche sind bis jetzt nicht veröffentlicht.

Bald nach diesen Versuchen ist aus dem Stohmann'schen Laboratorium<sup>1)</sup> eine Arbeit von B. Danilewsky hervorgegangen, in welcher die Verbrennungswärme von Fett, Eiweisskörpern und Harnstoff mitgetheilt war, wobei Danilewsky auch für N-haltige Körper wie schon vorher v. Rechenberg für N-freie zu wesentlich anderen Resultaten als Frankland gelangt war. Während z. B. Frankland (allerdings nur in einer Bestimmung) für Ochsenfett 9069 cal. pro 1 g angibt, theilt Danilewsky als Mittelwerth 9686 cal. mit. Für den Harnstoff fand Frankland 2206 (2121—2202), Danilewsky (2290—2688) im Mittel 2537 cal. Bei den Untersuchungen der Eiweisskörper sind von beiden Forschern verschiedene Körper benutzt worden, aber man erkennt gleichwohl mit vollster Bestimmtheit, dass Frankland's Zahlen niedriger sind als Danilewsky's Werthe. Diese Unterschiede der Werthe beider Forscher fanden aber eine Erklärung durch die Stohmann'sche Angabe, welche zeigte, wie leicht bei den Verbrennungen die Zerlegung der Mischung keine vollständige wird und dass man sich in jedem Falle besonders davon überzeugen müsse, ob sämtliches chlorsaure Kali wirklich zerlegt worden sei, ein Umstand, der wie es scheint, von Frankland übersehen worden war.

Ich habe nun vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift Versuche an Thieren über die Vertretungswerthe<sup>2)</sup> der einzelnen organischen Nahrungsstoffe im Thierkörper mitgetheilt, welche den Beweis brachten, dass bei der Erhaltung der thierischen Zelle die Nahrungsstoffe sich nach dem Vorrath an potentieller Energie, d. h. nach ihren Verbrennungswärmen vertreten. Als Verbrennungswerthe habe ich für die N-haltigen Stoffe und das Fett die Angaben B. Danilewsky's benutzt, für die übrigen N-freien Stoffe bin ich den Versuchen

1) Centralblatt der medicin. Wissenschaften 1881 S. 486 und Biol. Centralblatt Bd. 2 S. 374.

2) a. a. O.

v. Rechenberg gefolgt. Ganz genau zwar entsprachen meine isodynamen Werthe nicht den Verbrennungswerthen, sondern es zeigte sich, dass von Eiweiss und den Kohlehydraten immer etwas mehr als dem Verbrennungswerthe des im Hungerzustande zersetzten Fettes entspricht, verbrannt wurde. Diese Menge von Eiweiss und Kohlehydraten betrug bis zu 4,9%.

Bei der Geringfügigkeit des Unterschieds zwischen Theorie und Experiment habe ich anfangs kein weiteres Gewicht auf diese Differenz gelegt, nur meinte ich, da man das scheinbar Nächstliegende, eine den Gesamtstoffwechsel ändernde Wirkung der Nahrungsstoffe, nicht annehmen konnte, weil ausnahmslos eine Mehrung der Zersetzung durch Gaben von Wasser, Fett, Knochen und, wie ich indes noch dargethan habe, durch Fleischextracte ausblieb und andererseits nicht abzusehen war, wie denn der so leicht resorbirbare Rohrzucker Darmarbeit verursachen könne, es liesse sich vermuthen, der bei Eiweiss und Kohlehydratzufuhr vermehrte Kraftverbrauch vermöchte etwa durch die zur Ausscheidung der vermehrten  $\text{CO}_2$  nöthige Athmungsthätigkeit zu erklären sein.

Ich habe mich nun aber namentlich bei genauer Durchsicht der calorimetrischen Angaben B. Danilewsky's überzeugt, dass Fehler auch auf Seite der calorimetrischen Angaben liegen können und dass die Bestimmung der Verbrennungsstoffe der hier in Frage kommenden Substanzen keineswegs zu einer der Anforderungen der Thierversuche entsprechenden Genauigkeit gediehen sind. Wenn nun allerdings von vornherein zugegeben werden muss, dass die von B. Danilewsky ausgeführten Verbrennungen Substanzen betreffen, welche zweifellos grössere Schwierigkeiten bieten als die Verbrennungen der N-freien Substanzen, welche vorzüglich v. Rechenberg und über welche er ausgezeichnete übereinstimmende Einzelbeobachtungen mittheilt, so konnten die gewaltigen Differenzen der Einzelbeobachtungen B. Danilewsky's nur ein Aufgeben der ganzen Methode herbeiführen. So findet z. B. Danilewsky beim Harnstoff Differenzen von 17%, bei den Eiweisskörpern z. B. dem

1) Rubner, Ueber den Einfluss der Extractivstoffe etc. Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 265.

Casein 5%, bei Pepton 8%, bei Fett 6% Unterschied zwischen Minimum und Maximum. Abgesehen von den Zahlen für Harnstoff (2290—2268) könnte man sich bei den übrigen mit der Bildung einer Mittelzahl für einverstanden erklären, wenn eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt worden wäre, was aber nicht zutrifft. Methodische Fehler bis zu 17% müssten zu einem Aufgeben derartiger Untersuchungen führen. Selbst die ursprünglichen Zahlen Frankland's weichen nicht in dem Grade von einander ab wie die von Danilewsky. So differiren in vier Bestimmungen die Verbrennungswärmen von 1<sup>st</sup> entfetteten Ochsenmuskels nur um 1% ab; die Harnsäurewerthe in Maximum um 2%, die Harnstoffwerthe um 8%; sie stehen demnach in besserer Uebereinstimmung wie die von Danilewsky.

Die Zahlen des letzteren sind der Nachprüfung dringend bedürftig und können nur als Annäherungswerthe gelten. Wie ich anticipiren kann, erhält man auch für die N-haltigen Körper bei richtiger Verwendung der Methode ebenso gut mit einander übereinstimmende Werthe wie bei den N-freien. Ich habe mich bei der grossen Bedeutung, welche die Wärmewerthe der Nahrungsstoffe haben, selbst daran gemacht, die wichtigsten derselben zu untersuchen, namentlich aber galt mein Hauptaugenmerk der exacten Bestimmung des Verbrennungswerthes des Eiweisses in einem Organismus. Da die Spaltungsarten des Eiweisses bei verschiedenen Thierklassen verschiedene sind, so muss für die Zerlegung des Eiweisses bei Thieren, welche Harnstoff abspalten und bei solchen, welche Harnsäure bilden, eine eigene Untersuchung angestellt werden. Ich beschränke mich in Folgendem auf die im Körper des Fleischfressers ablaufenden Vorgänge.

Man ist dabei in der Regel nur so verfahren, dass man mit Benützung des Verbrennungswerthes einer Eiweissorte und der des Harnstoffs allen N aus Eiweiss sich als Harnstoff abtrennen liess und die Differenzen Eiweiss—Verbrennungswärme des Harnstoffs gleich der Wirkung des Eiweisses im Körper setzt. Ich habe schon früher auseinandergesetzt, dass diese Betrachtungsweise unrichtig ist. Denn bei der Zerlegung des Eiweisses im Thierkörper bilden sich zwei Abfallproducte:

1. ein specifischer Harn,
2. Reste der Verdauungssäfte, welche von der Art des Eiweisses abhängig sind.

Der Harn ist niemals — dies wird weiter unten zu erörtern sein — eine reine Harnstofflösung, sondern enthält noch wesentliche Mengen anderer Stoffe; es ist also unrichtig nur die Verbrennungswärme des Harnstoffs vom Eiweiss abzuziehen und es ist des weiteren falsch, den Koth<sup>1)</sup> ausser Rechnung zu lassen.

Beide Abfallstoffe müssen also in eigenen Versuchen bestimmt werden. Ueber diese Verhältnisse habe ich schon vor einiger Zeit Mittheilung gemacht, ebenso über die Methode, welche eingeschlagen werden muss, sowie über den Nachweis der N-Oxydationsprodukte<sup>2)</sup>. Nach meiner Publication ist eine grössere Abhandlung Stohmann's<sup>3)</sup> erschienen, welche nur einige Berührungspunkte bietet, soweit es sich um Bestimmungen an den nämlichen Verbindungen handelt, dagegen nicht methodisch. Ich habe aber durch Stohmann's Publicationen eine wesentliche Verzögerung meiner Versuche erlitten, indem Stohmann die frühere Correctionzahl Rechenberg's verworfen hat, während ich meine Versuchsergebnisse mit Zugrundelegung der Zahl Rechenberg's berechnet hatte, so dass eine Umrechnung aller gewonnenen Daten nöthig wurde. Ich habe, übrigens die neueren Angaben Stohmann's, soweit es ohne bedeutende Umänderungen des Manuscripts möglich war, überall berücksichtigt.

## 2. Methodik.

Zu den Versuchen wurde ursprünglich der von Frankland aus London bezogene Apparat benutzt, doch in der Weise abgeändert, dass der Glascylinder, welcher das Calorimeterwasser aufzunehmen hatte, mit einer mehrfachen Hülle von Leinwand umgeben wurde. Aussen deckte eine Weissblechkapsel dieselbe. Um zu verhindern,

1) Ich hebe nochmals um jegliche Missverständnisse fern zu halten, hervor, dass ich unter Koth hier niemals unverdaute Speisetheile verstehe.

2) Sitzungsberichte d. bayer. Akademie v. 5. Juli 1884. — Rubner, Calorimetrische Untersuchungen.

3) Stohmann, Calorimetrische Untersuchungen. Landwirthschaftl. Jahrbücher Bd. 13 S. 513 ff.

dass etwa eine Durchnässung der die Wärme schlecht leitenden Hülle eintrete, wurde an dem oberen Rande der Weissblechkapsel eine 2<sup>cm</sup> hohe Schicht von Paraffin eingegossen. Ein Deckel von Weissblech schützte vor einem Verlust an Calorimeterwasser, wie er namentlich bei etwas lebhaften Verbrennungen eintreten könnte. Die kupferne Taucherglocke ist bei vielen Versuchen beibehalten worden. Doch stand mir auch durch die Güte von Prof. Ernst Voit eine Taucherglocke aus Platin — wie sie Stohmann angegeben hat — zur Verfügung.

In einigen orientirenden Versuchen überzeugte ich mich, dass alle Einwände Stohmann's gegen die Frankland'sche Ausführung der Verbrennungen berechtigt sind. Die Kupferpatrone nimmt stets an den Verbrennungen Theil, eine Erscheinung, welche dem Beobachter allenfalls entgehen kann; wenn er die Verbrennung nicht ausserhalb des Calorimeters vorgenommen hat. Denn im Calorimeter blättert die Kruste von CuO beim Hinzutretenlassen von Wasser ab und kann das CuO sich im Calorimeterwasser theilen, so dass seine Gegenwart entweder übersehen oder die Grösse seiner Beteiligung an der Verbrennung unterschätzt werden kann.

Ebenso richtig ist Stohmann's zweiter Einwand gegen Frankland, dass derselbe nämlich zu prüfen unterlassen habe, ob bei jedem Versuche das entstandene Chlorkalium gelöst war. Man darf nämlich, wenn man einige Zeit nach der Vollendung eines Verbrennungsversuches das Calorimeterwasser gemischt hat, nicht von vornherein annehmen, dass sich das in Wasser leicht lösliche Chlorkalium auch wirklich aufgelöst habe. Namentlich bei erheblichen Zusätzen von Bimsstein tritt die Lösung des Chlorkaliums so langsam ein, dass Stunden darüber verziehen können. Die zu Beendigung des Versuches vorhandene Chlorkaliummenge muss jedesmal direct durch Titrirung festgestellt werden<sup>1)</sup>. Da das Auslaugen des Chlorkaliums oft sehr lange währt, so habe ich, um das Calorimeter zu weiterem Gebrauche bereit zu haben, das Calorimeterwasser in ein Zuckerglas übergegossen, die festen Bimssteinschlacken in eine Reibschale gebracht und zerrieben, und nun mit dem Calori-

1) S. auch S. 263.

meterwasser die ganze Masse in das Zuckerglas übergespült. Nach 7 Stunden wurde die zweite Titrirung ausgeführt, welche den Beweis zu liefern hat, dass wirklich alles  $\text{ClO}_2\text{K}$  in  $\text{ClK}$  übergegangen ist. Unter Umständen verdampft eine erhebliche Menge von  $\text{ClK}$ .

Stohmann hat vorgeschlagen, die Substanzen anstatt in Kupferpatronen in solchen von Platin zu verbrennen. Diese Platinpatronen haben an geeigneten Stellen kleine Oeffnungen in der Wandung, welche vor dem Versuche mit Papierplättchen verklebt werden, sich sonach bei fortschreitender Verbrennung selbst öffnen und den Zweck haben, das Auflösen des Chlorkaliums durch Herstellung eines Wasserstromes durch die Platinpatrone zu erleichtern. Ich habe mich nun auch zu meinen ersten Versuchen einer derartigen Platinpatrone bedient; doch bin ich auf eine andere Art von Verbrennungshülsen aufmerksam geworden.

Zur Aufnahme des Verbrennungsgemisches kann nämlich recht gut ein dünner Glaszylinder verwendet werden, dessen Länge beliebig durch Abschneiden mit einem Glasdiamanten je nach der Menge an Verbrennungsmischung, welche zur Verwendung kommt, geändert wird. Diese anscheinend recht zerbrechlichen Hülsen gewähren eine Reihe von Vortheilen, welche die Platinhülsen nicht besitzen. Zunächst gestatten sie wegen ihrer Durchsichtigkeit recht genau die Füllung mit Substanz zu überwachen. Ausserdem ist es sehr leicht, den Zündfaden einzusetzen und dessen Glimmen zu verfolgen, was bei den Platinhülsen in manchen Fällen geradezu unmöglich ist. Da man nämlich nur eine Grösse der Platinhülsen dem Calorimeter beigegeben findet, so muss dieselbe bei grösseren oder geringeren Mengen von Verbrennungsmischung bis zu wechselnder Höhe gefüllt werden. Sie war oftmals nur bis  $\frac{2}{3}$  ihrer Höhe voll; es hat dann seine Schwierigkeit den Zündfaden einzusetzen, ihn anzuzünden und sein richtiges Abbrennen bis zu dem Momente, wo der Platincylinder in die Glocke eingesetzt werden soll, zu verfolgen. Diese Schwierigkeiten fallen bei dem Glaszylinder weg, da derselbe für den jedesmaligen Gebrauch in geeigneter Weise zugeschnitten wird. Bei manchen Substanzen, namentlich bei reichlichem Bimssteinzusatz, kann man, falls ein Platincylinder verwendet wird,

oft bemerken, dass durch das Zusammenschmelzen des Bimssteins den entweichenden Gasen der Ausweg versperrt wird; dann erfolgt nach kurzem Stillestehen der Verbrennung plötzlich ein kräftiger Stoss, welcher nicht nur Bestandtheile der Verbrennungsmischung herausschleudert, sondern dieselbe geradezu unterbrechen kann. Lässt man dagegen die Verbrennung im Glaszylinder vor sich gehen, so bemerkt man wie das Glas ebenso wie die Verbrennung fortschreitet, schmilzt. Die Form der Hülse wird also ganz erhalten.

Gibt es aber irgendwie Widerstände, so stockt die Verbrennung nicht, sondern die gespannten Gase bauchen das Glas aus, die Blase platzt und die Verbrennung geht ruhig weiter.

Bei dem Stohmann'schen Platincylinder vermitteln, wie oben schon gesagt, vier 3<sup>mm</sup> weite Oeffnungen die leichtere Lösung des Chlorkaliums. Bei meinem Verfahren entstehen zahllose kleine Risse in dem Glaszylinder, sobald das Wasser denselben berührt, und durch diese Risse kann das Wasser frei cirkuliren. In vielen Fällen zerfällt der Glaszylinder in eine grosse Anzahl kleiner Stücke. Nach der Verbrennung kann man leicht erkennen, ob die Bestimmung im Wesentlichen gelungen ist. Soweit das Glas der Glühhitze ausgesetzt war, — also die Substanz verbrannt ist, besitzt es Sprünge und Risse; an Stellen, wo aber unverbrannte Substanz liegt, ist das Glas völlig intakt.

Die von mir verwendeten Glaszylinder werden in einfacher Weise auf dem Boden des Mischers festgehalten. An dem Mischer befindet sich ein einfacher Ansatz, in den man sonst die Verbrennungszylinder zu stecken pflegt. In diesen Ansatz habe ich einen Ring aus Blech mit drei Zinken befestigt. Der Ring ist aufgeschnitten; auf ihn drückt seitlich eine Schraube, so dass seine Weite variirt werden kann, wie es eben die verschiedene Weite der gläsernen Verbrennungszylinder nöthig macht.

Die Zeit der Verbrennung wurde mit einer genau gehenden Secundenuhr gemessen. Mit dem Momente der Ablesung der Temperatur des Calorimeterwassers wurde dieselbe in Gang gesetzt. Die Zeit bis zum Beginn der Verbrennung der Mischung währte fast immer zwischen 60 — 70 Secunden. Die Zeit der Verbrennung

der letzteren wechselt natürlich mit der Art der Substanz. Von der Beendigung der Verbrennung bis zum Ablesen der Endtemperatur des Calorimeterwassers vergingen unter sorgfältigem Mischen des ersteren drei Minuten. Ich habe bei vielen Untersuchungen gesehen, dass man auch bei 5 Minuten langem Mischen nicht alles Chlorkalium in Lösung bringt und habe daher vorgezogen, nur kurz zu mischen, weil dies Verfahren dann den Vortheil bringt, dass die Temperaturcorrection für die Strahlung um 40% kleiner wird.

Der Wasserwerth meines Calorimeters ist bereits gelegentlich der Bestimmung der Lösungswärme des Harnstoffes<sup>1)</sup> mitgetheilt worden. Ich kann hier hinzufügen, dass ich ausser diesem noch vielfach die Bestimmung des Wasserwerthes des Calorimeters wiederholt habe und dass diese Werthe mit ersteren in Einklang stehen. Ebenso wie der Wasserwerth ist auch die Corrections-tabelle für die Strahlung schon angegeben worden. Der Wasserwerth des Calorimeters gilt nur für die zu manchen Bestimmungen verwendete kupferne Taucherglocke; ich habe aber auch eine solche Glocke von Platin verwendet. Für diese Fälle habe ich den ersteren einfach berechnet, was einwandslos geschehen kann, da die specifische Wärme von Kupfer und Platin bekannt ist: ich habe bei Bestimmungen mit der Platinglocke die Zahl 2157 zu Grunde gelegt (2000<sup>cm<sup>3</sup></sup> Wasserfüllung: 157 = Wasserwerth). Dieselben sind hier selbstredend andere als die von Rechenberg mitgetheilten, da sie abhängig sind von der Fütterung des Apparates mit schlechten Wärmeleitern, dem Wasserwerth und der Art der Bestrahlung durch den Beobachter.

Rechenberg<sup>2)</sup> erhielt z. B.

pro 2° Unterschied zwischen Luft und Calor.  $t + 0,063^{\circ}$ ,  
mein Apparat gab

pro 2° Unterschied " " " "  $+ 0,040^{\circ}$ .

Luft- wie Wasserthermometer waren gleicher Einrichtung und zwar umfassten dieselben, um die Theilung möglichst gross machen zu können, nur das Intervall von 13—22°; sie gestatteten noch

1) Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 414.

2) a. a. O. S. 6.

0,005° abzulesen und wurden durch mehrmalige Abtrennung von Quecksilberfäden, welche die Länge von 0,8° hatten, calibriert.

Die Art der Mittheilung der Versuchsergebnisse dürften leicht verständlich sein;  $T$  = Lufttemperatur; da dieselbe während eines Versuchs nicht ganz constant bleibt, so habe ich unter  $T$  die Mittelwerthe eingetragen.  $ta$  = Temperatur des Calorimeterwassers zu Beginn des Versuchs,  $tz$  = Endtemperatur;  $Str$  bedeutet die Correction für die Strahlung;  $ClK_1$  die unmittelbar bei Beendigung des Versuchs gelöste Chlorkaliummenge,  $ClK_2$  die nach vollkommener Lösung des Chlorkaliums bestimmte Grösse;  $w_1$  den Bruttowerth an Wärme;  $w_2$  den Wärmewerth nach Abzug der Lösungswärme des ungelöst gebliebenen Chlorkaliums;  $w_3$  den Wärmewerth nach Abzug der Correctionszahl und der Verbrennungswärme der zugesetzten Stoffe, d. h. den Nettowerth der zu bestimmenden Substanz.

Die Grundlage für alle calorimetrischen Untersuchungen, welche mit Hilfe der Frankland'schen Methode ausgeführt werden, bildet die Richtigkeit der sogenannten Correctionszahl, d. h. der Werth für die Zersetzungswärme des  $ClO_3K$  und für die Lösungswärme des gebildeten  $ClK$ . Frankland<sup>1)</sup> hat dieselbe empirisch auf zwei Wegen bestimmt, 1. indem er eine Substanz im O-Strom verbrannte und indem er den gleichen Versuch mit chlorsaurem Kali ausführte; 2. indem er eine Substanz mit wechselnden Mengen von chlorsaurem Kali verbrannte.

Er kam dabei zur Zahl 516<sup>2)</sup>.

Da die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis sowie die Lösungswärme von  $ClK$  in Wasser bekannt sind, lässt sich dieselbe auch berechnen.

Nimmt man nach Thomsen<sup>3)</sup> die Bildungswärme von  $ClK + 3 O$  zu  $-9770$  cal. (! pro Molekül), so hat man für  $13,3^{\circ}$   $ClO_3K$   $1064,1$  cal., und da  $13,3 ClO_3K = 8,07 ClK$  und  $1^{\circ} ClK = -60,0$  cal.<sup>4)</sup> Lösungswärme ist, in Summa also  $= 484,2$  cal., so hat man als Correctionszahl  $1064,1 - 484,2 = 580$  cal.

1) a. a. O. S. 186.

2) Umgerechnet auf die von Stohmann und mir benützten  $13,3^{\circ} ClO_3K$ .

3) S. Naumann, Handbuch der Thermochemie S. 450.

4) Nach Rechenberg, Journal für prakt. Chemie 1879.

Stohmann<sup>1)</sup> hat den Correctionswerth auch empirisch bestimmt und war dabei in seiner ersten Veröffentlichung auf die Zahl 602 Cal. gekommen. Der Ueberschuss gegenüber der Rechnung erklärt sich zur Genüge dadurch, dass Stohmann's Zahl auch die Correctur für die Papierplättchen und den Zündfaden enthielt.

Wesentlich abweichend von diesen drei Werthen ist Rechenberg's<sup>2)</sup> Zahl mit 490 Cal.; die aber durch zahlreiche und mit allen möglichen Cautelen ausgeführte Versuche gestützt erschien. In der neuesten Publication Stohmann's ist die Zahl Rechenberg's ganz verworfen worden, obschon der Fehler, welche die abweichenden Angaben des letzteren erklärt hätte, nicht gefunden wurde. Damit sind auch die Verbrennungswärmen von Rechenberg um etwa 5% zu hoch gefunden worden und unrichtig. Stohmann<sup>3)</sup> stellt nun die Zahl 634 als neuen Correctionswerth auf, welcher, wie man sieht, ziemlich nahe dem Werthe Frankland's, dem berechneten Werthe und den früheren Angaben Stohmann's steht. Denn indem die von letzterem verwendeten Papierplättchen 12—6<sup>mg</sup> wiegen und 1<sup>g</sup> Cellulose = 4146 cal.<sup>4)</sup> und der Rest der Zündschnur = 2,6<sup>mg</sup> angegeben wird, hat man

$$\begin{array}{r} \text{für die Plättchen} \quad 52,24 \\ \text{„ „ Zündschnur} \quad 10,78 \\ \hline = 63,02 \text{ cal.} \end{array}$$

dem berechneten Correctionswerth hinzuzufügen; also

$$\begin{array}{r} 580 \\ + 63 \\ \hline = 643 \end{array}$$

demnach eine vollkommene Uebereinstimmung.

Ich habe daher den von Stohmann jüngst angegebenen Correctionswerth als Grundlage benützt. Da aber bei meinen Versuchen keine Papierplättchen zur Verwendung kamen, so konnte nur:

$$\begin{array}{r} 634 \\ - 52 \\ \hline 582 \text{ cal.} \end{array}$$

1) Journal f. prakt. Chemie Bd. 19 S. 139.

2) a. a. O. S. 19.

3) a. a. O. S. 535.

4) Nach Stohmann a. a. O. S. 580.

in Rechnung gesetzt werden. 48 Stück meiner Zündschnüre wogen 0,148<sup>g</sup>. 1 Stück also ca. 3<sup>mg</sup>, was keine weitere Aenderung bedingt.

Als Beweis einer vollständigen Verbrennung sieht man den Nachweis an, dass sich im Calorimeterwasser soviel an Chlorkalium befindet, als den verwendeten 13,3<sup>g</sup> ClO<sub>3</sub>K entspricht. Bei Entwicklung einer grösseren Wärmemenge verdampft ein nicht unerheblicher Theil des ClK. Man kann den Verdampfungsverlust ermitteln, wenn man einen Theil des Calorimeterwassers zur Trockne verdampft. Ist der Trockenrückstand gleich der durch Titrirung gefundenen ClK-Menge, so ist die Zersetzung complet. Dies Verfahren führt nur bei aschefreien Substanzen zum Ziel. Da bei meinen Versuchen oft sehr an Asche reiche Substanzen verbrannt werden mussten, habe ich folgende Modificationen eingeschlagen.

500—600<sup>ccm</sup> Calorimeterwasser werden eingedampft, der Trockenrückstand in eine Schale mit Braunstein versetzt und sodann erhitzt, hierauf in Wasser auf 500—600<sup>ccm</sup> gebracht und aufs neue titirt. Ist die Zersetzung eine vollständige, so darf bei dieser erneuten Titrirung nicht mehr Cl gefunden werden als vor dem Glühen mit Mangan.

Um die Berechnung der Verbrennungsversuche möglichst zu vereinfachen, stellt man den Titer der Silberlösung so, dass 1<sup>ccm</sup> Silberlösung, welche für 50<sup>ccm</sup> Flüssigkeit verbraucht wird, gerade so viel ClK entspricht, dass für 2000<sup>ccm</sup> 0,5<sup>g</sup> zu rechnen sind. Nachdem man 50<sup>ccm</sup> Calorimeterwasser weggenommen, setzt man neuerdings 50<sup>ccm</sup> destillirtes Wasser hinzu. Die Hälfte der für 50<sup>ccm</sup> verbrauchten Anzahl von Cubikcentimeter Silberlösung gibt dann in Gramm den Gehalt an ClK an, die Differenz zwischen dem unmittelbar nach der Verbrennung sowie nach 7—8 Stunden erhaltenem Werth gibt alsdann den Werth für das zu Ende des Versuches ungelöst gebliebene Chlorkalium an.

### 3. Bestimmung des Wärmewerthes der Zusatzstoffe.

Nicht alle Stoffe sind mit der aus chlorsaurem Kali und Braunstein bestehenden Verbrennungsmischung glatt zu verbrennen; viele geben unverbrennliche, manche ex-

plosive Gemenge, worauf von Stohmann und Rechenberg aufmerksam gemacht worden ist. Dagegen lassen sich mit Zuhülfenahme gut verbrennlicher Stoffe, sonst unverbrennliche ihrem Wärmewerthe nach bestimmen. Die explosiven werden durch Zusatz von Bimsstein, wie schon angegeben, zu einer gleichmässigen, langsamen Wärmeentwicklung gebracht. Fast alle jene Stoffe, welche für unsere Betrachtungen von Interesse sind, lassen sich nicht ohne Zusätze leicht verbrennlicher Stoffe verbrennen; auch ist die Zuhülfenahme von Zusätzen bei N-haltigen Stoffen wegen der sonst sehr reichlichen Dämpfe von  $N_2O_4$  unvermeidlich. Manche Verbrennungsgemische geben eine ganz gleichheitlich ablaufende Verbrennung, dagegen ist die Anzündung mit einer gewissen Schwierigkeit verbunden; in diesen Fällen kann man leicht entzündliche Gemische obenauf als Zündmasse legen.

Die als Zusätze verwendeten Stoffe sind nur wenige. Am häufigsten kann Gebrauch von dem leichtbrennenden Rohrucker gemacht werden, indem er sowohl als Zündmasse dient, bei manchen Stoffen aber, welche eine hochliegende Anzündungstemperatur haben, auch zur Fortleitung der Verbrennung durch die Masse hindurch verwendet werden kann.

Als Zusatz zu N-haltigen Körpern kann man den Rohrucker nicht benützen. In diesen Fällen lassen sich am besten entweder Fette, oder Fettsäuren, oder Naphtalin verwenden. Es sind in den unten angeführten Versuchen 1. Rohrucker, 2. Naphtalin, 3. Stearinsäure benützt worden.

### 1. Der Rohrucker.

Als Zusatzstoffe können beliebige Substanzen verwendet werden; chemische Reinheit derselben ist nicht erforderlich, sofern nur der Wärmewerth dieser Stoffe durch eigene Versuche festgestellt wird. Der von mir verwendete Rohrucker war käuflicher Hutucker, beim Trocknen ergab er keinen Gewichtsverlust; er enthielt eine Spur von Asche und war frei von Dextrose. Die mit diesem Präparate erhaltenen Zahlen sind folgende:

Tabelle über den Rohrucker.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	Verbrannt an Rohrucker	1 <sup>g</sup> gibt cal.
16,0	14,573	17,905	3,332	-0,024	4,31	8,11	7259,1	7030,5	6448,5	1,601	4028
19,4	17,149	19,919	2,770	-0,060	6,52	8,11	5946,0	5850,0	5268,0	1,326	3973

Im Mittel wurde nach obiger Tabelle pro 1<sup>g</sup> trockenem Rohrucker<sup>1)</sup> erhalten 4001 cal. Stohmann hat für Candiszucker die Zahl 3959 angegeben<sup>2)</sup>.

Ich kann hier nicht unterlassen noch einige Versuche über die zahlreichen Bestimmungen anzuknüpfen, welche mir anfangs bei Verwendung der Platinhülse zu Verlust gingen.

Da in diesen Fällen nur so viel an Chlorkalium im Calorimeterwasser nachweisbar ist, als chlorsaures Kali zerersetzt worden ist, chlorsaures Kali und Substanz aber innig gemengt waren, so kann man aus der Menge des gebildeten ClK auch berechnen wie viel Substanz verbrannt ist. Ich habe in folgender Tabelle einige der Verbrennungen angeführt, welche in der Weise berechnet sind, dass die gefundene Wärmemenge in Beziehung zu der aus dem ClK gerechneten Substanzmenge gebracht wird.

Nr.	Es verbrannte von der angewendeten Substanz	pro 1 <sup>g</sup> Rohrucker cal.	
1	88,9%	4233	} 4018
2	90,9%	4130	
3	92,7%	3984	
4	93,5%	4069	
5	93,7%	3951	
6	94,1%	3918	
7	94,7%	4011	
8	95,4%	4089	
9	96,2%	4032	
10	96,9%	4089	

1) 0,989 Rohzucker wiegen nach 24 Stunden bei 90–100° Hitze 0,9885 = 99,9% Tr.

2) a. a. O. S. 551.

Die Versuche sind geordnet aufsteigend nach dem zur Verbrennung gelangten Procentsatz; nach Ausschluss der beiden ersten Versuche, welche bedeutend höhere Werthe als alle folgenden geben, erhält man pro 1<sup>g</sup> Rohrzucker 4018 cal. Die einzelnen Werthe schwanken weit mehr als diejenigen, welche man sonst bei völlig gelungenen Verbrennungen erhält; das Minimum ist nämlich 3918 und das Maximum = 4089 = 4,3% Differenz. Der Fehler lag in diesen ersten missglückten Bestimmungen offenbar darin, dass die Substanzverbrennungsmischung nicht völlig abbrannte. Je grösser natürlich der unverbrannt gebliebene Procentsatz war, desto unbrauchbarer werden die Bestimmungen, weil alsdann die Lösungswärme der zu verbrennenden Substanz, sowie die des unzersetzten chloresäuren Kalis näher zu berücksichtigen wären. Es liegt mir sehr ferne der Verwendung unvollständiger Versuche irgendwie das Wort zu reden. Ich habe vielmehr in Folgendem stets fest gehalten nur Versuche anzuführen, welche eine völlige Zersetzung des chloresäuren Kalis zeigten. Allein es könnte doch in manchen Fällen erwünscht sein, eine Annäherungszahl zu erhalten; wenn z. B. nur wenig Substanz zu den Bestimmungen zu Gebote steht, und Fehlbestimmungen eingetreten sind. Zu einer Annäherungszahl genügt also auch die Verwendung einer incompleten Zersetzung.

Bei den folgenden Versuchen ist der Rohrzucker mit 4001 cal. pro 1<sup>g</sup> Substanz in Rechnung gekommen. Wenn Rohrzucker als Zündsatz zu benützen war, habe ich denselben nie ohne Bimssteinzusatz angewendet; es wurde stets 1<sup>g</sup> Oxydationsmischung mit 0,1<sup>g</sup> Rohrzucker und 0,2<sup>g</sup> Bimsstein gemengt. Bei Weglassung des Bimssteinzusatzes versagten einige Bestimmungen, indem auf die schnellere Verbrennung der Zündmasse, die langsamere der Substanz folgte, wodurch den Gasen Zeit gelassen war, sich abzukühlen und Wasser in die Taucherglocke gesaugt wurde.

## 2. Naphtalin.

Die Verbrennung vieler N-haltiger Körper war am besten mit Naphtalin zu reguliren. Das käufliche Naphtalin wurde ohne weiteres verwendet. Unter Zusatz von erheblichen Mengen Bimsstein wurde die Verbrennungsdauer in geeigneter Weise verlängert. Sie betrug in den einzelnen Fällen:

1. 45 Sekunden

2. 47 „

3. 40 „

4. 40 „

Die Chlorkaliumdämpfe waren mächtig, weshalb der Nachweis der completen Zerlegung des chloresäuren Kalis durch Verdampfen des Calorimeterwassers zu erbringen war. Es waren 0,2—0,3<sup>g</sup> ClK verdampft, wie man aus nebenstehender Tabelle ersehen kann.

Tabelle über das Naphtalin.

<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>z</sub></i>	<i>t<sub>z</sub>-t<sub>a</sub></i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	Verbrannt an Naphtal.	1 <sup>g</sup> Naphtalin gibt in cal.
16,5	14,762	18,580	3,818	-0,030	4,52	7,90	8311,9	8095,9	7514,9	0,768	9759
17,0	15,032	18,834	3,802	-0,031	4,73	7,90	8273,6	8070,6	7490,6	0,766	9778
18,5	15,893	19,694	3,801	-0,054	3,77	7,85	8220,0	7951	7371,0	0,755	9763
17,9	15,751	19,551	3,800	-0,068	3,88	7,85	8188,0	7924	7344,0	0,750	9792

Die Mittelzahl für das Naphtalin beträgt 9773 cal. pro 1<sup>g</sup>.

## 3. Die Stearinsäure.

Leider gelang es nicht eine grössere Menge von Stearinsäure zur Verbrennung zu bringen, alle Versuche 0,7—0,8<sup>g</sup> zu verwenden misslangen. Ich habe alsdann die von Rechenberg verwendete Mischung Stearinsäure und Rohrzucker zu gleichen Theilen verwendet (0,5 : 0,5); die Verbrennung gelang auch nur bei Anwendung einer geeigneten Zündschicht.

Tabelle über die Stearinsäure.

<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>z</sub></i>	<i>t<sub>z</sub>-t<sub>a</sub></i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	Verbrannt an Stearins.	1 <sup>g</sup> Stearinsäure gibt in cal.
18,7	17,265	20,553	3,288	-0,006	5,15	8,04	7200,7	7021,5	4242	0,435	9751
19,5	17,129	20,508	3,379	-0,047	5,70	8,03	7306,0	7161,0	4626	0,475	9740

Das Mittel der beiden Versuche gibt die Zahl 9745; während Stohmann für Stearinsäure<sup>1)</sup> 9413 angibt; Favre und Silbermann<sup>2)</sup> haben bekanntlich 9716,5 gefunden. Stohmann erklärt die Differenz dadurch, dass Favre und Silbermann wahrscheinlich eine unreine Substanz verwendet hätten. Da es sich in meinem Falle auch um käufliches, vielleicht nicht ganz reines Material gehandelt hat, kann die gewonnene Zahl nicht zum Entscheid über den Wärmerwerth der reinen Stearinsäure benützt werden.

#### 4. Die Verbrennung N-haltiger Stoffe.

Frankland hat die Verbrennung der N-haltigen Körper vorgenommen, ohne dass er Regeln gegeben hat, wie bei derartigen Versuchen etwa anders verfahren werden sollte, als bei den N-freien. Stohmann<sup>3)</sup> hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass bei den N-haltigen Stoffen keine glatte Zerlegung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und N stattfindet, wenn sie im Frankland'schen Calorimeter verbrannt werden, sondern mehr oder minder reichlich die rothgefärbten Dämpfe der Untersalpetersäure entstehen. Auch Berthelot<sup>4)</sup> hat das Auftreten von N-Oxydationsproducten bei Bestimmung der Verbrennungswärme des  $\text{NH}_3$  im O-Strome constatirt, und bei der Elementaranalyse N-haltiger Körper kann sie nur durch geeignete Vorsichtsmaassregeln vermieden werden. Im Calorimeterwasser findet sich dann Salpetersäure, welche bei Anwendung von in  $\text{NO}_3\text{H}$  löslichen Metallen auch eine Oxydation der Taucherglocke zur Folge haben kann. Es lässt sich aber wie Stohmann angegeben hat, die Bildung von N-Oxydationsproducten auf ein Minimum reduciren, wenn man durch geeignete Zusätze die Verbrennungstemperatur der Mischung höher legt, als dieses durch die zu untersuchende Substanz allein möglich wäre. Rechenberg reproducirte diese Regeln und fügte dann hinzu, dass die Verbrennung der Substanzen durch einen geeigneten Zusatz von Bimsstein zu verlangsamen sei. Nähere Mittheilungen sind bei der Ausführung meiner Versuche nicht vorgelegen.

1) a. a. O. S. 559.

2) Ann. de Chim. et de Phys. 1853 p. 439.

3) Journal f. prakt. Chemie Bd. 19 S. 142.

4) Compt. rur. 89 p. 882.

Die ersten Verbrennungsversuche mit N-haltigen Stoffen überzeugten mich von der Thatsache der mächtigen Entwicklung von N-Oxydationsproducten.

Ich habe nun zunächst die Menge der Oxydationsproducte zu bestimmen versucht. Welche Producte treten auf? Es ist nach der Natur der Verhältnisse bei dem Reichtum an Sauerstoff und bei der hohen Temperatur, welche in der Taucherglocke herrscht, zunächst nur an die Bildung von Untersalpetersäure zu denken. Bei ihrem Durchgange durch das Calorimeterwasser wird offenbar — in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Gasentwicklung — ein Theil absorbirt unter Bildung von  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$ , deren relative Mengenverhältnisse sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen lassen, da die Absorption in dem Apparate nicht überall unter den gleichen Bedingungen (Mengungsverhältnissen von Wasser und Untersalpetersäure) verläuft. Die in dem Wasser gelösten Säuren haben nun noch die weitere Unannehmlichkeit, dass bei Verwendung durch Säure oxydabler Metalle zur Herstellung der Taucherglocke letztere angegriffen wird. Dies trifft z. B. für die kupferne Taucherglocke zu; auch Manganoxyd kann durch die Säuren aufgelöst werden. Da man bei Verbrennung von N-haltigen Körpern die Untersalpetersäure deutlichst riecht, so wird also auch auf den sich verflüchtigenden Antheil der Untersalpetersäure Rücksicht zu nehmen sein.

Was nun zunächst die Bestimmung des im Wasser gelösten Antheils der N-Oxydationsproducte anlangt, so bin ich dabei in folgender Weise verfahren.

Vorversuche überzeugten mich von der Unzulänglichkeit der titrimetrischen Methoden der  $\text{NO}_3\text{H}$ -Bestimmung. Ich habe daher vorgezogen, zunächst die Gesamtmenge der N-Oxydationsproducte als  $\text{NO}$  festzustellen, und zwar benützte ich dem Wesen nach das Schlösing'sche<sup>1)</sup> Verfahren. 600—900<sup>cem</sup> des Calorimeterwassers wurden sofort nach der Verbrennung mit Barytwasser versetzt bis die Reaction eben alkalisch geworden war. Jeder Ueberschuss wurde vermieden; sodann ist

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 1 S. 38.

ohne vorherige Filtration in einer geeigneten Porzellanschale eingedampft. Die getrocknete Salzmischung wurde sodann mit dem Spatel abgelöst und in ein kleines 200 – 250<sup>ccm</sup> fassendes Kölbchen gebracht; was sich mit dem Spatel nicht ablösen lässt, wird sorgfältig mit wenig Wasser nachgespült. Das Kölbchen wird alsdann mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen, der ein Glasrohr mit langem Kautschukschlauch trägt, verschlossen. Das Ende des letzteren trägt ein kleines gebogenes Glasröhrchen. Nun bringt man die Flüssigkeit ins Kochen und entfernt damit die atmosphärische Luft aus dem Kölbchen. Man bringt später, wenn der Raum O-frei geworden ist, das gekrümmte Glasstück in eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür in  $\text{ClH}$ , nimmt die Flamme unter dem Kölbchen weg und beschleunigt durch Anblasen des Kölbchens die Abkühlung. Die  $\text{ClH}$ -haltige Eisenchlorürlösung wird dann eingesogen und nun muss darauf geachtet werden, dass nicht etwa durch rasche Entwicklung von  $\text{NO}$  (aus  $\text{NO}_2\text{H}$ ) die Flüssigkeit durch den Schlauch zurückgetrieben werde. Man klemmt ihn ab und beschleunigt die Abkühlung des Kölbchens. Ist genug Eisenchlorürlösung eingeflossen, so klemmt man den Schlauch ab und bringt ihn in verdünnte Salzsäure, lässt diese ansaugen und so den Schlauch auswaschen. Ist dies geschehen, so wird derselbe aufs neue geschlossen und das gekrümmte Glasröhrchen in die Oeffnung eines Bunsen'schen Gasometers hereingebracht. Derselbe enthält Quecksilber und nur wenig Wasser; ausserdem aber sind mehrere Kalistücke eingebracht worden. Nun lässt man Quecksilber in dem Kautschukschlauch ansaugen, vermeidet aber sorgfältig, dass etwas von dem ersteren ins Kölbchen herübergerissen werde. Erhitzt man nun, so macht sich alsbald positiver Druck bemerklich, das Quecksilber wird durch den Schlauch getrieben und die Gase ( $\text{NO}$ ) sammeln sich im Bunsen'schen Gasometer. Das Kochen muss namentlich bei Aufsuchung kleiner Mengen von  $\text{NO}_3\text{H}$  oder  $\text{NO}_2\text{H}$  lange Zeit und bis zu recht bedeutender Concentration der Lösung vorgenommen werden. Ist alles Gas übergetrieben, so lässt man es erkalten und treibt es nachher in eine Messröhre über. Die Controlversuche, welche ich über die Zuverlässigkeit der Methode anstellte, waren sehr befriedigend. In einem Falle wurde angewendet

0,0372<sup>g</sup>  $\text{NO}_3\text{H}$  und nach dem eben beschriebenen Verfahren gefunden 0,0354<sup>g</sup>  $\text{NO}_3\text{H}$ .

In dieser Weise sind also  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$  zusammen bestimmt worden. Die  $\text{NO}_2\text{H}$  ist direct durch Titirung mit  $\text{Mn}_2\text{O}_8\text{K}_2$  ausgewerthet worden, sonach ergibt also die Differenz zwischen dem ersten Werthe — dem Werthe für  $\text{NO}_2\text{H}$  den Werth der  $\text{NO}_3\text{H}$ . Der Titer für die  $\text{NO}_2\text{H}$ -Bestimmung wurde mittelst  $\text{NO}_2\text{Ag}$  empirisch gestellt. Bekanntlich ist die Methode wegen des langen Nachbleichens etwas unbequem. Ich habe daher in allen Fällen nach dem Ablauf zweier Stunden die Bestimmungen als beendet betrachtet. Es wäre nun direct fehlerhaft gewesen, wenn bei den Bestimmungen der N-Oxydationsproducte etwa nur Rücksicht auf diejenige Menge genommen worden wäre, welche sich im Calorimeterwasser gelöst befindet. Allerdings leitet man die Verbrennungen so, dass man keinen Geruch nach  $\text{N}_2\text{O}_4$  wahrzunehmen glaubt, aber es bleibt doch vorerst die Frage festzustellen, in wie weit der Geruchssinn als Reagens auf die  $\text{N}_2\text{O}_4$  gelten kann, d. h. ob man sich bei kaum bemerkbaren Geruch dahin entscheiden dürfe, dass die gebildete  $\text{N}_2\text{O}_4$  wirklich sich insgesammt im Calorimeterwasser fände. Es war also zunächst der flüchtig gegangene Theil des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu bestimmen. Ich verfuhr auf folgende Art. Als Material wurde Harnstoff gewählt, weil dieser nach allen bisher vorliegenden Daten zweifellos einer vollständigen Verbrennung die grössten Schwierigkeiten entgegen setzte. Eine bestimmte Menge wurde in später zu bezeichnender Weise verbrannt und die Menge der im Calorimeterwasser vorhandenen N-Oxydationsproducte in eben erörterter Weise bestimmt. Alsdann habe ich die gleiche Menge Harnstoff in ganz derselben Art in einem geschlossenen Raume verbrannt. Die Verbrennungshülse wurde in den von Rechenberg<sup>1)</sup> zu andern Bestimmungen schon verwendeten Mörser gebracht. Der Mörser, welcher einen oben leicht aufsetzbaren Deckel mit Gasleitungsrohr besitzt, war unter Wasser versenkt und konnten die Gase, welche bei der Verbrennung gebildet wurden, durch einen Schlauch in einen Kautschukbeutel

1) a. a. O. S. 245.

entweichen, der vorher mit etwas Barytwasser gefüllt worden war. Nach der Verbrennung wurde auch in den Mörser Barytlauge getrieben und unter Abhaltung der atmosphärischen Luft ordentlich durchgeschüttelt bis alle  $N_2O_4$  absorbiert war. Sodann wurde das Barytwasser, welches sich im Kautschukbeutel und in dem Mörser befand, zusammen mit dem nöthigen Waschwasser nach vorheriger Neutralisation eingedampft und der Rückstand untersucht. Im Mittel aus je zwei Bestimmungen erhielt ich:

1. Im Calorimeter verbrannt: Gesamtmenge der  $NO_2H$  0,367 g,
2. im Mörser " " " " " " 0,384 g.

Es ergibt sich daraus also ein kleines Uebergewicht von N-Oxydationsproducten auf Seite der Verbrennung im Mörser, nämlich:

$$\begin{array}{r} 0,384 \\ - 0,367 \\ \hline + 0,017 \end{array}$$

d. h. es erscheinen von 0,384 g  $NO_2H$  0,367 = 95,5% im Calorimeterwasser und nur 4,5% (0,017) sind mit den Chlorkaliumdämpfen entwichen. Diese Menge entzog sich fast völlig dem Geruche; man kann demnach mit Vernachlässigung unbedeutender Differenzen sagen, dass dann, wenn die Verbrennung so geleitet wird, dass kein Geruch nach  $N_2O_4$  auftritt, die Untersuchung des Calorimeterwassers allein, die Bestimmung der erzeugten Nitroverbindungen gestattet. Ich habe diese Thatsache schon mitgetheilt<sup>1)</sup>.

Ausser der  $NO_2H$  und  $NO_2H$  kommt unter Umständen noch ein weiteres Oxydationsproduct, das  $CuO$ , welches unter dem Einflusse der Säuren erzeugt wurde, in Betracht. Dasselbe wurde, wenn nöthig, in gewohnter Weise als  $CuO$  bestimmt.

Die Frage, ob man nun durch Zusätze N-freier Stoffe zu N-haltigen die Verbrennung wirklich so leiten könne, dass gar keine N-Oxydationsproducte auftreten, hat eine von mir selbst nicht erwartete Antwort erhalten. Ich habe nämlich auch bei N-freien Körpern, die von mir für die Aufsuchung von N-Oxydationsproducten angewendeten Methoden versucht und jedesmal constatiren können, dass

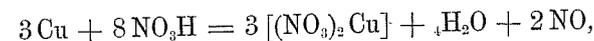
1) Sitzungsberichte der Akad. S. 371.

auch bei Verbrennung N-freier Körper Spuren von N-Oxydationsproducten auftreten (bis 7 mg  $NO_2H$  entsprechend). Dieses paradoxe Ergebniss findet seine Erklärung darin, dass eben ein guter Theil des atmosphärischen Stickstoffs, welcher sich in der Taucherglocke befindet und welcher namentlich in dem Pulver des Verbrennungsgemisches haftet, bei der Verbrennung in Verbindung mit dem O tritt und  $NO_2H$  und  $NO_2H$  bildet. Es können auch Spuren Kupfers zur Lösung kommen.

Damit ist also nun auch dargethan, dass man nie erwarten kann, in irgend welcher Weise die Bildung von N-Oxydationsproducten ganz zu vermeiden, wenn es auch ausser Frage liegt, dass keine Correctionen der erhaltenen Werthe dadurch zu veranlassen sind.

Da die Bildung der  $NO_2H$  und  $NO_2H$  (flüssig und gelöst), sowie die Bildung von  $(NO_2)_2Cu$  etc. nicht calorisch neutral verläuft, so kann bei reichlicher Erzeugung der genannten Producte eine Correction der erhaltenen Zahlen aber nothwendig werden. Da nun, wie oben erwähnt, die Verflüchtigung der  $N_2O_4$  in den untersuchten extremsten Fällen eine ganz unbedeutende ist, so wird eine Correction für dieselbe nicht angebracht werden müssen; es kommen also nur die in Wasser gelösten Oxydationsproducte in Betracht. Die Bildungs- und Verbrennungswärme dieser Verbindungen ist bekannt.

Die Verbrennungswärme wird zu gross gefunden, wenn  $Cu$  durch  $NO_2H$  angegriffen wird. Folgendes wird der Ablauf eines derartigen Processes sein:

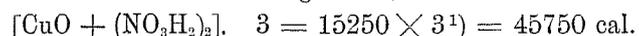


und darum die Wärmemenge, welche Kupfer bei der Oxydation mit  $NO_2H$  entwickelt<sup>1)</sup> und speciell bei einer obiger Gleichung entsprechenden Zersetzung,  $w = (Q - 12000)$ , wobei  $Q =$  der Verbrennungswärme des  $Cu$  mit freiem O; obige Gleichung entspricht sonach

$$3w = +78870 \text{ cal.}$$

1) Naumann S. 423.

Es wird aber nicht nur CuO gebildet, sondern auch Cu-Salz, also:

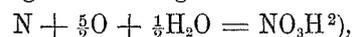


Man hat sonach als Summe der Prozesse:

1. Oxydation	78870
2. Salzbildung	45750
	124620 = 3 Cu,

also 1<sup>g</sup> durch Salpetersäure oxydirtes Kupfer unter Bildung von  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  würde 656 cal. liefern.

Die Bildung von  $\text{NO}_3\text{H}$  erfolgt unter den im Calorimeter verwirklichten Bedingungen nach folgender Gleichung:

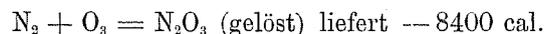


und zwar unter ziemlich beträchtlicher Wärmebildung, demnach gleichsinnig mit der Oxydation des Kupfers. Man erhält:

$$w = +14,300 \text{ cal.},$$

demnach 1<sup>g</sup> = +227 cal.

In entgegengesetztem Sinn fällt aber die Bildung von  $\text{NO}_2\text{H}^3)$ , indem eine merkliche Wärmebindung mit ihrer Entstehung verknüpft ist.



pro 1<sup>g</sup>  $\text{NO}_2\text{H}$  sonach -89,3 cal.

Bei allen complicirter als Harnstoff zusammengesetzten Körpern, selbst schon beim Harne, habe ich niemals mehr dieselbe grosse Menge von Oxydationsproducten auftreten sehen. Beim Koth oder den Eiweisskörpern war sie ausserordentlich gering. Nur dann kommen Störungen vor, wenn, etwa wie es beim Kothe eintreten kann, ungenügend zerkleinerte Haare beigemischt sind.

In manchen Fällen findet sich im Calorimeterwasser<sup>4)</sup> auch etwas Manganoxyd aufgelöst, wie man aus dem Auftreten eines

1) a. a. O. S. 490.

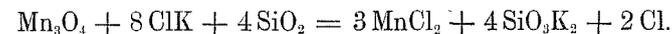
2) a. a. O. S. 432.

3) a. a. O. S. 432.

4) Die Mengenverhältnisse, in welchen Untersalpetersäure das Calorimeterwasser durchsetzt, sind in den nun mitgetheilten Werthen von Stohmann weit grösser als ich gefunden habe. Während ich 17<sup>mg</sup>  $\text{NO}_2\text{H}$  als flüchtige  $\text{N}_2\text{O}_4$  fand, wird gleichfalls für Harnstoff von Stohmann 63<sup>mg</sup>  $\text{NO}_2\text{H}$  und mehr angegeben. Dagegen stimmen später die absoluten Zahlen für die Oxydation befriedigend. a. a. O. S. 546.

braunen Niederschlages bei Zusatz von Ammoniak bemerken kann. Wenn darauf geachtet wurde, dass alsbald nach vollendeter Verbrennung die Flüssigkeit mit  $\text{NH}_3$  versetzt wurde, so trat keine Fällung auf<sup>1)</sup>. Es scheint also erst nach längerer Zeit eine Lösung zu Stande zu kommen; da ich die Lösung nur in den Fällen fand, in welchen auch Säure gebildet wird, so muss wohl die letztere, also z. B.  $\text{NO}_3\text{H}$  oder  $\text{SO}_3\text{H}_2$  (bei Eiweisskörpern), die Ursache der Lösung sein. Die Menge war in den untersuchten Fällen nur gering und betrug zwischen 0,040 und 0,060<sup>g</sup> Mn bei einer Bestimmung, als die saure Flüssigkeit längere Zeit Gelegenheit hatte, Manganoxyd aufzulösen. Es sind nun zwar die Wärmewerthe für die Umsetzung der Manganverbindungen nicht so vollständig bekannt, dass man die Grösse der durch die Lösung von Mangan nöthigen Correctur exact angeben könnte; ich schätze aber, indem ich bei den Mangansalzen den Eisensalzen analoge Verhältnisse voraussetze, den calorischen Werth der Lösung von 0,060<sup>g</sup> Mn zu +13,2 cal. Diese Zahl muss, weil der Flüssigkeit lange Zeit zur Lösung des Mn gelassen wurde, weit überschätzt sein. Man wird daher wohl annehmen dürfen, dass eine Correctur der Wärmewerthe, welche der Lösung von Manganoxyd Rechnung trägt, ausser Betracht bleiben kann.

Stohmann<sup>2)</sup> hat neuestens auf eine andere Quelle der Bildung von Mangansalz aufmerksam gemacht; er nimmt an, dass bei der Verbrennung mit chloresurem Kali und Braunstein sich stets etwas Chlor entwickle und gleichzeitig Manganchlorür entstehe. Die Vermittlung bei der Reaction bildet die durch den Bimssteinzusatz immer reichlich vorhandenen Kieselsäure, so dass man hätte:



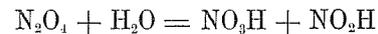
Die Menge des erzeugten Manganchlorürs nimmt zu mit der Höhe der bei der Verbrennung entstehenden Temperatur und zu mit der Menge des vorhandenen  $\text{SiO}_2$ .

Was die Mengenverhältnisse des im Calorimeterwasser vorhandenen  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$  anlangt, so war dieselbe wechselnd. Es wird zwar angegeben, dass wenn  $\text{N}_2\text{O}_4$

1) a. a. O. S. 373.

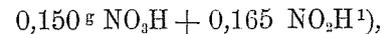
2) a. a. O. S. 542.

mit überschüssigem Wasser in Berührung komme, die Zerlegung der Gleichung



entspreche.

Ich habe aus  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb N}_2\text{O}_4$  entwickelt und dieselbe durch das Wasser des Calorimeters in raschem Strome, jedoch so, dass die aufsteigenden O-Blasen keinen Geruch nach  $\text{N}_2\text{O}_4$  zeigten, geleitet. Im Wasser war enthalten



also im Verhältniss von 10  $\text{NO}_3\text{H}$  : 11  $\text{NO}_2\text{H}$ . Dies entspricht der obigen Gleichung nicht, welche eine Relation von ungefähr 10 : 7 erfordert. Auch bei den Bestimmungen der Oxydationsproducte des N, bei den Verbrennungen der Substanzen ist, ausgenommen beim Harnstoff (0,277  $\text{NO}_3\text{H}$  : 0,259  $\text{NO}_2\text{H}$ ), ein relatives Ueberwiegen des  $\text{NO}_2\text{H}$  gefunden worden.

Die Bestimmung eines den Fehler, der durch die N-Oxydationsproducte entsteht, eliminirenden Correctionswerthes hat sonach ins Auge zu fassen

1. die Menge der  $\text{NO}_3\text{H}$ ,
2. die Menge der  $\text{NO}_2\text{H}$ ,
3. das gelöste Kupfer,

bei Verwendung der Platinglocke aber nur die Menge der  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$ .

##### 5. Art des Versuchs zur Bestimmung des physiologischen Wärmewerthes von Eiweiss.

Zur Bestimmung des physiologischen Wärmewerthes der Eiweisskörper wird allenthalben recht summarisch so verfahren, dass man annimmt, es sei von der Verbrennungswärme der ersteren nur die auf Harnstoff und auf dessen Verbrennungswärme umgerechnete N-Menge des Eiweisses abzuziehen. Dies Verfahren ist ein vollkommen unzulässiges und ich werde beweisen, wie fehlerhaft dies Verfahren ist. Ich habe schon früher ausgesprochen, dass höchst wahrscheinlich neben Harnstoff noch andere

1) Dies Gemisch greift Cu innerhalb 3 Min. nicht merklich an.

N-haltige Zersetzungsproducte im Harn<sup>1)</sup> auftreten und dass weiters auch der Koth als ein unzweifelhaftes Spaltungsproduct<sup>2)</sup> N-haltiger Körper angesehen werden müsse.

Wenn ich nun zunächst auf das eine Abfallsproduct, den Harn, eingehe, so findet man, dass theils angenommen wird, der Harn sei als eine Harnstofflösung zu betrachten, andererseits aber wird auf die grosse Zahl von Verbindungen hingewiesen, welche nicht Harnstoff sind. Zweifellos ist es nun richtiger, das Augenmerk darauf zu lenken, den Harn nicht als Harnstofflösung zu betrachten, allein man hat in der Regel zu wenig aus einander gehalten, dass auch die Reichlichkeit der im Harn vorhandenen Eiweisspaltungsproducte, die nicht Harnstoff sind, überschätzt wird, indem übersehen wurde, dass es sich beim Fleischharn u. dgl. zum grossen Theil nur wieder um eine Ausscheidung der für den Organismus in gewisser Richtung werthlosen Extractivstoffe der Nahrung handelt. Hier musste also getrennt werden:

1. zwischen den Zersetzungsproducten des Eiweisses selbst,
2. zwischen den mit ausgeschiedenen Körpern, welche aus den in der Nahrung eingeführten Extractivstoffen herrühren<sup>3)</sup>.

Fasst man also alles zusammen, so kann man sagen, dass eine genaue Angabe, welche Art von Stoffen sich im Harn nach Eiweissfütterung fände, nicht gemacht werden kann, dass aber höchst wahrscheinlich neben Harnstoff noch andere Stoffe vorkommen. In dieser Richtung ist besonders die von Voit aufgefundene Thatsache einer Kreatininabspaltung aus Eiweiss von Interesse.

Untersuchungen des Harns nach reiner Eiweissfütterung sind wohl nur wenige bislang ausgeführt worden; wohl vorzüglich deshalb, weil die Fütterung mit reinen Materialien kaum gelingt. Aber vorerst würde es genügen, extractivstoff-freie Mischungen zu geben. Eine derartige stellen die Fleischrückstände dar, welche nach der

1) Rubner, Ueber den Stoffverbrauch im hungernden Pflanzenfresser. Zeitschr. f. Biologie Bd. 17 S. 236 Anm. 2 1882.

2) Rubner, Zeitschr. f. Biologie Bd. 19 S. 344 Anm. 1 und S. 346—347.

3) Rubner, Vertretungswerthe S. 342 ff. und Ueber den Einfluss der Extractivstoffe etc. Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 265 ff.

Herstellung des Extractes bleiben; allein einerseits weigern sich die Hunde, dieselben in grösserer Menge aufzunehmen, andererseits ist das Material nicht gerade leicht verdaulich, wird vielmehr schlecht ausgenützt.

Nach einigem Ausprobiren ist es mir gelungen, eine brauchbare und leicht herstellbare Eiweissmischung zu finden; es ist dies mit Wasser völlig ausgelaugtes Muskelfleisch in frischem Zustande. Hunde nehmen dasselbe gierig auf und verzehren grosse Mengen von demselben. Die Ausnützung desselben ist eine ganz vollkommene. Diese Rückstände stellen also eine Mischung von Syntonin, Myosin und leimgebendem Gewebe dar, ein vorläufig vollkommen allen Ansprüchen genügendes Material.

Zur Darstellung desselben wird Fleisch zuerst mit Wasser von 35° angerührt und colirt, sodann mit wärmerem Wasser (bis 60°) mehrere Male ausgezogen. Den Process des Ausziehens kann man bei Anwendung einer hydraulischen Presse sehr erleichtern und schliesslich kann man diese Eiweisskuchen auf einen Trockengehalt von 30—35% bringen, indem man sie einige Zeit unter stärkerem Druck lässt. Bei kühler Temperatur hielt sich das Material lange Zeit unversehrt, geht aber allmählich selbst bei 0° in eine grauschmierige Masse über, anfänglich unter einem bemerkbaren Milchsäuregeruch.

Mit diesem Material habe ich nun Hunde längere Zeit gefüttert und betrachte den dabei erhaltenen Harn — als Eiweissarn. Man könnte zwar einwenden, dass etwa auch Extractivstoffe vom Körper des Thieres in den Harn hätten übergehen können. Dieser Einwand ist für eine längere Fütterungszeit ungültig und ausserdem findet die Abgabe von Extractivstoffen nur in sehr beschränktem Maasse und unter besonderen, hier nicht realisirten Bedingungen statt.

Kann man nun den nach Eiweissfütterung entleerten Harn wirklich als eine Harnstofflösung betrachten? Der Harn nach einer Fleischeiweissfütterung war heller als Fleischarn und sedimentirte nie. Ich habe den Harn in getrennten Portionen viermal des Tags aufgefangen, und zwar für die Zeit von 8 Uhr morgens bis 2 Uhr nachmittags, von 2 Uhr bis 8 Uhr nachmittags, von 8 Uhr abends

bis 2 Uhr morgens und von 2 Uhr bis 8 Uhr morgens. Zu jeder dieser Zeiten gab der Harn den Nachweis von Indoxylschwefelsäure und ebenso den Nachweis von Kreatinin. Ich muss hier nochmals anfügen, dass ich mich aufs bestimmteste von der Abwesenheit des Kreatins in dem zugeführten Eiweisse überzeugt habe. Die quantitative Bestimmung ergab bei einer täglichen N-Ausscheidung von 13,22<sup>g</sup>

eine Kreatininmenge von 0,105<sup>g</sup>,  
indess der Hund im Hungerzustande etwa 0,221<sup>g</sup> pro Tag entleerte. Ausser den beiden genannten Körpern fand ich noch Phenol oder Kresol und Kynurensäure in dem Harn. Letztere frei von jeder Spur von Harnsäure betrug  
pro Tag 0,656<sup>g</sup>.

Nach anderen Stoffen habe ich nicht gesucht. Es ist das aber schon eine ganz erkleckliche Anzahl von Körpern, und dieses Resultat, dass nicht allein Harnstoff im Harn nach Eiweissfütterung vorhanden sei, wurde auch bestätigt durch eine Reihe anderer Beobachtungen, von denen nur folgende hier angeführt seien.

Die organische Substanz des Harns nach Eiweissfütterung ergibt eine Zusammensetzung, welche von der des Harnstoffs wesentlich abweicht. Der Gehalt an N in derselben ist kleiner als er für den Harnstoff zu fordern ist (46,6%), dagegen ist der C-Gehalt des Harns merklich höher als der des Harnstoffs. Würde sich nur der letztere im Harn finden, so müsste N:C sich verhalten wie

$$1 \text{ N} : 0,428 \text{ C},$$

man findet indess

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ N} : 1. 0,505 \\ 2. 0,514 \\ 2. 0,550 \end{array} \right\} \text{Mittel } 0,523^1),$$

demnach immerhin ein Ueberschuss von C von 20%.

Es kann hier nur darauf hingewiesen werden, wie unrichtig die Behauptung ist, der Harn sei als Harnstofflösung zu bezeichnen. Dass aber der Harn bei reiner Fütterung von Eiweiss auch wiederum

1) Die hier angeführten Zahlen sind Mittelzahlen aus drei, verschiedenen Hunden entlehnten Harnen.

etwas wesentlich vom Fleischharn verschiedenes ist, das kann hier füglich nur angedeutet werden, da später auf diese Verhältnisse näher eingegangen werden soll.

Bei der Unkenntniss, welche wir über die genaue Zusammensetzung des Harns sowie über die Verbrennungswärme selbst bekannter, in demselben auftretenden Verbindungen haben, kann nur die directe Bestimmung der Verbrennungswärme des gesammten Harnes Aufschluss geben über den Kräfteverlust, welcher die Grösse des physiologischen Wärmewerthes der Eiweissstoffe und verwandter Körper mindert.

Es stellen sich nun aber der Bestimmung der Verbrennungswärme des Harns manche Schwierigkeiten entgegen. Bekanntlich lässt sich der letztere bei hoher Temperatur nicht eintrocknen, ohne eine mehr oder minder wesentliche Zersetzung von Harnstoff; dieser zerlegt sich und  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  entweichen; je länger man trocknet, um so grösser wird die Menge des zersetzten Harnstoffs. Es bliebe allerdings ein anderer Weg der Trocknung unter der Luftpumpe, obschon auch hier die Möglichkeit der Zersetzung keineswegs völlig ausgeschlossen ist. Auch der Zusatz von Säuren ist für mich, wenigstens zur Bestimmung des Verbrennungswerthes nicht einwandfrei. Deshalb habe ich mich entschlossen, den Harn direct auf Bimsstein einzutrocknen, ohne jedweden weiteren Zusatz; dabei wurde allerdings ein Theil des Harnstoffs zersetzt. Es musste daher Sorge getragen werden, diesen Theil möglichst sorgfältig zu bestimmen; man kann dies, wenn man die Menge des zur Trocknung mit Bimsstein verwendeten Harns kennt und nun eine kleinere Probe zu einer sorgfältigen quantitativen Trockenbestimmung verwendet.

Man weiss dann, wie viel die grosse Probe, auf Bimsstein getrocknet, hätte an Trockensubstanz liefern sollen gemäss der exacten Bestimmung der Trockensubstanz in einer kleinen Probe. Die Differenz in beiden Gewichten ist verursacht durch Zersetzung des Harnstoffs.

Die Trockenbestimmung des Harns wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine abgemessene Menge wurde in eine Liebig'sche Ente

gebracht, welche zum Theil mit feinem Bimsstein (aber nicht allzu staubförmigem) gefüllt war. Durch die Ente strich ein mit concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  völlig wasserfrei<sup>1)</sup> gemachter Luftstrom und entführte das Wasser, dessen Verdampfen ausserdem durch Einsenken der Ente in ein Wasserbad begünstigt wurde. Der Luftstrom entführte natürlich auch  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ , welche aus der beim Abdampfen unvermeidlichen Zersetzung des Harnstoffs entstanden waren, da aber die Luft noch durch ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, welches titrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthielt, strich, so konnte dort das  $\text{NH}_3$  völlig wieder abgefangen werden und aus der Aenderung im Titer die Menge des zersetzten Harnstoffs berechnet werden. Es wurden gewöhnlich 10 — 15<sup>ccm</sup> Harn verwendet. Im Mittel wurde 14 — 17 Stunden im wasserfreien Luftstrom getrocknet. Nach Beendigung des Versuchs muss namentlich das Verbindungsrohr zwischen Ente und Erlenmeyer'schem Kölbchen sorgfältig mit Wasser ausgewaschen werden, da es  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> enthalten kann. Die Resultate, welche auf diese Weise erhalten werden, sind befriedigend.

Die Verbrennungswärme des Harns ist demnach aus zwei Componenten zu berechnen:

1. aus dem Wärmewerth der auf Bimsstein eingetrockneten Masse,
2. aus der Verbrennungswärme des Harnstoffs, welcher durch das Zersetzen der auf Bimsstein getrockneten Masse zu Verlust ging.

Es war also auch nöthig, die Verbrennungswärme des Harnstoffs zu bestimmen; wie dabei verfahren wurde, soll gleich näher besprochen werden.

Die bisherigen Berechnungen der Verbrennungswärme des Eiweisses haben nicht nur den Harn in ungenügender Weise berücksichtigt, sondern auch ein zweites Abfallsproduct des Eiweisses, den Koth, geradezu völlig ausser Acht gelassen<sup>2)</sup>, und doch ist, wie ich früher schon schätzungsweise auszuführen versuchte, die Fehlerquelle keine kleine.

1) Die Luft trat durch einen 40<sup>cm</sup> hohen, mit Bimsstein und conc. Schwefelsäure gefüllten Trockencylinder.

2) S. Vertretungswerthe S. 346.

Wie namentlich schon von Voit aufmerksam gemacht worden ist, stellt der Koth in manchen Fällen nicht etwa ein Gemisch von unverdaulich gebliebenen Stoffen dar, sondern ist als ein Stoffwechselproduct aufzufassen. Dieses letztere trifft beim Fleischfresser für das Fleisch oder die Eiweissstoffe des Fleisches zu; wie ich nachgewiesen habe, gilt dieses aber nicht für den Menschen<sup>1)</sup>.

Es hat sonach die Bestimmung des physiologischen Wärmewerthes der Eiweissstoffe und verwandter Körper festzustellen

1. den Wärmewerth der verbrennenden Verbindung,
2. den Wärmewerth der Abfallstoffe, nämlich:

- |                              |   |                                                                      |
|------------------------------|---|----------------------------------------------------------------------|
| a) den Wärmewerth des Harns  | } | des auf Bimsstein getrockneten Theils und des zersetzten Harnstoffs, |
| b) den Wärmewerth des Koths. |   |                                                                      |

Da wir nun ausserdem niemals die Nahrungsstoffe wasserfrei geniessen, sondern gequollen, und da die Abfallstoffe gleichfalls im gelösten oder gequollenen Zustande den Körper verlassen, so sind auch die Veränderungen zu bestimmen, welche der Wärmewerth der betrachteten Stoffe beim Lösen<sup>2)</sup> oder Quellen erleidet.

Es ist also festzustellen:

1. die Wärmetönung der eiweissartigen Körper beim Quellen in Wasser,
2. die Wärmetönung beim Quellen des Koths oder Lösen seiner Bestandtheile,
3. die Lösungswärme der Harnbestandtheile.

Die Wärmetönung beim Quellen des Eiweisses ist positiv, vielleicht auch die Quellung und Lösung der Kothbestandtheile; die Lösung der Harnbestandtheile — wenigstens die des Harnstoffs — verläuft unter bedeutender Wärmebindung, wie ich bereits experimentell dargethan habe.

1) Zeitschr. f. Biologie Bd. 15 S. 121.

2) Rubner, Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff im Wasser. Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 414 ff.

Die Zerlegungen der stickstoffhaltigen Körper im thierischen Organismus unterscheiden sich noch durch ein besonderes Verhalten von der Spaltung im Calorimeter. Bei fast allen Thieren treten bei der Durchwanderung des Darmes neben CO<sub>2</sub> und OH<sub>2</sub> andere Gase auf, H<sub>2</sub> oder Grubengas. Die quantitativen und qualitativen Verhältnisse sind sehr verschieden und noch nicht genügend gekannt. Durch diese Prozesse wird der Wärmewerth der Stoffe etwas herabgesetzt. Wir kommen später auf diese Frage zurück.

## 6. Die Verbrennungswärme des Harnstoffs.

- a) Auf trockenem Wege bestimmt.

Wegen des hohen Gehalts an N und der geringen Verbrennungswärme dieses Stoffs äussern sich alle Schwierigkeiten der Methodik in höherem Grade als bei allen übrigen Körpern und bis jetzt sind die Bestimmungen der Verbrennungswärme des Harnstoffs die mangelhaftesten gewesen. Schon die Frage der Zusatzstoffe, welche zu nehmen sind, ist von wesentlicher Bedeutung. Mit Zucker erhielt ich keine befriedigenden Resultate, indem die Entwicklung des N<sub>2</sub>O, fast gerade so kräftig schien wie ohne jegliche Beigabe. Mit Fetten waren schon bessere Resultate zu erzielen und schliesslich habe ich, zwischen Naphtalin und Stearinsäure wählend, mich für die letztere entschieden.

Der von Kahlbaum als rein bezogene Harnstoff wurde bei 93 — 97° getrocknet und jedesmal eine der zum Trocknen gestellten Proben untersucht, ob keine Veränderung des Harnstoffs eingetreten sei.

Eine völlige Vermeidung der Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist mir nicht gelungen, wenn auch, wie schon früher mitgetheilt wurde, durch den Geruch die Anwesenheit von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kaum zu erkennen war; es ist durch einen eigenen Versuch dargethan worden, dass man in der That die mit den Chlorkaliumdämpfen sich verflüchtigende N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vernachlässigen könne. Die nachfolgende Tabelle enthält die Zahlen über die Verbrennungsversuche.

Tabelle über den Harnstoff.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	Harnstoff verbrannt
17,3	16,312	20,326	4,014	+ 0,008	7,86	8,00	8824,3	8808,3	2575,7	0,9833
16,9	16,415	20,311	3,896	+ 0,018	7,93	8,00	8587,3	8576,3	2489,3	0,9488
17,3	14,934	18,814	3,880	- 0,011	7,46	8,00	8473,2	8433,2	2593,8	0,9731
16,9	15,835	19,576	3,741	+ 0,002	7,87	8,00	8212,0	8197,0	2535,0	0,9642

Aus ihnen kann aber unmittelbar die Verbrennungswärme für Harnstoff nicht abgeleitet werden, weil erst die Correction für die N-Oxydationsproducte und die Oxydation des Kupfers festzustellen ist. Im Mittel mehrerer Versuche habe ich erhalten:

$$\begin{array}{rcl}
 0,077 \text{ Cu oxydirt} & = & + 50,43 \text{ cal.} \\
 0,277 \text{ NO}_3 \text{ H} & = & + 62,88 \text{ „} \\
 & & \hline
 & & 113,31 \text{ cal.} \\
 0,259 \text{ NO}_2 \text{ H} & = & - 5,27 \text{ cal.,} \\
 \text{demnach Wirkung aller Prozesse} & & 113,31 \\
 & & - 5,27 \\
 & & \hline
 & = & + 108,04 \text{ cal.}
 \end{array}$$

Da nun im Mittel bei meinen Versuchen an Wärme erhalten wurden 2548,4 cal., so ist die wahre Wärmeentwicklung

$$\begin{array}{r}
 2548,4 \\
 - 108,0 \\
 \hline
 2440,4 \text{ cal.}
 \end{array}$$

Die mittlere Substanzmenge betrug 0,9673 g Harnstoff, woraus sich also für 1 g Harnstoff berechnen 2523 cal.

Diese Zahl 2523 steht scheinbar in Einklang mit der von Danilewsky gefundenen = 2537<sup>1)</sup>. Diese Uebereinstimmung ist aber eine ganz zufällige, insoferne sie dadurch herbeigeführt wird, dass Danilewsky die zweifellos zu verwerfende Zahl 2290 und 2404 mit in Rechnung gezogen hat. Wollte man aus seinen Bestimmungen überhaupt eine Mittelzahl nehmen, so käme man auf die Zahl

1) Centralblatt d. medicin. Wissenschaften 1881 S. 486.

2664 pro 1 g Harnstoff. Danilewsky bezweifelt allerdings später selbst seinen Werth 2537, weil seine Bestimmung technischer Schwierigkeiten wegen in diesem Falle auf Genauigkeit keinen Anspruch machen könnten<sup>1)</sup>. Er glaubt dagegen den Werth 2200, den Frankland fand, oder den von L. Hermann berechneten Werth annehmen zu sollen. Es ist mir nicht recht ersichtlich, warum Franklands Werthe gerade beim Harnstoff tauglich sein sollten, bei anderen Substanzen aber nicht? Frankland hat 2121 — 2302 cal. für den Harnstoff angegeben. Stohmann hat pro 1 g 2465 cal. gefunden; mein Werth ist also höher wie der von Stohmann, die Differenz beträgt

$$\begin{array}{r}
 2523 \\
 - 2465 \\
 \hline
 58 \text{ cal.,}
 \end{array}$$

in Procent ausgedrückt beträgt die Differenz 2,3 %, bei den technischen Schwierigkeiten also eine unbedeutende Differenz. Die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche ist gleichfalls befriedigend, indem Minimum und Maximum nur um 1,4 % differiren, in gleicher Weise differiren bei Stohmann<sup>2)</sup> beide um 1,5 %.

Es ist nicht ohne Interesse zu untersuchen, wie viel von dem Stickstoff des Harnstoffs als Oxydationsproduct auftritt. Im Mittel wurden 0,97 g Harnstoff verwendet, bei 46,6 % Stickstoff enthalten diese 0,452 g N. An Oxydationsproducten des N auf NO<sub>3</sub>H gerechnet, habe ich im Ganzen erhalten 0,37 g NO<sub>3</sub>H = 82,21 mg N; es sind demnach 18,1 % des Stickstoffs als Oxydationsproducte aufgetreten. Das ist immerhin ein sehr beträchtlicher Theil. Ich habe es nicht für günstig erachtet, kleinere Harnstoffmengen als 0,9 g zu verbrennen, weil alsdann die Fehler der Methode schon sehr stark auf das Endresultat einwirken können.

Die Nichtbeachtung der Oxydationsproducte, sowie die Vernachlässigung des oxydirten Kupfers hätte die Verbrennungswärme des Harnstoffs zu gross finden lassen, und zwar ist das Mittel ohne Correctur = 2634, der corrigirte Werth = 2523, somit hat die Correctur den Werth um 4,2 % herabgedrückt.

1) Biol. Centralblatt Bd. 2 S. 375.

2) a. a. O. S. 577.

Stohmann<sup>1)</sup> hat die Bildung der Stickstoff-Oxydationsstufen bei Verbrennung N-haltiger Körper näher verfolgt und gefunden, dass dieselbe mit der Steigerung der Temperatur des Verbrennungsgemisches keineswegs ab-, sondern zunimmt, also z. B. reichlicher Zusatz von Stearinsäure die Menge des N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> etc. erhöht. Es liegt darin eine Bestätigung der von mir schon mitgetheilten Angaben<sup>2)</sup>. In den angeführten Beispielen Stohmann's steigt durch Zugabe von Stearinsäure zu Harnstoff der Antheil des N, welcher oxydirt wird, von 27,4 auf 36,2 %. Es gibt natürlich auch ein Optimum des Mischungsverhältnisses zwischen Stearinsäure und Harnstoff, indem dabei relativ am wenigsten an N-Oxydationsproducten auftritt. Diesem dürften meine Zahlen nahe kommen. Ich habe im Mittel verwendet 0,97<sup>g</sup> Harnstoff, 0,5009<sup>g</sup> Stearinsäure und 0,116<sup>g</sup> Rohrzucker, dabei wurden nur 18 % des Stickstoffs oxydirt. Unter den von Stohmann aufgeführten Versuchen entspricht nur einer ähnlichen Gewichtsverhältnissen, nämlich der auf Seite 546 mitgetheilte, bei welchem 1,000<sup>g</sup> Harnstoff, 0,550<sup>g</sup> Stearinsäure und 0,040<sup>g</sup> Rohrzucker verbrannt wurden. Es fanden sich dabei 79<sup>mg</sup> N in Form von Oxydationsproducten vor, sonach 16,9% — was also recht befriedigend mit meinen Werthen übereinstimmt. Ueber diese Verhältnisse sind weiter unten noch ausführlichere Angaben gemacht worden.

b) Auf nassem Wege bestimmt.

Obschon die Uebereinstimmung der einzelnen Versuchswerthe bei Harnstoff eine befriedigende war und desgleichen der Correctionswerth für die Stickstoff-Oxydation etc. mit genügender Sicherheit eruirt war, so habe ich doch versucht, noch auf einem völlig anderen Wege Bestätigung, beziehungsweise eine Controle der beobachteten Wärmewerthe zu erhalten. Ich habe schon früher mitgetheilt, dass mir dies gelungen ist und dass die Verbrennungsmethode des Harnstoffs auf nassem Wege Werthe liefert, welche mit den im Frankland'schen Calorimeter gefundenen sehr wohl übereinstimmen<sup>3)</sup>.

Bei Aufsuchung einer anderen Methodik bin ich von der bekannten und interessanten Thatsache aus-

1) Landwirthschaftliche Jahrbücher Bd. 13 S. 543.

2) Sitzungsberichte d. Akad. S. 372.

3) Sitzungsberichte d. Akad. S. 377.

gegangen, dass der Harnstoff sich mit unterbromigsaurem Natron in der Weise zerlegt, dass CO<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub> und N auftreten; das ist also, wenn man will, eine Verbrennung auf nassem Wege. Die Oxydation mit chloresaurem Kali liefert die nämlichen Endproducte. Der einfachste Versuch überzeugte mich von der mächtigen Wärmeentwicklung, mit welcher diese Reaction verläuft und ich habe deshalb beschlossen, diese letztere genauer quantitativ zu verfolgen. Die Ableitung der Verbrennungswärme des Harnstoffs aus den bei diesen Versuchen gewonnenen Daten ist etwas complicirt, so dass ich mit einigen Worten die Verhältnisse etwas näher zu beleuchten für nöthig halte.

Die Zahlen der Verbrennung auf nassem Wege können nicht unmittelbar mit den Resultaten, welche auf trockenem Wege erhalten wurden, verglichen werden, da

1. bei der Zerlegung von Harnstoff durch unterbromigsaures Salz nicht nur die Verbrennungswärme des Harnstoffs frei wird, sondern auch noch ausserdem durch den Uebergang von BrOK in BrK Wärme entbunden werden muss. Diese Wärmemenge ist so bedeutend, dass sie nicht vernachlässigt werden kann. Sie lässt sich berechnen nach folgenden von Berthelot<sup>1)</sup> angegebenen Werthen:

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ Br}_2 \text{ (gasf.)} + 3 \text{ K}_2\text{O (verd.)} & = & 3 \text{ BrOK} + 3 \text{ BrK (gelöst)} = + 57 600 \\ 3 \text{ Br}_2 \text{ „} + 3 \text{ K}_2\text{O „} & = & 6 \text{ BrK} + 3 \text{ O „} = + 74 400 \\ \hline \text{demnach } 3 \text{ BrOK} = 3 \text{ BrK} + 3 \text{ O} & & = + 16 800 \end{array}$$

woraus sich für O eine Wärmeentwicklung von 5600 cal. ergibt.

2. Die bei der Zerlegung des Harnstoffs freiwerdende CO<sub>2</sub> entweicht nicht gasförmig, wie bei dem Frankland'schen Calorimeter, sondern sie wird neutralisirt durch das in der Bromlauge überschüssig vorhandene Kali. Die entwickelte Wärmemenge erscheint sonach um die Neutralisationswärme der gasförmigen CO<sub>2</sub> zu hoch. Diese letztere ist von Thommsen<sup>2)</sup> genau bestimmt worden. Sie beträgt für 1 Molekül und folgende Gleichung:



1) Compt. rend. 1884 p. 739 s.

2) S. Thommsen, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 21 S. 41.

3) In meinen Versuchen ist K<sub>2</sub>O verwendet worden; wie vielfache Analogien darthun, kann der Werth für Na<sub>2</sub>O dem für K<sub>2</sub>O gleichgesetzt werden.

3. Zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnstoffs auf nassem Wege sind Harnstofflösungen benützt worden. Da nun aber die Lösung des Harnstoffs in Wasser unter bedeutender Wärmeabsorption verläuft, so ist natürlich die Verbrennungswärme des gelösten Harnstoffs grösser als die des trocknen; es muss demnach die Lösungswärme des Harnstoffs bekannt sein.

4. Eine weitere Complication des Versuchs wird dadurch herbeigeführt, dass Harnstofflösungen fast niemals, namentlich nicht in so kurzer Zeit, wie es zu calorimetrischen Untersuchungen wünschenswerth ist, völlig durch BrOK zerlegt werden. Es ist daher nöthig, jedesmal auch die Menge des zersetzten Harnstoffs zu bestimmen, was am bequemsten durch Messung des entwickelten Stickgases geschehen kann.

5. Da die zur Zerlegung des Harnstoffs verwendete Bromlauge eine Salzlösung von ansehnlicher Concentration darstellt, ist ihre vom Wasser verschiedene specifische Wärme zu bestimmen. Ich habe, wie unten noch zu besprechen sein wird, in eigenen Versuchen letztere bestimmt.

Es sind in vorstehendem alle Differenzen zwischen den beiden calorimetrischen Methoden erörtert worden; wie aber auch aus dem Gesagten erhellt, sind alle Differenzen quantitativ bestimmbar und müssen daher die Resultate beider Methoden, auf gleiche Basis gebracht, mit einander übereinstimmen.

Was die Ausführung der Methode anlangt, so ist darüber folgendes zu bemerken.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnstoffs diente mir ein kleines Calorimeter, welches etwa 1200<sup>ccm</sup> Innenraum hatte. Es war mit einer dicken Hülle von Leinwand versehen und ausserdem mit einem Zinkblechmantel umgeben worden. Der Hals der als Calorimeter verwendeten Flasche hatte einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen; in der einen Oeffnung sass das Thermometer, welches ich sonst zur Bestimmung der *t* des Calorimeterwassers benützt hatte; in der Nähe des Calorimeters war wie sonst das Luftthermometer angebracht. Die zweite Oeffnung des Kautschukpfropfens enthielt ein Glasröhrchen, mit welchem ein Kautschukschlauch mit endständigem, gekrümmtem Glasröhrchen in Verbindung

stand; hier fand das entwickelte N-Gas seinen Ausweg. Das Stickgas wurde in einer Messröhre von 250<sup>ccm</sup> Inhalt gesammelt. Das Calorimeter ist zu jedem Versuche mit 1000<sup>ccm</sup> Bromlauge gefüllt worden.

Der Wasserwerth des kleinen Apparates wurde in folgendem bestimmt:

69,2	} Mittel 73,2 cal.
56,5	
85,0	
92,4	
65,0	
72,9	
36,6	
83,6	

In ähnlicher Weise wie für das grosse Calorimeter ist eine Tabelle für den Einfluss der strahlenden Wärme gewonnen worden und wurde in gleicher Weise wie bei ersterem corrigirt. Die Bromlauge wurde, um einen Vorrath für Versuche zu haben, sehr concentrirt hergestellt. Die Lösung wird vor dem Lichte geschützt aufbewahrt. 100<sup>ccm</sup> der concentrirten Lösung wurden für einen Versuch mit destillirtem Wasser von angemessener Temperatur verdünnt und ins Calorimeter eingeschüttet. Die specifische Wärme meiner (verdünnten) Lauge war durch umständliche und zeitraubende Versuche zu 0,9247 bestimmt worden. Das specifische Gewicht der Lauge war 1036,9. Es lässt sich aus diesen Daten der Wasserwerth einer Füllung leicht berechnen, denn man hat:

$$\begin{aligned} \text{Lauge } 1036,9 \times 0,925 &= 959,1 \\ \text{Wasserwerth des Apparates} &= 73,2 \\ 15^{\text{ccm}} \text{ Harnstofflösung} &= 15,0 \end{aligned}$$

$$\text{Wasserwerth der ganzen Füllung} = 1047,3^{\text{g}}$$

Ein Versuch verlief in der Regel in folgender Weise: Zunächst wird in ein Röhrchen aus feinem Glase die Harnstofflösung (gleicher Temperatur mit der Bromlauge) und zwar 15<sup>ccm</sup> gebracht. Das Röhrchen hat einen Henkel, der mittels eines feinen Leinenfadens hergestellt wird. Nun wird die Temperatur der Bromlauge und die Lufttemperatur bestimmt und zu gleicher Zeit die Secundenuhr in Gang gesetzt. Man bringt alsdann mit einer Pincette das mit Harnstofflösung gefüllte Röhrchen ins Calorimeter; es schwimmt auf der Bromlauge. Jetzt schliesst man den Kautschukpfropfen und drückt

ihn so lange ein, bis Luft aus dem unter Wasser gehaltenen Ende des Gasleitungsrohres entweicht. Das gekrümmte Glasröhrchen wird unter die Messröhre geschoben. Damit ist auch die erste Minute völlig abgelaufen. Nun schüttelt man das Calorimeter sachte, wodurch Harnstofflösung und Bromlauge mit einander in Berührung gebracht werden. Die Hauptmenge des Gases hat sich innerhalb der ersten Minute entwickelt. Man wartet noch bis zu Ende der zweiten Minute (dritten Minute, vom Beginn des Versuchs) und liest nun die Endtemperatur ab.

Die entwickelte Gasmenge wird unter Wasser abgelesen und die gebildete Wärmemenge auf die aus dem Stickgas berechnete Harnstoffmenge bezogen. Von der Bromlauge darf nichts durch den Kautschukschlauch mit fortgerissen werden.

In der eben beschriebenen Art sind folgende Versuche ausgeführt worden.

Tabelle über den Harnstoff.

Nr.	T	ta	tz	tz - ta	Str	w	Gas bei 0° und 760 mm	Harnstoff verbrannt:	1 <sup>er</sup> Harnstoff liefert:
1	18,32	19,056	20,523	1,467	- 0,037	1497	174,31	0,468	3198
2	18,22	18,654	20,142	1,488	+ 0,005	1522	176,30	0,474	3210
3	18,22	17,599	19,186	1,587	- 0,075	1583	176,30	0,474	3341
4	16,61	16,355	17,860	1,505	- 0,068	1505	—	0,473	3182
5	16,91	17,324	18,955	1,631	- 0,048	1658	188,69	0,506	3276
6	19,37	16,188	17,959	1,771	- 0,141	1707	187,05	0,502	3406
7	19,13	18,329	20,045	1,716	- 0,157	1633	190,59	0,511	3195
8	19,13	16,097	17,879	1,782	- 0,112	1749	186,17	0,500	3498

Die Bezeichnung der einzelnen Stäbe ist nach früher Gesagtem leicht verständlich.

Die Uebereinstimmung der Werthe ist keine so völlige, wie die Frankland'sche Methode sie ergeben hat, was ich auf die Unvollkommenheit der Apparate, welche zweifellos sich meinen ersten Versuchen gegenüber verbessern lässt, zurückführe. Ein für diese Zwecke neu herzustellendes Calorimeter müsste eine leicht handbare Mischungsvorrichtung enthalten. Minimum und Maximum schwanken (3182:3498) um 9%, mit Ausschliessung des letzten Werthes um 7%. Allein die Anzahl der Versuche berechtigt zur Bildung einer Mittelzahl.

1<sup>er</sup> Harnstoff gelöst liefert sonach 3288 cal.

Der wahre Wärmewerth des Harnstoffs leitet sich aus folgenden Zahlen ab.

Ein Molekül Harnstoff braucht 3 O zur Verbrennung; 3 O aus BrOK liefern . . . . . + 16800 cal.  
 es wird dabei ein Molekül CO<sub>2</sub> gebildet, dessen Neutralisationswärme gleich ist . . . . . + 26060 cal.  
 ausserdem kommt die Lösungswärme des Harnstoffs in Betracht; sie beträgt nach meinen Bestimmungen<sup>1)</sup> . . . . . + 3668 cal.  
 für ein Molekül Harnstoff, also Summe = + 46528 cal.

Es sind demnach für ein Molekül Harnstoff 46528 cal. abzuziehen, wenn die auf nassem Wege gefundene Zahl auf trocknen Harnstoff mit Entwicklung gasförmiger CO<sub>2</sub> (= Frankland'sche Methode) zurückgeführt werden soll. Sonach ist für den pro 1<sup>er</sup> Harnstoff gefundenen Werth 775,5<sup>er</sup> abzuziehen.

Man erhält auf diese Weise:

$$\begin{array}{r} 3288 \\ - 775 \\ \hline 2513 \text{ cal.} \end{array}$$

Die Vergleichung der beiden Methoden ergibt also:

1. Verbrennungswärme des Harnstoffs auf trockenem Wege . . . . . 2523 cal.
2. Verbrennungswärme des Harnstoffs auf nassem Wege . . . . . 2513 cal.

1) Rubner, Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff in Wasser. Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 414.

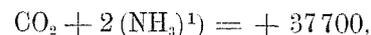
Man kann also die Uebereinstimmung beider Methoden (0,4 %) eine vollkommene nennen.

Die Methode der Wärmebestimmung bei der Zerlegung von Harnstofflösungen mit Bromlauge kann auch umgekehrt zu einer Methodik der Harnstoffbestimmung verwendet werden, mit eben demselben Rechte und Vorbehalte, mit welchen zur Zeit die Gasentwicklung als Harnstoffbestimmungsmethode allenthalben in Gebrauch ist. Die thermische Bestimmung des Harnstoffs ist unendlich viel einfacher als die Gasmessungsmethode und innerhalb 3 Minuten ein Versuch vollkommen beendet.

Es wäre wünschenswerth, die für den Harnstoff gefundene Verbrennungswärme vergleichen zu können mit Stoffen, welche ihrer Constitution gemäss demselben nahestehen. Die Kenntniss solcher Körper ist aber eine äusserst dürftige. Zunächst könnte man an eine Vergleichung folgender Körper denken:

1. kohlsaures Ammoniak  $\text{CO}_2 \text{N}_2 \text{H}_4$ ,
2. carbaminsaures Ammoniak  $\text{CO}_2 \text{N}_2 \text{H}_6$ ,
3. Harnstoff  $\text{CO N}_2 \text{H}_4$ .

Für das kohlsaure Ammoniak fehlen alle Vorbedingungen zur Berechnung. Für das carbaminsaure Ammoniak ist wenigstens die Bildungswärme bekannt.



die Verbrennungswärme ist also:

$$\begin{array}{r} 2 (\text{NH}_3)^2 = 2 \times 91,3 = 182,6 \\ - \quad 37,7 \\ \hline 144,9, \end{array}$$

sonach liefert 1<sup>g</sup> carbaminsaures Ammoniak 1875 cal., der calorische Werth von 1<sup>g</sup> O = 3,00 Cal. Da sich nun das carbaminsaure Ammoniak, wenn wir zunächst von der Anordnung der Atome im Molekül absehen wollen, vom Harnstoff nur durch einen Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheidet und dieser Eintritt ins Molekül von

1) Lechner, Wiener Akad. Ber. Bd. 78 S. 711.

2) Vorausgesetzt, dass die Verbrennungswärme des  $\text{NH}_3$  exact bestimmt ist.

keiner sehr tiefgreifenden Aenderung des Energieinhalts begleitet sein wird, so könnte man die Verbrennungswärme von 1 Molekül Harnstoff und 1 Molekül carbaminsaurem Ammoniak nahezu gleichsetzen.

Nun ergibt sich aus meinen Zahlen für 1 Molekül Harnstoff

$$151,38 \text{ Cal. (147,9 Stohmann),}$$

für ein Molekül carbaminsaures Ammoniak aber

$$144,9 \text{ Cal.},$$

also rund um 4,3 % weniger. Diese Zahl beruht darauf, dass die Verbrennungswärme des Ammoniaks wirklich = 91,3 Cal. pro Molekül sei. Im Uebrigen darf man annehmen, dass dieses in der Rechnung sich ergebende Deficit möglicherweise durch den Eintritt von  $\text{H}_2\text{O}$  in die Gruppe des Harnstoffs bedingt sei, da bei derartigen Vorgängen sehr häufig Wärme frei wird.

Bei Harnstoff ist der calorische Werth des O = 3,15 cal., den eben vorgeführten Zahlen entsprechend also etwas mehr als beim carbaminsauren Ammoniak pro 1<sup>g</sup> O frei würde.

Es ist auch die Bildungswärme von Oxamid<sup>1)</sup> und oxalsaurem Ammoniak bekannt. Beide stehen in ähnlicher Beziehung wie etwa  $\text{CO}_2$ ,  $(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{CON}_2\text{H}_4$ .

Aus der Verbrennungswärme von oxalsaurem Ammoniak =  $(\text{C}_2\text{O}_4 \text{N}_2 \text{H}_4)$  ergibt sich 187,4 Cal. pro 1 Molekül; indes ein Molekül Oxamid  $(\text{C}_2\text{H}_4 \text{N}_2 \text{O}_2)$  183,1 Cal. liefert.

Da nun in diesem Falle das oxalsaurer Ammoniak das Hydrat vorstellt, so wäre dieser Process der Hydratation (2 Mol. Wasser) unter Wärmeaufnahme erfolgt. Man erkennt sonach, dass die bisher vorliegenden Daten über die Verbrennungswärme von Körpern, welche dem Harnstoff nahestehen, kaum zum Vergleich herangezogen werden können.

Die von mir ausgeführte Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnstoffs auf ganz getrennten Wegen wird genügen, die Richtigkeit der Zahlen zu verbürgen; auch der neuerdings von Stohmann gefundene, mit mir genügend übereinstimmende Werth wird zur Befestigung der Thatsache beitragen.

1) Berthelot, Compt. rend. 1880 vol. 90 p. 784.

Anmerkung. Es ist hier einer Verwendung der Methode zu gedenken, welche ihr schon Berthelot<sup>1)</sup> gegeben hatte. Derselbe liess Brom zunächst auf verdünnte Lauge einwirken und diese dann durch NH<sub>3</sub> zerlegen. Für diese beiden Acte erhielt er:

$$\begin{array}{r} 3 \text{ Br auf } 3 \text{ Na}_2\text{O} \quad \quad \quad = + 18,0 \\ \text{verdünntes Ammoniak auf das Hypobromit} = + 88,8 \\ \text{also Totaleffect des ganzen Processes} \quad \quad \quad + 106,8 \text{ Cal.} \end{array}$$

Daraus berechnet sich dann die Bildungswärme von Ammoniak in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} 1. \text{ Bildung von } 3 \text{ BrK, } 3 (\text{Br} + \text{H}) + \text{aqu} \\ \quad = 3 \text{ BrH} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad = + 88,5 \\ 3 \text{ BrH verdünnt} + 3 \text{ Na}_2\text{O verdünnt} = \\ 3 \text{ Br Na verdünnt} + \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad = + 41,1 \\ \quad = + 129,6 \\ \\ 2. \text{ Bei der Bildung der gleichen Endproducte} \\ \quad + \text{N nach früherer Gleichung} \quad \quad \quad + 106,8. \end{array}$$

Die Differenz ergibt also die Bildungswärme des gelösten Ammoniak zu + 21,6 Cal.

Diese Zahl stimmt mit der, welche Berthelot<sup>2)</sup> durch directe Verbrennung von NH<sub>3</sub> in freiem O erhalten hat, nämlich + 21,0 Cal., gut überein.

Ich habe nun gleichfalls Ammoniaklösung, wie ich oben für den Harnstoff beschrieben habe, in meinem Calorimeter auf Bromlauge unter gleichzeitiger Bestimmung des entwickelten Stickgases einwirken lassen.

Im Mittel von vier Bestimmungen habe ich für 0,235 g NH<sub>3</sub> 1217 cal. erhalten, sonach pro 1 g NH<sub>3</sub> 5136 cal. bezogen auf die wirklich angewendete Menge von Ammoniak<sup>3)</sup>.

Das waren also pro 1 Molekül Ammoniak 87312 cal. Dieser Werth stimmt mit dem von Berthelot für den gleichen Vorgang gegebenen mit 88,800 Cal.<sup>4)</sup> genügend überein. Wie schon Berthelot sah und wie auch allgemein bekannt ist, zerfällt aber bei

1) Compt. rend. 1879 vol. 89 p. 879 s.

2) a. a. O. p. 882.

3) Die Lösung war mit SO<sub>3</sub> von bekanntem Gehalt titirt worden.

4) a. a. O. p. 879.

dieser Reaction nicht alles Ammoniak in H<sub>2</sub>O und N, sondern ein Theil desselben bleibt unzersetzt. Bei Berthelot waren etwa 10 % der angewendeten Ammoniakmenge nicht zerlegt worden; in meinen Versuchen waren es sogar 12,5 %. Daraus erklärt sich auch mein um 1,7 % von der Berthelot'schen Angabe differirender Werth.

Man wird nun nicht wohl nach der Menge des angewendeten Ammoniaks den Verbrennungswerth desselben berechnen dürfen, sondern man wird wohl die Menge des zersetzten Ammoniaks, jene Menge, welche wirklich in die Reaction eintrat, zu Grunde legen müssen. Dadurch werden die Zahlen für die Verbrennungswärme des Ammoniaks bedeutend erhöht. Die anfängliche Uebereinstimmung zwischen der Bestimmung der Verbrennungswärme des NH<sub>3</sub>, gemessen durch Verbrennung im O-Strome, und zwischen der Wechselwirkung von Brom, Natron und Ammoniak ist aufgehoben. Bezieht man die entwickelte Wärme auf die wirklich zersetzte Ammoniakmenge, so erhält man bei dem Hypobromit:

$$91,866 \text{ (pro 1 Mol. NH}_3 \text{ gelöst)}$$

$$90,251 \text{ nach Berthelot,}$$

indess die Verbrennung im O-Strome nur 82900 cal. pro 1 Molekül ergibt. Minimum und Maximum differiren demnach um 10,8 %.

Was nun die Ursache der Verschiedenheit sein mag, lässt sich schwer sagen. Einerseits besteht Uebereinstimmung zwischen der Verbrennungswärme von Harnstoff auf trockenem wie auf nassem Wege, andererseits stimmen die in ähnlicher Weise für Ammoniak gefundenen Zahlen nicht mit einander überein.

Gegen die Methode der Bestimmung der Verbrennungswärme des Ammoniaks im O-Strome scheint kein Einwand zu bestehen, wenn nicht etwa die Bildung von Oxydationsproducten des N, welche flüchtig waren, in Betracht kommt. In dem Condensationswasser sollen sich nach Berthelot allerdings nur Spuren von solchen neben etwas Ammoniak vorfinden.

Die vorbereitenden Fragen für die Bestimmung des physiologischen Verbrennungswerthes der Eiweisskörper und verwandter Körper sind damit erledigt. Ich gehe dazu über, die Ergebnisse der Versuche selbst nun mitzutheilen.

### 7. Der physiologische Verbrennungswerth der in Wasser unlöslichen Eiweissstoffe des Muskels.

a) Die Verbrennungswärme der Eiweissstoffe.

Die Herstellung des Materials für diese Untersuchungen ist bereits früher hervorgehoben worden<sup>1)</sup>. Die in der beschriebenen Weise erhaltenen Eiweissstoffe sind aber, ehe das Präparat zu den Bestimmungen der Verbrennungswärme verwendet wurde, noch weiter gereinigt worden.

Das Eiweiss wurde zunächst mit Alkohol überschichtet und dieser einige Male abgegossen, bis die Hauptmasse des Wassers der feuchten Eiweissstoffe entfernt war; sodann 14 Stunden auf dem Rückflusskühler gekocht und während dieser Zeit der Alkohol mit den gelösten Stoffen mehrmals abgegossen. Der Extract enthielt neben Farbstoff hauptsächlich Fett. Die Hauptmasse der Verunreinigung wurde auf diese Weise entfernt. Sodann wurde der Alkohol abdunsten lassen und dann weiters 12 Stunden mit Aether ausgekocht unter mehrmaliger Erneuerung und Abgiessen desselben.

Die Eiweisskörper hinterbleiben nun als eine völlig weisse papiermachéartige Masse. Die Zerkleinerung der letzteren bietet die allergrössten Schwierigkeiten, indem namentlich das leimgebende Gewebe dem Pulvern aufs hartnäckigste widersteht. Es wurde beim Pulverisiren öfters abgesiebt und der Rückstand durch Trocknen vom hygroskopischen Wasser befreit. Endlich gelang es, ein ausserordentlich feines, beim geringsten Neigen des Glases treibendes Pulver herzustellen.

Die Substanz ist nun fast völlig aschefrei; 100 Theile bei 110° trocken liefern nur 0,42% einer leicht rein zu erhaltenden Asche. Die elementare Zusammensetzung des Pulvers stimmte fast ganz mit den Werthen überein, welche für Syntonin vorliegen.

<sup>1)</sup> s. S. 278. Der Verlust ist bei Herstellung der Eiweissstoffe aus dem Muskelfleische ziemlich bedeutend.

3500 <sup>g</sup> Fleisch gaben	1510 <sup>g</sup>	wasserhaltige Eiweissstoffe mit	31%	Trockensubstanz
3500 <sup>g</sup> "	1760 <sup>g</sup>	" " " "	31%	" "
3000 <sup>g</sup> "	1550 <sup>g</sup>	" " " "	29%	" "

Für Syntonin<sup>1)</sup> wird angegeben:

C	H	N	O
54,1	7,3	16,1	21,5;

mein Präparat bei 120° getrocknet gab:

C	H	N	O
54,7	6,7	16,6	22,0.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme wurde das Eiweiss mit Bimsstein und Naphtalin gemengt; in einzelnen Fällen ist Rohrzucker als Zündmasse verwendet worden.

Die Verbrennungen sind im Allgemeinen leicht auszuführen. Die Werthe der einzelnen Versuche sind in folgender Tabelle eingetragen.

Tabelle über die in Wasser unlöslichen Eiweissstoffe des Muskels.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	Eiweiss ver- brannt	1 <sup>g</sup> Ei- weiss hefert also cal.
18,0	15,186	20,415	5,229	-0,019	4,94	7,75	11430,7	11240,7	7873,7	1,372	5739
16,6	14,070	18,590	4,520	-0,025	4,84	7,75	9862,0	9665,2	7007,2	1,223	5729
16,3	13,977	17,785	3,808	0	5,22	7,80	8213,8	8039,8	4423,8	0,774	5714
16,3	14,060	17,980	3,920	+0,006	4,82	7,84	8438,2	8240,2	4421,2	0,764	5786
16,7	14,125	18,220	4,095	0	4,92	7,69	8832,9	8640,9	4420,5	0,771	5734
16,5	13,957	18,040	4,083	-0,002	4,51	7,68	8802,7	8586,1	4343,5	0,751	5781
17,3	14,495	18,570	4,075	+0,005	6,03	7,70	8800,0	8674,6	4418,6	0,762	5797

Zu den beiden ersten Bestimmungen war die kupferne Taucherglocke verwendet worden, zu den übrigen aber die Glocke aus Platin. Wie bei der bedeutenden Wärmeentwicklung nicht anders zu erwarten war, sind bedeutende Mengen von Chlorkalium verdampft. Die einzelnen Resultate stimmen, wie man sieht, mit einander sehr

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler, Chem. Analyse S. 245 4. Aufl.

gut überein. Einen Unterschied zwischen den Resultaten, welche mit einer kupfernen Taucherglocke und der Taucherglocke aus Platin erhalten wurden, habe ich nicht finden können. Denn man hat als Mittel von 1 und 2 (kupferne Glocke) 5734 cal.

und bei NO 4 — 6 (Platinglocke) 5775 cal.

für ein Gramm trocknes Eiweiss.

Die Verbrennungen verliefen, selbst wenn grössere Mengen von Substanzen, z. B. 1,37<sup>g</sup> verwendet wurden, so, dass ein Geruch nach N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht auftrat. Dem entsprechend liessen sich auch nur Spuren von Stickstoff-Oxydationsproducten im Calorimeterwasser nachweisen.

Es fand sich als Gesamtmenge der Oxydationsproducte (nach Schlösing), auf NO<sub>3</sub>H gerechnet, nur

0,039 — 0,044<sup>g</sup>,

also Werthe, welche für eine Correctur des Resultats vollkommen belanglos sind.

In maximo waren 9,7<sup>mg</sup> N entsprechend an Stickstoffoxydationsproducten gebildet worden; auffallend blieb, dass die Hauptmasse in diesen Fällen nicht NO<sub>3</sub>H, sondern NO<sub>2</sub>H war. Da bei 4 — 6 0,763<sup>g</sup> Eiweiss zur Verbrennung benützt worden sind, welche 0,1266<sup>g</sup> N enthalten, so sind demnach nur 7,7 % des in dem Eiweiss vorhandenen Stickstoffes oxydirt worden.

Im Calorimeterwasser von Versuch 1 und 2 war offenbar durch die bei der Verbrennung von Eiweiss freiwerdende SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> etwas Kupfer gelöst worden.

Als Mittelwerth aller Bestimmungen ergibt sich für 1<sup>g</sup> der Eiweissstoffe des Muskels, welche in Wasser unlöslich sind:

5754 cal.,

das ist ein hoher Wärmewerth; er wird unter den bis jetzt vorliegenden Stoffen nur durch das Casein erreicht, für welches Stohmann 5715 cal. pro Gramm angibt<sup>1)</sup>.

Berücksichtigt man, dass mein Präparat noch etwas Asche enthält, so träfe auf 1<sup>g</sup> sogar statt 5754

5778<sup>g</sup> pro 1<sup>g</sup> aschefreier Substanz.

1) S. 580.

## b) Die Verbrennungswärme der Abfallstoffe.

### 1. Verbrennungswärme des Harns.

Um Material für die Verbrennungen zu erhalten, wurde ein kleiner Hund mit dem Eiweissmaterial<sup>1)</sup>, welches auch zu der vorstehenden Untersuchung gedient hatte, 8 Tage hindurch gefüttert.

Der Harn der ersten 6 Tage wurde für die folgenden Untersuchungen nicht verwendet, um dem Einwand zu entgehen, es fänden sich Stoffe in demselben, welche keine Zersetzungsproducte des Eiweisses, sondern als aus dem Körper ausgespülte Stoffe zu betrachten seien. Sonach ist also nur der Harn vom 7. — 8. Fütterungstage benützt worden (550<sup>ccm</sup> von 1047 sp. Gewicht auf 800<sup>ccm</sup> verdünnt).

Die entleerten 800<sup>ccm</sup> Harn enthielten 81,245<sup>g</sup> organische Substanz<sup>2)</sup>, an N war in dieser enthalten 32,864<sup>g</sup>.

Als nun 300<sup>ccm</sup> dieses Harns auf einer zureichenden Menge von Bimsstein (60<sup>g</sup>) frei auf dem Dampfbade getrocknet wurde, wog der Rückstand, als er zusehends trocken war, 27,70<sup>g</sup>, indess nach der Trockenbestimmung hätte gefunden werden sollen 31,02<sup>g</sup>.

Es fehlten demnach 3,32<sup>g</sup>, ein Verlust, welcher durch Zersetzung des Harnstoffs beim Trocknen entstanden ist. (Deficit = 10,7 %).

Die Harnbimssteinmischung ist nun für die Bestimmung der Verbrennungswärme benützt worden und zwar verwendete ich bei allen diesen Versuchen die aus Platin hergestellte Taucherglocke. Als Zusatz zur Harnbimssteinmischung wurde Naphtalin verwendet, da es sich in Vorversuchen am tauglichsten erwiesen hatte. Die Verbrennungswärme des von mir verwendeten Naphtalinpräparats ist oben<sup>3)</sup> angegeben worden.

Es wurden verschiedene Mengen der Harnbimssteinmischung verbrannt und zwar in den beiden ersten Versuchen je 4<sup>g</sup> davon, in den zwei anderen Versuchen aber nur je 3,0<sup>g</sup>.

1) Natürlich in frischem Zustande.

2) 15<sup>ccm</sup> Harn gaben im Mittel 1,5510<sup>g</sup> Trockenrückstand,  
30<sup>ccm</sup> " " " " 0,0534<sup>g</sup> Asche,  
in 15<sup>ccm</sup> ist demnach an organischer Substanz 1,5510  
— 0,0267  
1,5243<sup>g</sup>

= 81,245 pro 800<sup>g</sup>.

3) S. oben S. 267.

Die Versuchsergebnisse enthält die folgende Tabelle.

Tabelle über den Harn nach Fleischeiweissfütterung.

<i>T</i>	<i>ta</i>	<i>tz</i>	<i>tz-ta</i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	Harn-Bimsstein verbrannt
15.7	14,055	17,960	3,905	+ 0,011	6,94	7,96	8418,8	8348,0	3448,8	4,0907
15,5	14,142	17,980	3,838	+ 0,014	7,35	7,97	8293,7	8247,5	3350,0	3,9660
18,3	15,354	19,212	3,858	- 0,032	7,25	7,97	8253,6	8200,4	2663,9	3,1201
18,8	16,239	19,904	3,665	- 0,021	7,35	7,97	7860,1	7813,9	2669,4	3,0391

Für beide Gewichtsmengen sind jedesmal die Mengen der Oxydationsproducte bestimmt worden, um die Abhängigkeit dieser von dem N-Gehalte der Mischung kennen zu lernen.

Bei 4,0<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung fand sich im Mittel:

$$0,146 \text{ NO}_3\text{H}^1 \text{ (= } 32,4 \text{ mg N)}$$

$$\text{und } 0,085 \text{ NO}_2\text{H} \text{ (= } 25,3 \text{ mg N}).$$

Der calorische Werth der Correctur ist demnach:

$$\begin{aligned} &+ 33,14 \\ \text{und } &- 7,59 \\ &+ 25,55 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Für die Verbrennungen mit 3,0<sup>g</sup> Bimssteinmischung wurde erhalten bei Nr. 3 der Tabelle:

$$0,1852 \text{ NO}_3\text{H} \text{ (= } 41,1 \text{ mg N)}$$

$$0,079 \text{ NO}_2\text{H} \text{ (= } 27,7 \text{ mg N}).$$

Der calorische Werth dieser Producte ist:

$$\begin{aligned} &+ 42,99 \\ &- 7,07 \\ &+ 35,92 \text{ cal.} \end{aligned}$$

und für Nr. 4 der Tabelle:

$$0,212 \text{ NO}_3\text{H} \text{ (= } 47,06 \text{ mg N)}$$

$$\text{und } 0,077 \text{ NO}_2\text{H} \text{ (= } 25,00 \text{ mg N}),$$

1) S. oben S. 274.

sonach der calorische Werth der Producte:

$$\begin{aligned} &+ 48,1 \\ &- 6,9 \\ &+ 41,2 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Man erkennt sonach, dass durch die Verminderung der Harnbimssteinmischung von 4<sup>g</sup> auf 3<sup>g</sup> keineswegs auch eine Verminderung der Stickstoffoxydationsproducte eingetreten ist.

Corrigirt man die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Werthe mit den eben angeführten Correctionszahlen, so hat man:

$$\begin{aligned} 1. \ w_3 &= 3448,3 \\ &- 25,5 \\ &\hline &3422,8 \text{ cal., also } 1^g = 837,1. \\ 2. \ w_3 &= 3350,0 \\ &- 25,5 \\ &\hline &3324,5 \text{ cal., also } 1^g = 838,8. \\ 3. \ w_3 &= 2663,9 \\ &- 35,9 \\ &\hline &2628,0 \text{ cal., also } 1^g = 851,1. \\ 4. \ w_3 &= 2669,4 \\ &- 41,2 \\ &\hline &2628,2 \text{ cal., also } 1^g = 861,0. \end{aligned}$$

Im Mittel also pro 1<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung  
845,4 cal.

Die Betrachtung der Oxydationsproducte des Stickstoffs hat in diesem Falle besonderes Interesse und dient zur Ergänzung der früher besprochenen Verhältnisse<sup>1)</sup>. Die von mir schon früher ausgesprochene Behauptung, dass man nicht beliebig durch Zusätze von N-freien Substanzen die Bildung von Oxydationsstufen des Stickstoffs zu vermeiden im Stande sei, findet vollauf ihre Bestätigung<sup>2)</sup>.

Ist durch eine Verminderung der zur Verbrennung verwendeten Substanzmenge weniger Stickstoff oxydirt worden?

Es kann vorausgeschickt werden, dass in allen Versuchen je ca. 0,4<sup>g</sup> Naphtalin und 0,1<sup>g</sup> Rohrzucker als Zusatzstoffe verwendet worden sind.

1) Rubner, Calor. Untersuchungen S. 372.

2) S. oben S. 273.

Berechnet man  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$  auf ihren Stickstoffgehalt, so hat man bei Verbrennung von 4,0<sup>g</sup> Bimssteinmischung in Form v. Oxydationsprod. erhalten 57,7<sup>mg</sup> N, bei 3,0<sup>g</sup> " " " " im Mittel 69,4<sup>mg</sup> N, es ist also geradezu durch ein relatives Uebergewicht der N-freien Substanzen sogar eine vermehrte Oxydation eingetreten. Diese auffallende Erscheinung erklärt sich dadurch, dass überall, wo Stickstoff bei sehr hoher Temperatur mit Sauerstoff zusammenkommt, Untersalpetersäure entsteht; wenn man nun die Menge der Wärme liefernden N-freien Substanz gleich gross lässt und nur die Menge der N-haltigen Substanz variirt, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Flamme verlassen, bei der grossen Menge stickstoffhaltiger Substanz grösser sein als bei einer kleineren Menge. Es hat demnach die kleinere Substanzmenge, weil ihr Stickstoff die Flamme langsamer durchsetzt, mehr Chancen für die Oxydation.

Wie viel an Stickstoff ist nun in den betrachteten Fällen oxydirt worden?

Wie sich aus den mitgetheilten Zahlen entnehmen lässt, hat die Harnbimssteinmischung 31 % organische Bestandtheile enthalten; das ist also für 4 bzw. 3,0<sup>g</sup> der Mischung 1,24 bis 0,93<sup>g</sup> organische Substanz.

Die hierin enthaltene Stickstoffmenge ergibt sich aus folgendem: 300<sup>ccm</sup> Harn lieferten frisch untersucht 12,32<sup>g</sup> N; da aber beim Eintrocknen des Harns 3,32<sup>g</sup> Harnstoff zersetzt wurden, so bleibt als Stickstoffgehalt der Harnbimssteinmischung übrig:

$$\begin{array}{r} 12,32 \\ - 1,55 \\ \hline = 10,77 \text{ g.} \end{array}$$

Die Harnbimssteinlösung wog 87,7<sup>g</sup>; es enthielt also 1<sup>g</sup> ca. 0,1228<sup>g</sup> N,

4<sup>g</sup> demnach 0,4912<sup>g</sup> N

und 3<sup>g</sup> " 0,3684<sup>g</sup> N.

Die Oxydationsproducte betragen für den ersten Fall auf Stickstoff gerechnet 57,7<sup>mg</sup>, sonach also 11,7 % des Stickstoffgehaltes des verwendeten Harns; für den zweiten Fall ist erhalten worden: einmal 66,8<sup>mg</sup> N und dann 72,1<sup>mg</sup> N,

sonach sind 18,1 %  
und 19,5 %  
im Mittel also 18,8 %

des Stickstoffgehaltes oxydirt worden <sup>1)</sup>. Die Menge der N-freien Zusätze zu stickstoffhaltigen Körpern muss, wie man aus diesen Angaben erkennt, genau bemessen werden. Dies kann nur durch Vorversuche geschehen. Auf dem Wege durch Verminderung der Substanzmenge und Ueberwiegen der stickstofffreien Stoffe etwas erreichen zu wollen, würde man sehr irren.

Kehren wir nun, nachdem die Verbrennungswärme der Harnbimssteinmischung festgestellt ist, zurück zur Frage, wie viel der Verbrennungswerth des ganzen bei Eiweissfütterung entleerten Harns betrage.

300<sup>ccm</sup> Harn hatten 27,7<sup>g</sup> trocknen Harns geliefert und zwar ist auf 60,0<sup>g</sup> Bimsstein eingetrocknet worden. Es sind also 87,7<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung vorhanden gewesen. Der Wärmewerth derselben betrug

$$(87,7 \times 845,4) \quad 74,141 \text{ Cal.},$$

ausserdem aber gingen durch Zersetzung von Harnstoff zu Verlust 3,32<sup>g</sup> (à 2523 cal.) = 8,376 Cal.,

die Summe betrug sonach

$$\begin{array}{r} 74,141 \\ + 8,376 \\ \hline 82,517 \text{ Cal.}, \end{array}$$

das ist also der totale Verbrennungswerth der trocknen Bestandtheile von 300<sup>ccm</sup> Harn.

Wenn nun 400<sup>ccm</sup> Harn 16,432<sup>g</sup> N enthielten <sup>2)</sup>, so trifft auf 300<sup>ccm</sup> Harn 12,324<sup>g</sup> N, so dass demnach 12,324 N 82,52 Cal., also

$$1 \text{ N } 6,69 \text{ cal.},$$

an Wärmewerth entsprechen; das ist demnach mehr an Wärme als wenn der Harn nach Eiweissfütterung eine reine Harnstofflösung darstellen würde. 1<sup>g</sup> Harnstoff mit 0,466<sup>g</sup> N liefert 2523 cal.; auf 1 N trifft also 5,41 Cal.

<sup>1)</sup> Ich habe bei Verbrennung von 0,97<sup>g</sup> Harnstoff mit 0,5<sup>g</sup> Stearinsäure und 0,1<sup>g</sup> Rohrzucker (s. S. 285), d. i. bei 0,452<sup>g</sup> N ebenfalls 18% des Stickstoffs oxydirt gefunden.

<sup>2)</sup> S. oben S. 299.

300<sup>g</sup> Harn enthielten an organischer Substanz 30,486<sup>g</sup> mit einem Wärmewerth von 87,517 Cal., es lieferte also 1<sup>g</sup> organischer Substanz

2706 cal.

1<sup>g</sup> Harnstoff liefert 2523 cal., sonach wird bei Eiweissfütterung mehr an verbrennlicher Substanz entleert, als man bei alleiniger Abspaltung von Harnstoff erwarten dürfte. Das Plus beträgt + 7,2 %.

Es steht also dieses Ergebniss in Einklang mit den oben mitgetheilten<sup>1)</sup> Thatsachen, dass der Harn nach reiner Eiweissfütterung eine Reihe von Körpern enthält, welche nicht Harnstoff sind und dass der C-Gehalt des Harnes höher ist, als wenn reiner Harnstoff ausgeschieden würde.

Noch eine andere Thatsache sei bei dieser Gelegenheit angeführt. Zerlegt man den Harn mit BrOK und bestimmt die dabei auftretende Wärmemenge, so findet man, dass auf 1 Theil Harn, welcher zur Verwendung kommt, weit weniger Wärme frei wird, als wenn reine Harnstofflösungen benützt werden. Die neben Harnstoff vorhandenen Stoffe des Harnes sind theils durch Bromlauge nicht zerlegbar, theils werden sie nur sehr langsam zerlegt.

Während bei Harnstoff auf 1 Theil N 6,17 Cal. bei der Zerlegung mit Bromlauge frei werden, gibt Harn nach Eiweissfütterung nur ein Verhältniss von 1:6,00.

## 2. Die Verbrennungswärme des Kothes.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Eiweisskothes wurde ein grösserer Hund mit dem gleichen Futter wie der kleine, dessen Harn untersucht worden ist, gefüttert. Die von dem kleinen Hunde producirt Kothmenge war zu ausgedehnten Verbrennungsversuchen nicht hinreichend. Der etwa 25 Kilo schwere Hund verzehrte in 9 Tagen 1168,0<sup>g</sup> trocknes Eiweiss<sup>2)</sup> und lieferte 37,8<sup>g</sup> trocknen Koth, d. h. das Eiweiss wurde mit 3,24 % Verlust aufgenommen.

Die Berechtigung, die Ergebnisse der Untersuchung an dem grossen Hund zu verallgemeinern, ergibt sich aus der Ueberein-

1) S. oben S. 279.

2) Die frische Substanz hatte 29,4 — 31,0% Trockensubstanz enthalten.

stimmung der Ausnutzung bei dem grossen und dem kleinen Hunde. Letzterer schied bei proportionaler Fütterung von 100 Theilen Trockensubstanz 3,1<sup>g</sup> wieder im Kothe aus. Die Zusammensetzung des Kothes bei beiden Thieren war nahezu identisch.

Grosser Hund: Aschegehalt d. tr. Kothes 16,50 %, N-Gehalt 7,02 %  
 kleiner Hund: " " " 16,58 %, " 6,95 %

Die Verbrennungen sind unter Zuhilfenahme von Naphtalin vorgenommen worden. Die Substanz war bei 100° getrocknet. Folgende Tabelle enthält die Resultate<sup>1)</sup>.

Tabelle über den Fleischeiweisskoth.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	Substanz ver- braut	is liefert
18,0	15,504	19,601	4,097	— 0,034	3,77	7,94	8914,2	8639,4	4421,9	0,775	5706
18,1	16,593	21,414	4,821	— 0,004	3,67	7,84	10568,5	10294,3	6093,4	1,065	5719
17,1	15,451	20,622	5,171	— 0,010	4,18	7,65	11323,2	11078,4	7755,0	1,367	5673
17,9	15,628	20,203	4,575	— 0,052	4,48	7,66	9923,5	9696,1	6344,6	1,101	5762
16,9	14,603	18,727	4,124	— 0,046	4,59	7,66	8947,1	8725,7	5706,4	0,992	5752

Die Zerlegung war eine nahezu complete, obschon der Stickstoffgehalt der Substanz kein unbeträchtlicher war. Trotz aller Fürsorge war es unmöglich die Substanz bis zu jenem Grade der Feinheit zu bringen, der beim Pulverisiren des Eiweisses erlangt wurde. Wie man aus den mitgetheilten Zahlen sieht, hat dieser Umstand aber die Erlangung gleichmässiger Versuchsergebnisse nicht beeinflusst. Nur eine mit einer sehr grossen Substanzmenge angestellte Verbrennung lieferte einen etwas niedrigeren Werth.

Das Calorimeterwasser enthielt nach der Verbrennung nur unbedeutende Mengen von Stickstoff-Oxydationsproducten; auf NO<sub>2</sub>H gerechnet, betrug die Menge

0,02 — 0,04<sup>g</sup>.

1) Es war in diesem Falle die kupferne Taucherglocke benützt worden.

Die gelöste Kupfermenge war ganz unbedeutend. Man kann demnach von einer Correction der calorischen Werthe in diesem Falle völlig absehen.

Bei den hohen Temperaturen, welche bei der Verbrennung des Kothes auftraten, ist viel Chlorkalium verdampft. Wegen des hohen Aschegehaltes des Kothes kann die Bestimmung des verdampften Chlorkaliums nur in der oben von mir angegebenen Weise gemacht werden.

Nimmt man aus den in der Tabelle mitgetheilten Werthen das Mittel, so erhält man für 1<sup>g</sup> Eiweisskoth 5722 cal.

Da aber nur 83,5 % organische Substanz in demselben enthalten sind, so trifft auf 1 Theil organisch 6852 cal.

Die Zusammensetzung eines derartigen Kothes war:

100 Theile enthalten:	7,02 N
	46,92 C
	16,50 Asche.

Da von 100 Theilen trockenem Eiweisse 3,24 Theile trockener Excremente sich bilden, so gehen mit letzteren 18,539 Cal. verloren.

c) Uebersicht über den physiologischen Nutzeffect des Eiweisses.

Für den endgültigen Nutzeffect des Eiweisses erhält man folgende Berechnung: 100 Theile trockenes Eiweiss haben einen N-Gehalt von 16,59<sup>g</sup>. Von letzteren gehen 0,23<sup>g</sup> mit dem Koth ab, so dass hinterbleiben

16,59 <sup>g</sup> N
— 0,23
<hr/> 16,36 <sup>g</sup> N,

welche mit dem Harne austreten. Nach Seite 303 ist zu entnehmen, dass, bezogen auf den im Harne entleerten Stickstoff (als einer leicht bestimmbar Grösse), bei Eiweissfütterung pro 1 Theil des ersteren 6,69 Cal. an brennbaren Stoffen vorhanden sind; sonach also für 16,36<sup>g</sup> N die ansehnliche Menge von 109,45 Cal.

Wie schon berechnet worden ist, gehen bei 100 Theilen Eiweiss 3,24 Gewichtstheile mit dem Koth verloren, welche verbrennliche Theile im Werthe von 18,54 Cal. enthalten. Es ist also die Bilanz folgende:

100 Theile trockenes Eiweiss . . . . .	575,4 Cal.
Abfallstoffe { Harn 109,45 } Summe 127,99	128,0
{ Koth 18,54 }	
es verbleibt demnach . . . . .	<hr/> 447,4 Cal.

Es wäre zulässig diesen Werth als physiologischen Nutzeffect des Eiweisses zu betrachten, wenn sowohl das Eiweiss wasserfrei zugeführt würde, als auch die Abfallstoffe den Körper völlig wasserfrei verliessen. Das ist aber nicht der Fall. Man muss also noch in Betracht ziehen, wie sich die verschiedenen Producte zu Wasser verhalten.

Die Eiweisskörper quellen im Wasser. Quellungen erfolgen, wie Pouillet<sup>1)</sup> für organisirte und unorganisirte Körper dargethan hat, fast immer unter Wärmeentwicklung. Die Verbrennungswärme eines im Wasser gequollenen Körpers muss daher kleiner sein, wie jene des trockenen Körpers.

Nun liegen leider keine Bestimmungen über die Wärmeentwicklung bei der Quellung von Eiweisskörpern vor. Nur von einigen andern Stoffen kennen wir annähernd die Aenderung im Energiegehalt beim Quellen. Nägeli<sup>2)</sup> hat beobachtet, dass 40<sup>g</sup> Stärke (trocken) + 40<sup>g</sup> Wasser eine Temperaturerhöhung von 11,6° geben. Die specifische Wärme der Mischung = 1 genommen (was aber nicht genau ist), erhielt man 0,928 Cal., welche von der Verbrennungswärme der Stärke (40<sup>g</sup> à 4146 cal.<sup>3)</sup> = 165,8 Cal. in Abzug zu bringen sind. Wie man sieht beträgt also die Differenz etwa 0,5 % der Verbrennungswärme des quellenden Körpers. Es mag daher bei der Geringfügigkeit der Correction erlaubt sein, diesen Werth auch für die Quellung der Fleischeiweisskörper zu Grunde zu legen<sup>4)</sup>.

Auch der Koth verlässt den Körper in feuchtem Zustande. Bei der geringen Menge desselben (3 % der Zufuhr) kann eine

1) Annal. d. Chim. et de phys. 1822 vol. XX p. 160.

2) Nägeli, die Gärung S. 130.

3) Stohmann a. a. O. S. 550.

4) Ich habe bereits einige Versuche über die Quellung des Eiweisses angestellt. Sie erfolgt, wie hier aus anderen Thatsachen gefolgert wird, unter Wärmeentwicklung, doch sind mir bis jetzt vollkommene Quellungsversuche noch nicht geglückt.

etwa durch Wasseraufnahme bedingte positive oder negative Wärmetönung ausser Betracht bleiben.

Anders verhält es sich mit dem Harn. Die Harnbestandtheile stellen ihrem Gewichte nach einen bedeutenden Bruchtheil des zugeführten Eiweisses vor, nemlich 40,9% <sup>1)</sup> und ausserdem erfolgt die Lösung des Hauptbestandtheils des Harns, des Harnstoffs, unter bedeutender Wärmebindung. Die Verbrennungswärme des feuchten Harns ist also grösser als die des trocknen. Nach meinen Bestimmungen beträgt die Lösungswärme von einem Molekül Harnstoff <sup>2)</sup> 3679 cal.; pro 1<sup>g</sup> demnach 61,32 Cal. = 2,4% der Verbrennungswärme des trocknen Harnstoffs.

Wie sich andere Harnbestandtheile verhalten, weiss man noch nicht; es genügt aber für die aus der Lösung des Harnes resultirende Correctur anzunehmen, es käme nur Harnstoff in Betracht. Sonach wäre die Lösungswärme von 35,1<sup>g</sup> Harnstoff ( $35,1 \times 61,3$ ) mit 2,15 Cal. in Rechnung zu bringen.

Man erkennt also, dass der Nutzeffect des Eiweisses dadurch, dass man Quellung desselben und Lösungswärme des Harnstoffs in Betracht zieht, kleiner wird.

1. Für Quellung kommt in Abzug	2,88
2. für Lösung des Harnstoffs	2,15
	<hr/> 5,03

Es verbleiben von 100 Eiweiss als physiologischer Nutzeffect in maximo

447,4
<hr/> — 5,0
442,4 Cal.

Das sind also nur 76,8% der Brutto-Verbrennungswärme des Eiweisses; zu Verlust gehen 23,2%.

Hätte man den Nutzeffect des Eiweisses nur in der üblichen Weise berechnet, indem man die Harnstoffabspaltung als den alleinigen Verlust angenommen hätte, so wäre folgendes Resultat erhalten worden:

1) Auf 1 Theil N trafen 2,5 Theile organisch.  
2) Rubner, Zeitschr. f. Biologie Bd. 20 S. 414.

100 trocknes Eiweiss	= 575,44 Cal.
— 35,5 trockner Harnstoff	= 89,56
	<hr/> 485,88 Cal.

Der Nutzeffect wäre sonach gleich 84,4%, der Verlust nur 15,6%. Der Verlust wäre also um 48% zu klein angeschlagen worden. Stohmann (c. c. p. 580) nimmt in dieser Weise den Nutzeffect von Eiweiss z. B. zu 472,00 Cal. gegenüber einem Bruttowert von 556,5 Cal. an, d. h. er berechnet eine Kraftausnützung von 84,81% gegenüber einem Verlust von 15,19%.

Da es für viele Fälle nöthig ist, die Zersetzung eines thierischen Organismus, welche in Stoffen ausgedrückt ist, zurückzuführen auf das einheitliche Maass calorischer Werthe, und da namentlich die Zersetzung des Eiweisses aus dem in den Excreten auftretenden Stickstoff erschlossen wird, so sei hier auch angegeben, wie viel pro 1<sup>g</sup> in den Excreten auftretenden Stickstoffs an Wärmewert zu setzen ist.

Da 100 trocknes Eiweiss = 16,59<sup>g</sup> N = 442,4 Cal., so trifft auf 1 N

26,66 Cal.

Der eben entwickelte physiologische Nutzeffect des Eiweisses setzt voraus, dass die Spaltungsproducte desselben, ausser flüssigen und festen, nur OH<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sind. Dies trifft nicht immer zu. Bei manchen Thieren werden ausser CO<sub>2</sub> und OH<sub>2</sub> noch wesentliche Mengen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff gebildet. Wo diese Stoffe aus Eiweiss gebildet werden, fällt der physiologische Nutzeffect noch kleiner aus als wir angenommen haben.

### 8. Der physiologische Verbrennungswert des Muskels.

Nur selten wird sich der Fall ereignen, dass Eiweisskörper als solche in den Organismus gelangen und zerlegt werden; in nahezu allen bisher untersuchten Fällen verstand man unter Eiweisszufuhr die Zufuhr eines eiweissreichen Körpers und der Hauptrepräsentant für diese Gruppe war das Muskelfleisch. Eine Berechnung des Wärmewertes des Muskels ist vorläufig unausführbar, denn dazu müsste die Verbrennungswärme aller Componenten des Muskels, die Art ihrer Zerlegung im Körper und die Kenntniss der

speciellen Abfallsproducte vorhanden sein. Ueber den physiologischen Verbrennungswerth des Muskels hat demnach zweckmässigerweise die directe Beobachtung nach dem für das Eiweiss im Vorstehenden gegebenen Wege zu entscheiden. Nur das weiss man von vornherein anzugeben, dass das Fleisch in den Extractivstoffen einen für die Verbrennungswärme im Thierkörper gleichgültigen Ballast mit sich führt. Natürlich sind in dieser Hinsicht die im frischen Extracte todtenstarrer Muskel sich findenden Kohlehydrate (Glyogen, Zucker) ausgenommen; denn wir wüssten keinen Grund, warum dieselben den Verbrennungen entgegen sollten. Die Milchsäure des Extracts darf wegen des geringen Verbrennungswerthes dieser Säure und der geringen Menge, in welcher sie vorkommt, ausser Betracht bleiben.

Die Vertheilung der einzelnen Stoffe im Muskel ist folgende:

100 Theile trocknes, fettfreies Fleisch enthalten <sup>1)</sup>:

- 70,12 Syntonin, Myosin, leimgebendes Gewebe,
- 8,57 Hämoglobin + Serumalbumin,
- 3,13 Muskelalbumin,
- 12,68 (Extractivstoffe [organische Bestandtheile]),
- 5,50 Asche <sup>2)</sup>.

Als elementare Zusammensetzung haben für den Muskel Playfair und Böckmann angegeben:

51,86 C  
7,58 H  
15,03 N  
21,30 O  
4,23 Asche.

Ich erhalte pro 100 Theile trocknes und fettfreies Fleisch 15,40 % N (nach Dumas), Petersen findet in der entfetteten Substanz von Rindsmuskeln 15,2 — 15,67 % N (nach Dumas und Will-Varrentrapp) und zu gleichen Werthen kömmt

1) Als Rest berechnet. Die übrigen Werthe direct bestimmt.

2) Voit, Grouven, geben für 100 Theile trocknes (aber nicht fettfreies) Fleisch 5,39 — 5,33% Asche an, Zeitschr. f. Biologie Bd. 1 S. 100.

man, wenn die von Gruber<sup>1)</sup> für mageres Ochsenfleisch angegebenen Werthe (Mittel 15,04 % N) auf fettfreies Fleisch berechnet werden; mageres Fleisch enthält etwa 3,6 % der Trockensubstanz an Fett.

Man kommt also zur Annahme, dass sich die Analyse von Playfair und Böckmann auf Fleisch von mässigem Fettgehalt bezogen habe, worauf übrigens auch die auffallend niedrige Zahl für den Aschegehalt des Fleisches hindeutet.

Für den C-Gehalt fand ich in meiner Probe für 100 Theile trocken und fettfrei

50,46 % C,

demnach weniger als Playfair und Böckmann gefunden. Der Unterschied erklärt sich gleichfalls durch die Annahme, dass das Fleisch, das von den genannten Autoren untersucht wurde, noch Fett enthielt.

#### a) Die Verbrennungswärme des Muskels.

Das zur Verbrennung verwendete möglichst fettarme Fleisch<sup>2)</sup> war sorgfältigst von Sehnen und Bindegewebe befreit, dann zerkleinert und zum Brei zerrieben worden. Es wurde rasch bei 100° getrocknet und mit Aether entfettet; dabei wird allerdings nicht nur das Fett, sondern auch noch etwas N-haltige Substanz des Extracts mit ausgezogen, doch ist dieser Fehler geradezu minimal<sup>3)</sup>.

Das Pulverisiren der Substanz war sehr mühsam und es konnte doch schliesslich nicht der gleiche Grad von Feinheit, wie bei dem Muskeleiweiss erreicht werden.

Mit Naphtalin zerlegt, verbrennt es leicht, auch ohne dass eine Zündschicht nöthig geworden wäre. Von fünf Versuchen weicht das Resultat der ersten zwei etwas weiter vom Mittel ab als sonst der Fall zu sein pflegte. Die folgende Tabelle gibt die einzelnen Werthe.

1) Gruber, Zeitschr. f. Biologie Bd. 7 S. 175.

2) Mit 23,89% Trockensubstanz,  
3,86% Extract mit 27,6% Asche,  
0,82% Fett der Fleischsubstanz,  
5,60% Asche der Trockensubstanz.

3) Petersen, Zeitschr. f. Biologie Bd. 7 S. 175.

Tabelle über Muskelfleisch.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	Fleisch ver- brannt	1g Fleisch liefert cal.
16,0	13,676	18,070	4,394	- 0,006	5,65	7,92	9627,2	9468,2	6919,9	1,266	5465
16,1	14,655	18,856	4,201	+ 0,015	5,60	7,81	9249,9	9099,9	6431,4	1,220	5269
16,7	14,655	18,739	4,084	0	7,28	7,75	8948,0	8898,0	6626,3	1,226	5405
16,8	16,022	20,548	4,526	+ 0,027	5,86	7,92	9989,3	9853,7	5694,7	1,062	5362
17,0	15,524	20,012	4,488	+ 0,017	4,60	7,79	9884,0	9672,8	5269,8	0,982	5366

Die Entwicklung von Chlorkaliumdämpfen war eine sehr mächtige. Im Mittel wurden bei Nr. 1—3 der Tabelle 0,196<sup>g</sup> Naphtalin und für Nr. 4 und 5 je 0,378<sup>g</sup> Naphtalin verwendet.

In keinem Versuche war ein merklicher Geruch nach N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aufgetreten, ähnlich also wie bei den Verbrennungen des Eiweisses, die schon mitgeteilt worden sind. Es fanden sich im Calorimeterwasser (nach Schlösing) im Mittel an Oxydationsproducten

$$0,0395 \text{ NO}_2 \text{ H} (= 8,8^{\text{mm}} \text{ N}).$$

Diese Grösse ist so unbedeutend, dass eine Correctur dadurch nicht bedingt wird. In allen Fällen war aber etwas Kupfer oxydirt worden, im Mittel

$$0,056^{\text{g}}.$$

Die hierdurch bedingte Correction beträgt 36,68 cal. pro Verbrennung. Da nun erhalten wurde für w<sub>3</sub> (im Mittel) 6188,4 cal., so bleibt nach Abzug der Correction

$$6188,4$$

$$- 36,7$$

$$\hline 6151,7 \text{ cal.};$$

bezogen auf die im Mittel verwendete Substanzmenge von 1,151<sup>g</sup>, ergibt sich also für 1<sup>g</sup> trockenes und fettfreies Fleisch

$$5345 \text{ cal.}$$

Dieser Werth ist höher als der von Frankland angegebene mit 5103 cal.; Danilewsky hatte in einer späteren Publication<sup>1)</sup> einen etwas höheren Werth 5431 mitgeteilt. Die neuesten Versuche Stohmann's<sup>2)</sup> geben nur pro 1<sup>g</sup> 5321 cal. Die Differenz zwischen dieser Zahl und der meinen beträgt 0,5 %, um welchen Werth meine Zahl die von Stohmann überschreitet.

100 Theile trocknes, fettfreies Fleisch enthalten nach meiner Analyse 94,5 Theile organischer Substanz; es trifft also auf 1 Theil organischer Muskelsubstanz

$$5656 \text{ cal.},$$

demnach gegenüber der Verbrennungswärme der in Wasser unlöslichen Eiweisskörper des Muskels mit 5778 cal. nicht viel weniger (um 2,2 %). Da dies auffallen mag, dass eine Mischung von Eiweissstoffen mit Extractivstoffen nur unbedeutend weniger Wärme liefert als die Eiweisskörper, welche den grössten Theil des Muskel ausmachen, und man anzunehmen pflegt, die Extrativstoffe besässen keinen hohen Wärmewerth<sup>3)</sup>, so muss man vermuthen, dass das Herabdrücken des Verbrennungswerthes des Fleisches durch die Extrativstoffe übercompensirt werde durch einen etwas höheren Verbrennungswerth von Hämoglobin, Serumalbumin und Muskelalbumin. Eine Bestätigung der Annahme scheint mir in den Zahlen zu liegen, welche ich bei Verbrennung von Hämoglobin erhalten habe. (Aus Pferdeblut hergestellt.) In zwei Versuchen ergab sich:

Tabelle über das Hämoglobin (des Pferdes).

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	ver- brannt	liefert cal.
18,4	16,513	20,548	4,035	- 0,035	5,50	7,99	8776,0	8620,0	8038	1,352	5943
18,3	16,794	21,006	4,212	- 0,029	5,60	7,99	9177,5	9027,5	8445	1,418	5956

1) Biol. Centralblatt Bd. 2 S. 374.

2) a. a. O. S. 376.

3) Danilewsky hat a. a. O. eine Verbrennung von Fleischextract ausgeführt und pro 1<sup>g</sup> 3206 cal. angegeben. Der Aschegehalt des Präparates ist aber nicht mitgeteilt. Legt man der Analyse einen mittleren Aschegehalt von

Recht bemerkenswerth war der Umstand, dass das Hämoglobin ausserordentlich leicht verbrannte; es war weder eine Zündmasse noch ein Zusatzstoff nothwendig. Dabei war kein Geruch nach  $N_2O_4$  bemerkbar. Eine Bestimmung der Oxydationsproducte wurde nicht ausgeführt und war auch nicht nöthig, wie aus den bereits mitgetheilten Analysen von Eiweiss, Fleisch und den Kothsorten zur Genüge hervorgeht. Im Mittel ist pro 1<sup>g</sup> trockenes Hämoglobin

5949 cal.

erhalten worden. Dieser Wärmewerth würde nach Abzug der Asche, welche zweifellos in dem Präparate vorhanden war, noch höher ausgefallen sein. Das Hämoglobin scheint sonach ein Eiweisskörper zu sein, welcher den Wärmewerth aller bisher beobachteten überschreitet; es wäre aber erwünscht, dass die Versuche mit reinerem Material noch wiederholt würden.

#### b) Die Abfallstoffe.

##### 1. Der Harn.

Mit dem nämlichen Fleische, von welchem ein Theil zu vorstehenden Bestimmungen der Verbrennungswärme diente, wurde ein Hund vom 22. bis 27. Mai 1884 gefüttert und in dieser Zeit 2000<sup>ccm</sup> Harn mit 76,96<sup>g</sup> N entleert.

Mit diesem Harne kamen 194,4<sup>g</sup> organische Bestandtheile zur Ausscheidung<sup>1)</sup>; es enthielt sonach die organische Substanz nur 39,63 % an Stickstoff. 300<sup>ccm</sup> wurden auf 60<sup>g</sup> Bimsstein getrocknet<sup>1)</sup>. Bei dem Trocknen des Harns zersetzte sich, offenbar wegen des höheren Aschegehaltes desselben, eine grössere Menge von Harnstoff, als bei dem Harn nach Eiweissfütterung, die nur minimale Mengen von Asche enthielt. 300<sup>ccm</sup> Harn gaben 27,4<sup>g</sup> Trockenrückstand, indes 33,35<sup>g</sup> hätten erhalten werden sollen. Es sind sonach 5,95<sup>g</sup> Harnstoff zerlegt worden.

22,4% zu Grunde, so würde auf 1 Theil organisch 4,14 Cal. treffen. Da alle von Danilewsky angegebenen Zahlen zu hoch sind, so ist auch für das Extractum carnis dasselbe anzunehmen.

1) 15<sup>ccm</sup> Harn geben 1,6676<sup>g</sup> Trockenrückstand,  
davon 0,2126<sup>g</sup> Asche,  
also 1,4550<sup>g</sup> organisch.

Die Harnbimssteinmischung wurde zur Verbrennung benützt. Die erhaltenen Werthe stehen in der folgenden Tabelle.

Tabelle über den Harn nach Fleischfütterung.

<i>T</i>	<i>ta</i>	<i>tz</i>	<i>tz-ta</i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	Harnbimssteinmischg. verbrannt	pro 1 <sup>g</sup> Mischung cal.
14,6	14,335	18,240	3,905	+ 0,033	7,00	7,71	8642,1	8575,0	1454,2	1,644	884,6
17,4	16,611	20,470	3,859	+ 0,018	5,67	7,83	8506,1	8359,1	1674,4	2,105	795,5
17,5	16,259	20,168	3,909	+ 0,015	5,82	7,86	8609,3	8471,2	1670,1	2,086	800,7
15,9	15,294	19,299	4,005	+ 0,027	6,02	7,78	8846,3	8720,2	1692,6	2,057	822,8

Im Mittel ist pro 1<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung 825,9 cal. erhalten worden. Als Zusätze dienten:

- bei 1. 0,6202<sup>g</sup> Naphtalin und 0,119<sup>g</sup> Rohrzucker  
 „ 2. 0,5773 „ „ 0,115 „  
 „ 3. 0,5901 „ „ 0,113 „  
 „ 4. 0,6080 „ „ 0,127 „

Die Bildung von Stickstoff-Oxydationsproducten konnte nicht vernachlässigt werden. Es fanden sich im Calorimeterwasser an

$NO_3H$  0,030

Cu 0,038

$NO_2H$  0,045

woraus sich folgende calorische Werthe ableiten lassen:

$NO_3H$  + 6,8

Cu + 24,9

+ 31,7

$NO_2H$  — 4,0

Gesammteffect = + 27,7

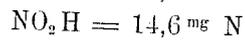
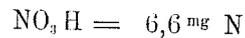
Corrigirt man dem entsprechend das Resultat, so erhält man im Mittel per 1<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung

811,9 cal.

Die relative Menge des oxydirten Stickstoffs war kleiner als bei Harnstoff und bei dem Harne nach Eiweissfütterung.

Da 300<sup>ccm</sup> Harn an N enthielten . . . . . 11,54<sup>g</sup>  
 beim Trocknen aber zersetzt wurden 5,95<sup>g</sup> Harnstoff =  $\frac{2,77}{8,77}$  N  
 so bleibt als Gehalt der Harnbimssteinmischung . . . . . 8,77<sup>g</sup> N

An Harnbimssteinmischung war vorhanden 87,4<sup>g</sup>, so dass auf 1<sup>g</sup> also 0,1003<sup>g</sup> N treffen. Verbrannt wurden im Mittel 1,973<sup>g</sup> Substanz, also mit 0,1978<sup>g</sup> N. Die Oxydationsproducte lieferten:



im Ganzen also = 21,1<sup>mg</sup> N

das ist also 10,1 % des angewendeten Stickstoffs.

Die Menge der organischen Substanz, welche zur Verbrennung kam, war nicht bedeutend, also die stickstofffreien Körper im Uebergewichte.

300<sup>ccm</sup> Harn geben 27,4<sup>g</sup> Trockenrückstand,  
 davon sind Asche  $\frac{4,3}{23,1}$  organisch.

Also 87,4<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung enthalten 23,1<sup>g</sup> organische Theile, = 26,4 %; 1,97<sup>g</sup>, welche zur Verbrennung verwendet wurden, hatten sonach nur 0,52<sup>g</sup> organische Bestandtheile. Von Harnstoff aus dem Harn nach Eiweissfütterung wäre bei gleicher Composition der Verbrennungsmischung zweifellos viel mehr N oxydirt worden, als hier beim Fleischharn.

300<sup>ccm</sup> Harn haben im Ganzen 87,4<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung geliefert, der Verbrennungswerth dieser letzteren betrug 70,960 Cal.; hierzu kommt noch die Verbrennungswärme von 5,95<sup>g</sup> Harnstoff (à 2523), welche beim Trocknen zerlegt wurden = 15,012 Cal., so dass im Ganzen

$\frac{70,960}{15,012}$   
 85,972 Cal.

an Verbrennungswerth vorhanden war.

Da nun 300<sup>ccm</sup> Harn 11,54<sup>g</sup> Stickstoff enthielten, so trifft auf 1 Theil Stickstoff

7,45 Cal.

gegenüber 6,69 Cal. im Harn bei Eiweissfütterung, demnach mehr um 11,3 %.

300<sup>ccm</sup> Harn haben 29,10<sup>g</sup> organische Bestandtheile enthalten, auf 1 Theil organisch kommt sonach

2954 cal.

gegenüber dem Harnstoff mehr um 17,0 %; gegenüber dem Harn bei Fleischfütterung mehr um 9,2 %.

Man erkennt demnach, dass ein wesentlich grösserer Spannkraftverlust im Harn bei Fleischfütterung eintritt, als wenn nur Harnstoff ausgeschieden würde; dass der Fleischharn auch gegenüber dem Harn nach Eiweissfütterung wesentlich mehr an verbrennlicher Substanz enthält, und dass namentlich Körper mit beträchtlicher Verbrennungswärme in demselben vorhanden sind. Es kann nach vielfachen Erörterungen der Spannkraftverlust in dem Fleischharn in nichts anderem gefunden werden, als in dem Austreten der wenig oder gar nicht veränderten Extractivstoffe des Fleisches.

2. Der Koth.

Von dem zugeführten Fleische wurden 3,46 % Koth gebildet; also anscheinend etwas mehr als bei reiner Eiweissfütterung. Der Koth wurde bei 100° getrocknet. Ohne Zündschicht ist die Verbrennung schwer auszuführen. Als Zusatz wurde Naphtalin, als Zündschicht 0,05<sup>g</sup> Rohrzucker verwendet. Auch hier ging eine ansehnliche Menge von Chlorkalium durch Verdampfung verloren. Die Bestimmung des verdampften Chlorkaliums geschah in der beim Eiweisskoth angegebenen Weise.

Die Bildung von  $\text{NO}_3\text{H}$  war so gering, desgleichen die Oxydation von Kupfer, dass von einer Correctur ganz abgesehen werden kann. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Tabelle über den Koth nach Fleischfütterung.

<i>T</i>	<i>ta</i>	<i>tz</i>	<i>tz-ta</i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	verbrannt an Substanz	1 <sup>g</sup> Substanz liefert
16,9	15,978	20,470	4,492	+ 0,017	4,84	7,71	9882,7	9695,9	5271,9	0,9858	4855
16,8	15,908	20,301	4,393	+ 0,005	4,84	7,71	9649,2	9452,4	4910,4	0,8868	4874

Im Mittel lieferte also 1<sup>g</sup> Fleischkoth

4864 cal.

Da nun derselbe nur 79,38 % organische Substanz <sup>1)</sup> enthält, so trifft auf 1 Theil organisch

6127 cal.

Von der Verbrennungswärme von 100 Theilen Fleisches gehen mit dem Kothe verloren (3,46 × 4864)

16,829 Cal.,

also weniger als bei Eiweissfütterung <sup>2)</sup>. Dieser geringe Verlust des Fleisches ist aber nur ein scheinbarer, denn man muss berücksichtigen, dass das Fleisch nur 81,82 % (s. oben S. 310) eiweissartige Bestandtheile enthält, indem Asche und Extractivstoffe hier ausser Betracht zu bleiben haben. Mit Rücksicht hierauf müsste man erwarten, dass bei Fleischfütterung mit dem Kothe nur 15,169 Cal. verloren werden dürften.

Anmerkung. Der Koth mehrerer lange währender Fütterungsreihen, welcher von verschiedenen mit Fleisch gefütterten Hunden herührte, war seit einer Reihe von Jahren gesammelt worden. Er war nicht so sorgsam rein von fremden Beimengungen, wie ich dies mit Bestimmtheit für den zu den eben besprochenen Verbrennungsversuchen verwendeten sagen kann; namentlich enthielt er nicht unwesentliche Mengen von Haaren, welche eine vollkommene Zerkleinerung und gute Mischung verhinderten. Ich habe folgende zwei Verbrennungen damit angestellt.

Tabelle über einen Koth nach Fleischfütterung.

T	ta	tz	tz-ta	Str	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	verbrannt an Substanz	1 <sup>g</sup> Substanz liefert cal.
16,9	15,241	20,682	5,361	- 0,011	4,94	7,40	11737,9	11547,5	7658,0	1,606	4768
17,0	15,716	20,932	5,216	- 0,007	4,94	7,40	11428,5	11237,7	7008,5	1,438	4880

1) 100 Theile enthalten: 79,08 % organisch  
6,92 % N.

2) Vgl. oben S. 307, es wurden verloren 18,539 cal.

Die Stickstoff-Oxydationsproducte habe ich nicht bestimmt; es gilt für diesen Koth das nämliche, was über das vorige Präparat gesagt wurde. Im Mittel fand sich per 1<sup>g</sup> Substanz

4824 cal.

Im Mittel waren an organischer Substanz 74,07 %, an Asche 25,93 % vorhanden, sonach treffen auf 1 Theil organisch

6510 cal.

Die beiden untersuchten Kothsorten differiren demnach um 6,2 %. Die zuerst mitgetheilten Zahlen sind die exacteren.

c) Uebersicht über den physiologischen Nutzeffect des Muskels.

Nach den mitgetheilten Daten ist es leicht, die physiologische Verbrennungswärme des Muskels in ähnlicher Weise zu berechnen, wie dieses für die Eiweissstoffe geschehen ist.

100 Theile Ochsenmuskel liefern 534,5 Cal.; im Fleisch sind nach meiner Bestimmung 15,40 % an Stickstoff. Da 3,46 % des Fleisches im Kothe austreten und dieser 6,92 % N enthält, so gehen im Ganzen mit dem Kothe 0,24<sup>g</sup> Stickstoff ab. Im Fleischharn trifft 1 Theil Stickstoff 7,45 Cal. an Wärmewerth; von 100 Theilen Ochsenmuskel gehen in den Harn über 15,40 - 0,24 = 15,16, letzteren entspricht als Verbrennungswerth (15,16 × 7,46) = 112,94 Cal. und als Verlust durch Koth hat man 16,83 Cal.

Es ist demnach für die trocknen Stoffe die Bilanz folgende:

100 Theile Fleisch . . . . . 534,5

Abfallstoffe { Harn 112,94 }  
                  { Koth 16,83 } Summe . 129,77

es verbleibt sonach . . . . . 404,73 Cal.

als Nutzeffect für 100 Theile Trockensubstanz.

Legt man nun für den Wärmewerth der feuchten Substanzen dieselben Ueberlegungen zu Grunde, welche oben für das Eiweiss schon angeführt wurden, so muss noch eine weitere Kürzung des physiologischen Wärmewerthes eintreten; denn Quellung des Fleisches wie Lösung des Harns sind Spannkraftverluste. Damit es aber nicht als ein Uebersehen gelte, muss ich hier anführen, dass die Quellungswärme von 100 Theilen trocknen Fleisches wegen des

Gehalts an Extractivstoffen kleiner sein muss als die von 100 Theilen Eiweiss, und dass weiters die Berechnung der Wärmetönung des Harns bei der Lösung im Wasser bei der Annahme, man habe nur Harnstoff zu berücksichtigen, nicht ganz exact ist. Bei der Kleinheit der Correctur im Allgemeinen kann man aber die angenäherten Zahlen wohl zu Hilfe nehmen, da die dadurch bedingte Unsicherheit nur wenige Zehntelprocente betragen kann.

Man hat zu benutzen:

1. für die Quellung den Werth . . . . .	2,688
2. für die Lösung des Harns ( $32,44 \times 61,32$ )	1,989
	<hr/>
	4,677

Es verbleiben sonach von 100 Theilen Fleisch als physiologischer Nutzeffect in maximo:

$$\begin{array}{r} 404,73 \\ - 4,68 \\ \hline + 400,05 \text{ Cal.} \end{array}$$

demnach können bei der Verbrennung von Muskelfleisch im Thierkörper nur 74,9 % der Spannkraft gewonnen werden, 25,0 % gehen zu Verlust; bei Eiweiss wurde verloren 23,2 % gegen 76,8 % ausnutzbaren Kräften.

Hätte man dagegen angenommen, es werde bei Fleisch aller Stickstoff in Form von Harnstoff ausgeschieden, so hätte man, wenn zunächst die früheren Versuche von Frankland und Danilewsky unberücksichtigt bleiben, nach Stohmann

per 1 <sup>er</sup> Fleisch (trocken, entfettet)	5321 cal.
nach Abspaltung von Harnstoff .	4508 „

also einen Nutzeffect von 84,72 % und einen Verlust von 15,28 %; die Ueberschätzung des Wärmewerthes der Eiweisskörper ist bei einem derartigen Verfahren eine ganz bedeutende, sie beträgt nämlich:

$$(400,05 : 450,8 \%) 12,6 \%$$

Es sind daher sämtliche früheren Berechnungen der Verbrennungswärme, welche auf diese Verhältnisse nicht Rücksicht genommen haben, mit Fehlern bis zu dieser Höhe behaftet und daher zu verwerfen. Irrthümlicherweise hat man theilweise sogar das in dem Fleisch enthaltene Fett mit zur Verbrennungswärme des Fleisches hinzugerechnet.

Da es auch für das Fleisch wünschenswerth ist, eine leicht handbare Hilfszahl zur Berechnung der in Thieren zersetzten Fleischmenge zu erhalten, so wäre zu berechnen, wie viel pro 1<sup>er</sup> in den Excreten austretenden Stickstoffs an Wärme gebildet worden sein muss. Man hat pro 15,4 Theilen Stickstoff 400,05 Cal., also per 1<sup>er</sup> 25,98 Cal.

#### 9. Der physiologische Verbrennungswerth der bei Hunger zerfallenden (eiweissartigen) Körpersubstanz.

Wir haben bis jetzt den Fall betrachtet, dass extractivstofffreie und extractivstoffhaltige Eiweissstoffe im Organismus zur Verbrennung kommen. Von wichtigen Fällen bleibt sonach nur mehr die Betrachtung des physiologischen Verbrennungswerthes der von hungernden Thieren zersetzten eiweisshaltigen Leibessubstanz übrig.

Die Thiere verbrennen im Hungerzustande oder bei partieller Inanition Theile ihres Körpers, das ist eiweissartiges Material und Fett. Ueber die Art des Fettes kann man sich leicht bei Tödtung des Thieres überzeugen. Nicht so leicht ist es, sich feste Grundlagen über die stickstoffhaltigen Stoffe zu verschaffen, welche zerlegt werden.

##### a) Die Verbrennungswärme der Eiweissstoffe.

Die Analyse des Thierleibes gibt wohl Näherungswerthe; doch sind die Resultate nicht ganz exact, weil während der Hungerzeit ein theilweises Ueberwiegen der Knochen und der Haut, vielleicht auch im Allgemeinen der Stützsubstanzen, eintritt. Die sich zersetzenden und zerlegenden Substanzen sind vorwiegend Eiweisskörper; aber ein Gemenge aller möglichen Stoffe, denn nahezu alle Organe des Thierleibes betheiligen sich beim Hungern an dem Stoffverluste. Die Betheiligung der einzelnen Organgruppen an dem Verluste ist (abgesehen vom Fett) eine gesetzmässige und diese durch directe Versuche erwiesene Thatsache wird noch unterstützt durch die Untersuchung des Hungerharnes, welche schon oftmals ausgeführt worden ist und stets ein fast gleichbleibendes Verhältniss der Elemente N und C ergab. Die Untersuchung der Organe hungernder oder verhungertes Thiere hat

gezeigt, dass die Zusammensetzung derselben, wenn man von dem Schwunde der Reservestoffe, Fett und Glycogen, absieht, keine Aenderung erfährt; so dass wir den Eindruck erhalten, es fände bei den Umsetzungen im Hungerzustande ein einfaches Herauslösen von Gewebstheilen statt.

Man könnte sonach daran denken, sich ein Bild von dem im Hunger zerstörten Organgemenge zu machen, wenn man die Analysen der zu Grunde gehenden Körperbestandtheile neben einander stellt. Eine gewisse Berechtigug wird einem derartigen Vorgehen nicht abgesprochen werden können, und es wird diese Betrachtungsweise überall genügen, wo es sich darum handelt, die Umsetzungen N-freier und N-haltiger Körper in Umrissen zu erkennen; sie musste aber auch genügen, weil man kein anderes Mittel kannte, den experimentellen Nachweis für die Richtigkeit der Betrachtungsweise zu liefern.

Es lassen sich aber unter geeigneten Umständen nähere Angaben über die Zusammensetzung der in einem lebenden Thiere zu Grunde gehenden Stoffgemische machen.

Wie ich zuerst experimentell nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, kann unter gewissen Verhältnissen (bei lang dauerndem Hunger) alles Körperfett schwinden; ein derartiges Thier lebt alsdann nur von der aus dem Zerfall eiweissartiger Verbindungen resultirenden Kraft.

Unter diesen Umständen lässt sich durch genaue Bestimmung der Ausscheidungen darthun, welchen Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Asche das frische Organgemenge besitzt, und wenn man die Wärmeabgabe eines derartigen Thieres untersuchen wollte, so könnte man geradezu auch direct die Verbrennungswärme der Substanzen bestimmen.

Ich besitze für ein Kaninchen<sup>2)</sup> die nöthigen Angaben, um einige der gewünschten, zur Charakterisirung der Organgemische wichtigen Anhaltspunkte, mitzuthemen. Der Beweis, dass das von mir untersuchte Kaninchen wirklich nur von den Eiweissstoffen zehrte, liegt in dem Nachweis, dass im todten Thier kein Fett mehr

1) Rubner, Zeitschr. f. Biologie Bd. 17 S. 214 ff.

2) Bd. 17 S. 231.

zu finden war, denn aus dem Kaninchen waren im Ganzen nur 6,6# Aetherextract<sup>1)</sup> erhalten worden, wovon allein auf das Gehirn schon 0,85# trafen. Aus den von mir beobachteten Ausscheidungsproducten, dem Stickstoff und dem Kohlenstoff, lässt sich entnehmen, in welchem Verhältnisse diese beiden Elemente stehen.

Die Ausscheidungen des Kaninchens an den vier letzten Lebenstagen<sup>2)</sup> waren:

	16. Tag	17. Tag	18. Tag	19. Tag
C in der Respiration	7,27	7,07	6,94	2,06
C im Harn	1,89	2,27	2,15	0,66
Summe	9,16	9,34	9,09	2,72
an Stickstoff ausgeschieden	2,381	2,858	2,705	0,825

Da bei dem Kaninchen wohl schon einige Tage vor dem Tode das Fett aufgezehrt war, wie sich aus dem Ansteigen der Stickstoffausscheidung ergab, so stellen die Werthe für Stickstoff und Kohlenstoff den absoluten Gehalt des eingeschmolzenen Organeiwisses an Stickstoff dar. Bildet man die Quotienten  $\frac{C}{N}$ , so erhält man für die einzelnen Tage:

16. Tag	3,8
17. "	3,27
18. "	3,36
19. "	3,28

Von den vier Quotienten fällt der erste ausser die Reihe; d. h. es ist offenbar an diesem Tage neben dem eiweissartigen Material der Organe noch Fett zersetzt worden. Einheitlich ist der Quotient an den letzten drei Tagen. Im Mittel beträgt derselbe 3,30.

Man könnte einwenden, dass der Koth nicht berücksichtigt sei. Da aber bei Hunger nur ca. 1,5% des N und ca. 3% des C im Koth austreten, so liegt eine allenfallsige Aenderung des Werthes des Quotienten erst in der zweiten Decimale; kann also vernachlässigt werden.

1) Das Aetherextract hatte folgende Zusammensetzung 75,0% C  
10,3% H  
14,0% O  
0,70% N.

2) a. a. O. S. 232 u. S. 229.

Wir ersehen aus den vorliegenden Zahlen mit Bestimmtheit, in welcher Relation N und C zu einander stehen. Das Verhältniss ist nahezu das gleiche, welches ich oben für die Zusammensetzung des Muskels angegeben habe; für diesen erhält man

$$1 \text{ N} : 3,28 \text{ C.}$$

Wenn man also annimmt, das im Hunger zu Grunde gehende Gemisch von Organbestandtheilen habe die Zusammensetzung des Muskels, so ist diese Betrachtungsweise die richtige. Die Verhältnisszahl ist aber eine von früheren Beobachtungen abweichende Zahl, worüber schon <sup>1)</sup> oben bei Betrachtung der Zusammensetzung des Fleisches einiges gesagt wurde <sup>2)</sup>. Freilich kann man noch einwenden, dass eine gleiche Relation von N:C noch keinen Beweis für die Identität der Verbrennungswärme liefere (s. oben Hämoglobin und Muskeleiweissstoffe); allein thatsächlich theilnehmen sich die Muskeln in einem ausserordentlich hohen Procentsatz an dem Einschmelzen bei Hunger, so dass in der That für die übrigen Zuschüsse gar keine wesentliche Aenderung des Endresultates erwartet werden kann.

Sind wir also — das werden spätere Versuche auf dem ange-deuteten Wege zu erbringen haben — auch noch nicht im Stande directe Beobachtungen über die Verbrennungswärme des bei Hunger verbrennenden Organgemisches mitzuthemen, so steht doch sicher, dass die Zugrundelegung der Verbrennungswärme des Muskels eine zulässige ist.

#### b) Die Abfallstoffe.

##### 1. Der Harn.

Ein Hund, welcher drei Tage (nach Ausschluss des ersten Tages) hungerte, lieferte 400<sup>ccm</sup> Harn mit 7,232<sup>g</sup> Stickstoff. Von dem Harn wurden 150<sup>ccm</sup> auf 30<sup>g</sup> Bimsstein eingetrocknet und lieferten 7,6<sup>g</sup> trocknen Harn. Die Trockenbestimmung ergab für 15<sup>ccm</sup> 0,8302<sup>g</sup>,

1) Die Analyse des ganzen Thieres ergab eine Relation von N und C = 1:3,11, mit dieser Zahl hatte ich gerechnet; dieser Werth war etwas zu klein (um 5,8%), kam aber dem wirklichen Werthe (3,30) viel näher als die sonst verwendete Zahl 1:3,68, welche um 18% zu hoch ist.

2) S. oben S. 311.

sonach pro 150<sup>ccm</sup> 8,302<sup>g</sup>, es sind also  $8,302 - 7,60 = 0,7$  g an Harnstoff beim Trocknen zu Verlust gegangen.

Der auf Bimsstein getrocknete Harn war äusserst leicht zu verbrennen. Die Resultate enthält die folgende Tabelle.

Tabelle über den bei Hunger entleerten Harn.

<i>T</i>	<i>ta</i>	<i>tz</i>	<i>tz-ta</i>	<i>Str</i>	ClK <sub>1</sub>	ClK <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>1</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	Ver- brannt Substanz	Is liefert also
15,8	15,771	20,037	4,266	+ 0,060	5,27	7,87	9447,3	9276,3	2347,3	4,0	586,8
15,8	15,880	20,095	4,215	+ 0,042	5,27	7,87	9339,8	9168,8	2298,7	4,0	574,6

Im Mittel also ergab sich für 1<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung  
580,7 cal.

Als Oxydationsproducte des Stickstoffs traten auf:

$$0,069 \text{ NO}_3\text{H}$$

$$0,062 \text{ NO}_2\text{H}$$

und 0,076 Cu,

woraus sich für den calorischen Werth der Correctionen ableitet:

$$\text{NO}_3\text{H} = + 15,7 \text{ cal.}$$

$$\text{Cu} = + 49,7 \text{ „}$$

$$+ 65,4 \text{ cal.}$$

$$\text{NO}_2\text{H} = - 5,5 \text{ „}$$

$$\text{somit Gesamteffect} = 59,9 \text{ cal.}$$

Da das Mittel für

$$w_3 = 2323,0 \text{ cal.}$$

$$- 59,9 \text{ „}$$

so verbleiben 2263,1 cal. pro 4<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung, das ist für 1<sup>g</sup> 565,8 cal.

Da nun im Ganzen 150<sup>ccm</sup> Harn 37,6<sup>g</sup> Harnbimssteinmischung lieferten, so ist die letzterer entsprechende Wärmemenge ( $37,6 \times 565,8$ ) = 21,274 Cal. und für zersetzten Harnstoff kommt hinzu ( $0,7 \times 2523$ ) = 1,766 Cal., so dass der gesammte Spannkraftsverlust durch den Harn gleich wird

$$\begin{array}{r} 21,274 \\ + 1,766 \\ \hline 23,040 \text{ Cal.} \end{array}$$

150<sup>ccm</sup> Harn enthielten 2,712 g N; sonach kommt auf einen Theil Stickstoff

8,495 Cal.

Nach der Trockenbestimmung enthielten 150<sup>ccm</sup> Harn 47,29 g organische Substanz<sup>1)</sup>, es entspricht 1 Theil organische Substanz einem Wärmewerth von

3101 cal.

Wir erhalten sonach folgenden Vergleich:

1<sup>g</sup> (organisch) Fleischharn liefert 2954 cal.

1 " Hungerharn " 3101 "

Der Hungerharn liefert um 22,9% mehr Wärme bei seiner Verbrennung als der Harnstoff und um 4,9% mehr als der Fleischharn. Der Hungerharn enthält also nicht unwesentlich mehr an verbrennlichen Theilen als der Fleischharn; er steht aber letzterem viel näher als dem Harn nach reiner Eiweissfütterung.

Also auch dieses Verhalten des Harns bei hungerndem Thiere bestätigt unsere frühere Annahme, dass die Muskelsubstanz ein richtiges Bild von dem Organgemische gebe, das bei Hunger verbrennt. Die Verbrennungswärme des Harns beweist uns, dass nicht nur die Eiweissmoleküle zersetzt werden, sondern dass auch das Organextract mit ausgeschieden wird. Aber ein Unterschied besteht doch. Der Hungerharn ist dem Fleischharn wohl nahestehend, nicht identisch mit demselben.

Was ist die Ursache hiervon? Besitzt das Organgemische einen höheren Extractivstoffgehalt als das Muskelfleisch? oder zerlegt sich das Organgemisch anders als das Muskelfleisch?

Da zweifellos die Muskeln sich zum grössten Theil an der Lieferung des eiweissartigen Materials betheiligen, so müsste ein ganz abnormer hoher Gehalt an Extractivstoffen für die übrigen Organe angenommen werden, um das eben beschriebene Verhalten des Hungerharns zu zeigen. Ich bin daher eher geneigt anzunehmen, dass das im hungernden Thiere absterbende Eiweiss

1) 15<sup>ccm</sup> geben 0,8302 g Trockensubstanz  
0,0873 g Asche  
0,7429 g organische Substanz.

andere Spaltungsproducte liefert (vielleicht qualitativ wie quantitativ) als das Muskelfleisch, welches nach durchgemachter Todtenstarre, durch die Verdauungssäfte gelöst, die Wege zur Zersetzung findet.

Die relative Menge der Stickstoff-Oxydationsproducte war keine beträchtliche.

Da 150<sup>ccm</sup> Harn = 2,712 g N  
entsprechen, aber 0,7 g Harnstoff beim Trocknen verloren  
wurden = 0,326 " "  
+ 2,386 g N

so hinterbleiben als Stickstoffgehalt der Harnbimssteinmischung 2,386 g N = 37,6 g der Mischung, also 1 g = 0,063 g N und 4 g = 0,252 g N.

An Oxydationsproducten waren (ausgedrückt in N)

NO<sub>2</sub> H = 15,3 mg N  
NO<sub>2</sub> H = 26,2 mg "  
im Ganzen 35,3 mg N

erhalten worden, das ist 14,0%; die Zahl ist gering, wenn man in Betracht zieht, dass nur wenig organische Substanz bei einem nicht geringen Ueberschuss stickstofffreier Körper verbrannt wurde.

37,6 g Harnbimssteinmischung gaben 7,6 g Trockensubstanz,  
davon sind Asche 0,87 g  
sonach organisch 6,73 g = 17,89%.

4 g Harnbimssteinmischung sind also 0,7156 g organische Substanz; die Zusätze waren bei

1. 0,6086 g Naphtalin und 0,1000 g Rohrzucker,
2. 0,5993 g " " 0,108 g " "

## 2. Die Verbrennungswärme des Kothes.

Da es meine Absicht war, ganz reines Material für die Verbrennungswärme zu erlangen, und das Sammeln von Hungerkoth lange Zeit erfordert wegen der geringen Ausscheidung desselben, so habe ich darauf verzichten müssen, directe Bestimmungen mit demselben anzustellen. Da aber allem Anschein nach der Hungerkoth eine dem Fleischkoth sehr ähnliche Zusammensetzung hat, so kann recht wohl auch der Verbrennungswerth des Fleischkothes dem Hunger-

kotho unterlegt werden. Die Ausscheidungsgrösse des letztern ist in ihrer Abhängigkeit zur Stickstoffausscheidung im Harn noch nicht näher untersucht, es ist aber zu vermuthen, dass die Verhältnisse dem bei Fütterung mit Muskelfleisch sehr ähnlich sein werden. Es würde daher auch die Kothmenge nach den für das Muskelfleisch gegebenen Werthen zu berechnen sein. Da die Correctur der physiologischen Verbrennungswärme mit Berücksichtigung des Kothes nur 2 — 3 % ausmacht, so kommen kleine Abweichungen vom wahren Werthe hierbei fast gar nicht mehr in Betracht, zumal zu bedenken ist, dass die bei Hunger aus Eiweiss stammende Verbrennungswärme kaum 10% der täglich producirten Wärme ausmacht.

c) Uebersicht über den physiologischen Wärmewerth der bei Hunger zersetzten Leibessubstanz.

Nach den vorstehenden Erörterungen sind wir berechtigt folgende Berechnung über den Wärmewerth der bei Hunger in den Organen verbrennenden eiweissartigen Substanz aufzustellen:

100 Theile Trockensubstanz entsprechen . . . . 534,5 Cal.  
 die Abfallstoffe sind  $\left. \begin{array}{l} \text{Harn } 128,78^1) \\ \text{Koth } 16,83 \end{array} \right\} 145,61 \dots \dots 145,6 \text{ Cal.}$   
 so dass als Nutzeffect der trocknen Substanz verbleibt 388,9 Cal.  
 Berücksichtigt man auch die Quellung des Eiweisses und die Lösungswärme des Harns (unter dem früher schon gemachten Vorbehalte) so erhält man für beide 4,677 Cal.

Also hinterbleibt  $\begin{array}{r} 388,9 \\ 4,7 \\ \hline 384,2 \text{ Cal.} \end{array}$

als physiologischer Nutzeffect. Bei der Verbrennung werden sonach nur gewonnen 71,9% und verloren 28,1%; bei Fleisch war erhalten worden 74,9% als Nutzeffect und 25,0% als Verlust.

Würde man die Berechnung angestellt haben unter Annahme, dass nur Harnstoff sich abtrennt, so hätte man erhalten 84,72% als Nutzeffect. Demnach zu viel um 17%.

Bezieht man die Wärmebildung der bei Hunger zersetzten Substanz auf den Stickstoffgehalt, so wäre für einen Theil in den Excreten auftretenden Stickstoffs 24,94 Cal. zu setzen.

1) =  $8,495 \times 15,16$ .

Es ist hier am Platze noch kurz auf die Verschiedenheit der drei Harnsorten aufmerksam zu machen, welche in den vorstehenden Versuchen zur Verwendung kamen. Stellen wir die Werthe über die Verbrennungswärmen derselben zusammen, so erhalten wir folgende Zahlen:

Substanz	1 <sup>st</sup> organisch liefert cal.	Harnstoff = 100
Harnstoff	2523	100
Harn nach Eiweissfütterung	2706	107
Harn nach Fleischfütterung	2954	117
Harn bei Hunger	3101	123

Der dritte Stab enthält relative Zahlen bezogen auf die Verbrennungswärme von 1<sup>st</sup> trocknen Harnstoff.

Die gleiche Stufenleiter, welche uns die Verbrennungswärmen zeigen, lässt sich auch darthun, wenn man den C-Gehalt des Harns untersucht. Es sind nicht die absoluten Zahlen, sondern die Relationen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff des Harns angegeben; ich habe meinen Zahlen noch die von Voit<sup>1)</sup> schon früher gefundenen beigefügt:

Substanz	Es trifft auf 1 N an C nach meiner Analyse	Es trifft auf 1 N an C nach Voit	Auf N trifft an Wärmewerth in Cal.
Harnstoff (berechnet)	0,429	—	5,41
Harn nach Eiweissfütterung	0,532	—	6,69
Fleischharn	0,610	0,636	7,45
Hungerharn	0,728	0,746	8,49

Wie die Verbrennungswärme der Substanzen zunimmt, wächst auch der Kohlstoffgehalt derselben.

In der Tabelle wurde der Vergleiche halber noch aufgeführt, wie viel die verschiedenen Substanzen an Wärme bilden, bezogen wie der Kohlenstoffgehalt der Verbindung auf 1 Theil Stickstoff. Bildet man für die Stäbe 2 und 4 die relativen Zahlen, so ergibt sich eine ganz interessante Beziehung:

1) Zeitschr. f. Biologie Bd. 1 S. 147.

Substanz	Relative Zahlen für den Quotienten $\frac{C}{N}$	Relative Zahlen für den Quotienten $\frac{\text{Wärme}}{N}$
Harnstoff	100	100
Harn nach Eiweissfütterung	124	123
Fleischharn	142	138
Hungerharn	169	157

Der Verbrennungswerth der verschiedenen Verbindungen nimmt ebenso zu, wie der Kohlenstoffgehalt derselben.

Ausser der Verbrennungswärme auf trockenem Wege habe ich die verschiedenen Harnen auf Bromlauge wirken lassen und die Wärmewirkung gemessen. Wie sich leicht darthun lässt, werden die Stoffe des Fleischextractes durch Bromlauge fast nicht angegriffen, die Zerlegung des Harnstoffs und ganz nahestehender Verbindung z. B. Ammoniak erfolgt aber leicht. Je mehr ein Harn an Harnstoff enthält, desto intensiver ist die Wärmebildung bei der Zerlegung mit Bromlauge. Natürlich muss man ein Maass besitzen, auf welches die Wärmeentwicklungen mit Bromlauge zurückgeführt werden kann. Ich wähle den N-Gehalt<sup>1)</sup> der verwendeten Lösungen hierzu. Die Wärmewirkungen sind die direct gemessenen ohne Abzug einer Correctionszahl.

Man erhält bei Zerlegung mit Bromlauge für 1 Theil Stickstoff folgende Wärmemengen ausgedrückt in Cal. (Mittel aus zahlreichen Bestimmungen):

Bei Fleischextract	1,869
Harn nach Fleischextractfütterung	4,425
Harn bei Hunger	5,470
Fleischharn	5,727
Eiweissfütterung	6,444
Harnstoff	7,05

1) Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerke ich hier ausdrücklich, dass unter N-Gehalt der Lösung die directe N-Bestimmung nach Will-Varrentrapp

Auch diese Ergebnisse bestätigen die früheren Angaben und Betrachtungen über die Verschiedenheiten der einzelnen Harnen und zeigen, zu wie mannigfaltigen Untersuchungen das Studium der Wärmeentwicklung von Harn mit Bromlauge dienen könne.

Ausser den eben angeführten Versuchen habe ich auch die nämlichen Harnsorten, welche zur Bestimmung der Verbrennungswärme nach Frankland gedient hatten, im kleinen Calorimeter mit Bromlauge zerlegt und ausserdem die Gasmenge gemessen, welche innerhalb dieser Zeit entwickelt wurde<sup>1)</sup>. Dabei wurden folgende Werthe gefunden:

Substanz	Der durch Bromlauge entwickelte Stickstoff macht in % des nach Will-Varrentrapp gefundenen	Auf 1 Theil N nach Will-Varrentrapp werden Cal. frei	Auf 1 Theil N durch Bromlauge entwickelt werden Cal. frei
Hungerharn	73,34	4,97	6,8
Fleischharn	80,12	5,61	7,0
Eiweisssharn	87,73	6,17	7,0

Je reicher der Harn an Harnstoff, ist desto grösser wird die Stickgasmenge, welche man durch Zerlegung durch Bromlauge erhält, desto bedeutender wird auch die Wärmeentwicklung mit Bromlauge. Da also beide Werthe mit einander parallel gehen müssen, so erhält man auch, wie Stab 4 zeigt, nahezu dieselben Quotienten.

#### 10. Die Verbrennungswärme des Fettes.

Ausser der Kenntniss der Verbrennungswärme der eiweisshaltigen Stoffe ist für physiologische Untersuchungen namentlich noch die Verbrennungswärme des Fettes von besonderem Belange. Frankland hat für Ochsenfett 9069, Danilewsky 9462—10039 angegeben. Aus letzteren Zahlen war der Mittelwert 9686<sup>s</sup> pro 1<sup>s</sup> abgeleitet worden.

gemeint ist. Bezieht man die Wärmeentwicklung bromirter Laugen auf den dabei entwickelten Stickstoff, so erhält man nahezu dieselben Zahlen, was leicht verständlich sein dürfte.

1) Auf S. 304 ist bei Harnstoff 7,0 und bei Eiweisssharn 6,17 zu lesen.

Die Triglyceride haben fast die nämliche Zusammensetzung:

Triolein 77,38% C, 11,76% H, 10,86% O,

Tripalmitin 75,93% C, 12,16% H, 11,91% O,

Tristearin 76,85% C, 12,36% H, 10,76% O,

und brauchen zur Oxydation fast die gleichen Mengen von Sauerstoff. Es ist daher von vorneherein wahrscheinlich, dass die Fette, welche Gemenge von Triglyceriden darstellen, sowohl die gleiche elementare Zusammensetzung zeigen werden, als auch in ihrem Verbrennungswerth nur unbedeutend differiren werden.

Zur Bestimmung des Verbrennungswerthes habe ich Schweinespek ausgeschmolzen und dieses Fett sodann zu den Bestimmungen verwendet. Das Fett schmolz bei 43°, gehörte also zu den leicht schmelzbaren Schweinefetten. Nahezu 50% der Fettsäuren bestand aus Oleinsäure, die Reste Palmitin- und Stearinsäure.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme ist mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Ohne Zusatz einer leicht verbrennlichen Substanz ist eine gleichmässige Verbrennung nicht herzustellen. Es entstehen bei Vermeidung eines Zusatzes öfters kurze Pausen bei der Verbrennung, dann geht es wiederum mit einem Stosse weiter. Wie mir scheint, rührt dies davon her, dass man auch bei Aetherzusatz nur schwer das Fett ganz gleichmässig zu vertheilen im Stande ist. Doch ist mir auch eine Verbrennung gelungen, welche ausser Fett nur eine geringe Menge Rohrzucker als Zündmasse beigemischt enthielt. In den übrigen Fällen habe ich unter Zusatz von Rohrzucker die Mischungen hergestellt. Das Fett wurde in einer warmen Reibschale unter Aetherzusatz in der Verbrennungsmischung vertheilt. Ich habe jedesmal beim Einströmen des Wassers in die Taucherglocke an den entweichenden Gasen einen schwachen Acroleingeruch wahrnehmen können.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Tabelle über das Schweinefett.

<i>T</i>	<i>ta</i>	<i>tz</i>	<i>tz-ta</i>	<i>Str</i>	<i>CHK<sub>1</sub></i>	<i>CHK<sub>2</sub></i>	<i>w<sub>1</sub></i>	<i>w<sub>2</sub></i>	<i>w<sub>3</sub></i>	Fett verbrannt	1 g Fett lief. cal.
18,1	16,686	19,509	2,823	-0,006	5,76	7,95	6191,5	6039,5	5000,5	0,5354	9339
17,9	16,095	20,042	3,947	+0,007	3,98	7,96	8644,4	8396,0	5125,0	0,5414	9464
19,5	17,159	20,705	3,546	-0,023	5,35	8,01	7722,9	7576,7	4869,7	0,5145	9464

Im Mittel gibt sonach 1<sup>g</sup> Schweinefett  
9423 cal.

Der Werth ist höher als der von Frankland erhaltene, aber kleiner als der von Danilewsky. Stohmann<sup>1)</sup> hat für Schweinefett 9357 und 9375 angegeben, im Mittel also 9366; meine Zahl ist um 0,6% höher als seine.

Stohmann hat für die verschiedenartigsten Thiere den Verbrennungswerth bestimmt und Differenzen gefunden, welche 1,2% nicht überschreiten. Bei den folgenden Besprechungen wird überall meine Zahl 9423 zu Grunde gelegt werden.

Das Schweinefett enthielt 50% an Oelsäure; 1<sup>g</sup> Oelsäure liefert wie ich bestimmte 9334 cal.; für Stearinsäure wurde 9412, für Palmitinsäure 9224 gefunden (Stohmann); es hat sonach den Anschein, als ob die Verbrennungswärme-des Fetts höher sei, als die der Fettsäuren, welche zusammentreten. Es hat darauf schon Rechenberg und neuerdings Stohmann aufmerksam gemacht.

In vorstehenden Abschnitten sind alle Anhaltspunkte betrachtet, welche für Untersuchungen über Wärmebildung von Bedeutung sein können. In beistehender Tabelle wurden die erhaltenen Resultate, soweit sie häufiger bei den folgenden Besprechungen in Frage kommen, eingetragen.

1<sup>g</sup> Substanz liefert in cal.

Substanz	Trockne Substanz cal.	Asche- freie Sub- stanz cal.	Physiolog. Nutzeffect der Sub- stanz in cal.	Der Nutz- effect be- trägt in % des Brutto- wärme- werthes	Auf 1 Theil Stickstoff trifft Wärme Cal.
Eiweiss	5754	5778	4424	78,6	26,66
Muskel	5345	5656	4000	74,9	25,98
Bei Hunger zersetzte ei- weissartige Substanz	—	—	3842	71,9	24,94
Hämoglobin	5949	—	—	—	—

1) a. a. O. S. 565.

Substanz	Trockne Substanz cal.	Asche-freie Substanz cal.	Physiolog. Nutzeffect der Substanz in cal.	Der Nutzeffect beträgt in % des Bruttowärthwerthes	Auf 1 Theil Stickstoff trifft Wärme Cal.
Fett	—	9423	—	100	—
Harnstoff	—	2523	—	—	5,41
Eiweiss-harn	—	2706	—	—	6,69
Fleischharn	—	2954	—	—	7,45
Hungerharn	—	3101	—	—	8,49
Eiweisskoth	5722	6852	—	—	—
Fleischkoth I	4864	6127	—	—	—
Fleischkoth II	4824	6510	—	—	—

(Schluss folgt.)

## Berichtigung

von

B. Naunyn in Königsberg.

Simanowsky sagt in seiner Arbeit im vorigen Hefte dieser Zeitschrift: „Naunyn experimentirte an einem kleinen Hunde, dem täglich die gleiche Menge Pferdefleisch gereicht wurde. Nach einem dreistündigen Dampfbade, bei welchem die Körpertemperatur des Thieres von 38,8 auf 42,5 gestiegen war, wurde eine Zunahme der täglichen Harnstoffmenge von 6,7 auf 9,76 (nach Liebig's Methode bestimmt) bemerkt. Da aber nur ein einziger Versuch gemacht wurde und auch andere Bedingungen, welche zur Erhaltung richtiger Resultate nothwendig sind, nicht eingehalten wurden, so kann man auch diesem Versuche keine entscheidende Bedeutung in der vorliegenden Frage zuerkennen.“

Ich muss mein Bedauern darüber aussprechen, dass Simanowsky jene anderen Bedingungen nicht nennt.

Ferner muss ich bemerken, dass mein zu dem in Rede stehenden Versuche benützter Hund 17,8<sup>kg</sup> wog, und dass die Steigerung der Harnstoffausscheidung von 6,7 auf 9,76 sich nicht auf die tägliche Harnausscheidung bezieht, sondern auf die Harnausscheidung von 10 Uhr vormittags bis 4 Uhr nachmittags, nicht auf 24 Stunden wie Simanowsky sagt, sondern auf 6 Stunden, wie in meiner Arbeit ganz deutlich zu lesen ist.