

Durch das eben beschriebene Verfahren erhielt der Verf. in den bis jetzt ausgeführten Analysen einen Ausdruck für die Werthe der Eiweisstoffe, des Hämoglobins, des Lecithins und des Cholesterins. Die unlöslichen Salze sind allerdings bestimmt, doch haben die betreffenden Werthe kein Interesse, da in Folge des Zusatzes von Kochsalz die Zahlen für die löslichen fehlen; auch von der Bestimmung des Wassers musste bei dieser directen Methode der Analyse Umgang genommen werden.

Ueber die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht. H. Fudakowski *) stellte sich zur Prüfung der Spectra von verschiedenen Gallenfarbstoffen zunächst Biliverdin dar, indem er reines, krystallisirtes Bilirubin mit etwas Salzsäure unter Aether versetzte und diesen so wie die Säure nach geschehener Ergrünung erneuerte. Die Umwandlung des Bilirubins überschritt niemals die Biliverdinbildung und das so dargestellte Biliverdin löste sich in Alkalien mit rein grüner Farbe auf. In neutraler alkoholischer Lösung zeigte es die bekannte grasgrüne Farbe, die durch Spuren einer Säure in ein schönes Smaragdgrün übergeht. Dieses letzte Verhalten hat auch eine stärkere Absorption des weniger brechbaren Theils des Sonnenspectrums zur Folge. — Bei allen folgenden Angaben über die spectralanalytischen Ergebnisse gilt eine Einstellung der Scala, bei der die Natriumlinie = 50, E = 71, b = 76, u. F = 91 ist.

Wenn man alkoholische Biliverdinlösung von einer solchen Concentration, dass das Spectrum von etwa 35 bis 90 hell bleibt, mit Salzsäure ansäuert, und mit einer geringen Menge von Braunstein versetzt, so reicht schon eine Spur von Chlor, das sich dabei entwickelt, hin, um das Biliverdin in den bekannten schön blauen und bald darauf violetten Körper überzuführen, dessen charakteristische Absorptionsstreifen $\alpha + \beta$ und γ (42 bis 60 und 80 bis 92) früher schon Jaffé beschrieben hat. In diesem Stadium lässt sich, durch Abfiltriren des Manganhyperoxyds, die weitere Einwirkung unterbrechen. Sehr geringe Mengen dieses rothen Oxydationsproductes lassen sich noch in äusserst verdünnter Lösung durch den Streifen γ erkennen. Dieser Körper ist in Chloroform löslich; neutralisirt man seine saure Lösung mit Ammon, und setzt letzteres selbst bis zur alkalischen Reaction zu, so verschwindet nur der Streifen γ , erscheint aber beim Ansäuern wieder. Wendet man Natronlauge anstatt Ammon an, so erscheint für γ ein schmaler Streif in C; säuert man wieder an, so kehren die ursprünglichen Eigenschaften zurück. — Dieses Product des Biliverdins geht nur schwer eine Verbindung mit Kalk ein.

*) Centralblatt f. d. medic. Wissenschaft. 1869. p. 129.

— Behandelt man eine alkoholische Lösung des nach Städeler's Methode dargestellten Biliprasins von derselben Concentration in derselben Weise wie oben angegeben, so bemerkt man, dass dieser Farbstoff der genannten Einwirkung mehr Widerstand leistet. In keinem Stadium lässt sich die Bildung des blauen Oxydationsproductes gewahren, sondern die Lösung wird braun-röthlich und endlich schmutzig roth. Erwärmt man, so gehen die Veränderungen schneller in einander über. Mit dem Erröthen der Lösung erscheint ein mit dem eben genannten Streif γ der Lage nach identischer Absorptionsstreif. Die Intensität der Färbung der Lösung entspricht aber nicht ihrer Absorptionskraft, der Streif ist verhältnissmässig schwach und verschwindet beim Verdünnen der Lösung schneller als es bei dem entsprechenden Oxydationsproduct des Biliverdins der Fall ist. Mit Kalk geht dieses Product des Biliprasins schon leichter als das entsprechende des Biliverdins eine Verbindung ein. — Ammon und Natronlauge bringen mit der Färbung auch sein Absorptionsvermögen zum Schwinden, es erscheint kein neuer Streifen, Ansäuern aber stellt beides wieder her. In Chloroform ist der Körper kaum löslich. Nach diesem verschiedenen optischen Verhalten hält der Verf. die von Maly über die Existenz des Biliprasins gehegten Zweifel für unbegründet. — Der Verf. untersuchte auch in angegebener Weise den Farbstoff, welcher aus dem Bilirubin beim Lösen in conc. Schwefelsäure entsteht. Städeler und nachher Maly sahen ihn sich bald mit violetter, bald mit grünbrauner, bei durchfallendem Lichte aber mit granatrother Farbe in Alkohol lösen. Die Länge der Einwirkung der Säure mag hier vielleicht von Einfluss sein. Wird die bläulich-grüne, mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung dieses Farbstoffs in der oben angegebenen Concentration mit Braunstein behandelt, so verhält sie sich dabei ähnlich dem Biliprasin, schon mit dem Uebergang in die braunröthliche Färbung erscheint das Absorptionsband γ , zugleich aber wird auch das ganze Spectrum heller. — Das Absorptionsvermögen dieses rothen Oxydationsproductes für den genannten Theil des Spectrums scheint aber stärker zu sein, als bei dem vom Biliprasin stammenden Körper; die Farbe seiner Lösung kann gelb werden, das Absorptionsband aber ist immer noch deutlich sichtbar.

Die Schwierigkeiten, die man beim Nachweis des Gallenfarbstoffs im icterischen Harn mittelst der Gmelin'schen Reaction manchmal hat, sind längst bekannt. Verf. glaubt, was schon Prussak vermuthete, dass eine weitere Oxydation des Bilirubins wahrscheinlich die Ursache des Ausbleibens der Gmelin'schen Reaction im icterischen Harn sei. In einem dunkel bierbraunen frischen Harn von einem an katarrhalischem

Icterus mit fieberhaftem Verlauf leidenden jungen Mann vermochte die Gmelin'sche Reaction nicht den Gallenfarbstoff nachzuweisen. Bei bedeutender Verdünnung (1 : 15) in einer 2 Cm. dicken Schicht war es schon möglich, ein mit dem eben als γ bezeichneten, in seiner Lage, und je nach der Concentration auch in seiner Ausdehnung (zwischen C und F von 81—91) völlig übereinstimmendes Absorptionsband sehr deutlich zu erkennen. Dieser Streif verschwindet, wenn man den Harn alkalisch macht und an seiner Stelle erscheint ein sehr blasser, schmaler Absorptionsstreif zwischen C und F (80—83). Mit dem Ansäuern kehrt die ursprüngliche Farbe des Harns und mit ihr das ursprüngliche Absorptionsband wieder. Wendet man Natronlauge an, so macht die Absorptionslinie γ einem schmalen, zwischen C und F, dicht hinter C gelegenen von 76 bis 83 reichenden Bande Platz. — Säuert man an, so geht die grünlich-gelbe Farbe des Harns in die ursprüngliche zurück und mit dieser letzteren erscheint auch der Streifen γ wieder. Versetzt man solchen Harn mit Kalkmilch, so bleibt die Farbe des Filtrats beinahe unverändert und bei entsprechender Verdünnung findet man nur einen schmalen, dem eben besprochenen völlig identischen dunklen Streif zwischen 76 und 83. Dieses Band wird bei weiterer Verdünnung immer blasser und schmaler, endlich schwindet es; säuert man sodann an, so erscheint auch der Streif γ sehr deutlich.

Der durch Kalkmilch im Urin verursachte Niederschlag ist wenig gefärbt. Erwärmt man ihn vorsichtig mit conc. Schwefelsäure und setzt Alkohol zu, so nimmt dieser stets eine blasse, roth-braune Farbe an, und diese Lösung gibt einen blassen Absorptionsstreif γ . Dieses von Huppert (v. d. Zeitschft. Bd. 6 pag. 291) angegebene Verfahren erscheint demnach nicht für alle Fälle ausreichend, um in ictericem Harn die Anwesenheit des Gallenfarbstoffes nachzuweisen. Vollständiger fällt man dann den Farbstoff mit basischem Bleiacetat, auch wohl mit Bleizucker allein oder mit nachfolgendem Zusatz von Ammon. Den ausgewaschenen Niederschlag zerlegt man mit Oxalsäure oder Schwefelsäure. Wenn man die wässrige oxalsäure Lösung des optisch-wirksamen Farbstoffs abdampft, so kann man ihn aus dem Rückstande mit Chloroform, aber auch mit Alkohol und Aether, wenngleich weniger rein, ausziehen, und diese sauren Lösungen geben, je nach ihrer Concentration, einen verschieden breiten und dunklen Absorptionsstreif, der bei mässiger Verdünnung zwischen 81 und 91 ziemlich scharf begrenzt ist. Verreibt man die in dicken Schichten röthlich-gelbe, in dünnen aber schön rosenrothe, saure Chloroformlösung mit trockenem Kalk, so büst sie ihre Färbung und mit ihr das Absorptionsvermögen ein. Der Farbstoff bleibt bei diesem Verfahren

in überwiegender Menge an den Niederschlag gebunden, die davon abfiltrirte Lösung aber erlangt zum Theil ihre Färbung und ihre Absorptionskraft wieder, sobald man sie mit etwas Oxalsäure schüttelt. Spuren dieses Körpers, die kaum das Chloroform zu färben vermögen, lassen sich schon durch die eigenthümlichen Absorptionserscheinungen erkennen. Dieser Farbstoff konnte auch aus den, in dem untersuchten icterischen Harn sich bildenden, schön roth gefärbten Sedimenten von harnsauren Salzen gewonnen werden. In faulendem, icterischem Harn findet man nach dem Ansäuern den Farbstoff beinahe unverändert wieder; mit fortschreitender Fäulniss aber wird der Harn heller und der Farbstoff unterliegt einer Veränderung. Im angesäuerten Urin lässt er sich lange unverändert erhalten. Gallensäuren liessen sich in demselben Harn nach der Neukomm'schen Methode unverkennbar nachweisen. — Fudakowski hat den in Rede stehenden Körper auch unmittelbar gefunden im dunklen, gesättigt gelbröthlichen oder gelbbraunen Harn bei Pneumonie, und zwar sowohl im Stadium der Hepatisation als bei beginnender Zertheilung, bei Lungentuberculose mit begleitendem Zehrfieber, beim Epitheliom der Unterlippe (während des Wundfiebers nach ausgeführter Operation), aber auch im blassen und verdünnten Harn bei parenchymatöser Nephritis mit entwickelter Hydraemie und Hydrops, endlich bei interstitieller Leberentzündung mit ausgebildetem Ascites. Bei Pneumonie konnte der Verf. ebenfalls das Verschwinden der Absorptionserscheinung mit dem Erblassen des Harns beobachten. In keinem der genannten Fälle vermochte die Gmelin'sche Reaction Gallenpigmente mit Sicherheit nachzuweisen, vermittelt der oben angegebenen Fällungsmittel aber isolirte der Verf. aus dem Harn den optisch wirksamen Körper. Sowohl in dem ersten als auch in den beiden letzten Fällen wurden durch das Neukomm'sche Verfahren Gallensäuren nachgewiesen.

Fudakowski hat endlich auch normalen Harn von gesunden Personen untersucht, welcher in einer Schicht von 6 Cm. bald keinen deutlich sichtbaren, bald aber einen schwach angedeuteten Absorptionsstreif zeigte. In der oben beschriebenen Weise mit Bleiacetat etc. behandelt, resultirte schliesslich eine rein gelbe Chloroformlösung, deren sehr schwaches Absorptionsvermögen der Intensität ihrer Färbung nicht entsprach. Da der Verf. hier ebenfalls Gallensäure nachweisen konnte, so kommt er zu der Annahme, dass normaler Harn öfters Gallenbestandtheile, und zwar Gallensäuren neben dem modificirten, eigenthümlich optisch wirksamen Gallenfarbstoff in veränderlichen, selbst höchst geringen Mengen enthalten kann, und dass der icterische Harn nur eine quantitative Veränderung in der Zusammensetzung desselben darstellt.

Eine gelbe Chloroformlösung des anscheinend normalen Harnfarbstoffes wird nach dem Verf. ihre schwache Absorptionskraft einer geringen Beimischung dieses Gallenfarbstoffes verdanken, da ja Spuren desselben in Chloroform gelöst vor dem Spectralapparat sich ähnlich verhalten. Jaffé dagegen, der ebenfalls die optischen und anderen Eigenschaften dieses von ihm aus einem salzsauren gallehaltigem Auszug, sowie aus normalem Harn gewonnenen Körpers beschrieben, hält den aus der Galle erhaltenen Körper für identisch mit einem der normalen Harnbestandtheile. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, welche der beiden Ansichten die richtige ist.

Prüfung des Urins auf Milchsäure. Zur Auffindung der Milchsäure in dem Urin bei Osteomalacie schlugen Moers und Muck *) den folgenden Weg ein. Der frisch entleerte Harn wird mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, die Mischung bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit darauf noch warm durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Das Filtrat wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann mit Alkohol aufgenommen, vom etwaigen Niederschlag abfiltrirt und die alkoholische Lösung mit reiner, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nachdem der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt ist, dampft man das Filtrat zur Verjagung des Alkohols wieder zur Syrupconsistenz ein, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit reinem Zinkoxyd. Es bildet sich jetzt schwefelsaures und milchsaures Zinkoxyd. Man filtrirt von dem überschüssig zugesetzten Zinkoxyd ab, dampft zur Dicke ein und extrahirt mit Alkohol, wodurch nur das milchsaure Zinkoxyd gelöst wird, während das schwefelsaure ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach dem Verdunsten Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd aus, die der mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen sind. — Die Verfasser fanden in einem exquisiten Fall von nicht puerperaler Osteomalacie — Arthritis pauperum — lange Zeit hindurch beträchtliche Mengen von Milchsäure im Urin. Mit fortschreitender Besserung nahm dieselbe ab und war nach eingetretener Heilung, nachdem die Knochen wieder vollständig fest und hart geworden, verschwunden.

Ueber die Eiweissstoffe des Harns. C. Gerhardt **) bestätigt das Vorkommen verschiedener Eiweissarten im Harn von Nierenkranken. Es sind ihm mehrere Fälle vorgekommen, wo der Harn Kranker mit Salpetersäure versetzt, ebensowenig wie beim Kochen, Niederschläge gab,

*) Deutsches Archiv. f. Klin. Med. Bd. 5. p. 486.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften. 1869. p. 174.