

Das gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig, wird durch Kali verharzt, durch rauchende kochende Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches bei Wasserzusatz krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt es. Zur Analyse war nicht genug da. Ueberhaupt war die Ausbeute an Bernsteinsäure sehr schwach.

Bei jenem Process entstehen neben der Bernsteinsäure auch noch Nitrile und fette Säuren. Der Vf. hat nur die aus dem Diamyl entstehenden untersucht und schliesst aus dem Siedepunkt (230—235°), dass das Nitril Capronitril sei, die fetten Säuren aber nach den verschiedenen Silbersalzen aus einem Gemenge von Oenanthylsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Capronsäure bestanden.

Gleichzeitig hat der Vf. auch die Oxydationsproducte untersucht, welche der aus Petroleum dargestellte Amylalkohol liefert. Durch Behandlung mit Kalibichromat und Schwefelsäure giebt er ein saures Destillat, welches mit Soda neutralisirt ein neutrales Oel und Natronsalze der Valerian- und (etwas) Essigsäure liefert. Das neutrale Oel, wiederum der Oxydationsmischung ausgesetzt, gab ein bei 95—105° destillirendes Oel von angenehmen Fruchtgeruch, welches mit Natronbisulfit krystallisirte und nahezu die Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ besass. Der Vf. hält dies für ein Aceton, vermischt mit ein wenig Amylacetat, vermag aber über deren Entstehung keine Vermuthung aufzustellen.

XXXVI.

Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten.

Von

Dr. Perls,

Privatdocenten und Prosector am Pathologischen Institute zu Königsberg.

Unsere Kenntnisse von dem Ursprunge der im thierischen Körper normaler und abnormer Weise vorkommenden Pigmentirungen sind noch mangelhaft; jedoch waren die vielfachen in neuerer Zeit darüber angestellten Untersuchun-

gen nicht ganz unergiebig. Die genaueren mikroskopischen und mikrochemischen Beobachtungen von Bruch *) und Virchow **) haben unzweifelhaft dargethan, dass in sehr vielen, pathologischen, Fällen die Pigmentirungen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstehen; und es hat sich hauptsächlich in Folge dieses directen Nachweises die Ansicht, die jene beiden Forscher aussprachen, verbreitet, dass nämlich fast alle Pigmentirungen diesen Ursprung haben; eine Ansicht, welche durch die zahlreichen Untersuchungen des letzten Decenniums über die Entstehung des Gallenfarbstoffs aus Blutfarbstoff eine wesentliche Stütze erhalten hat. Als entschieden autochthon — d. h. an Ort und Stelle und ohne Umwandlung eines anderen Farbstoffs — entstehend werden im Allgemeinen nur jene Pigmentirungen angesehen, die von Fettanhäufungen herrühren und den einzelnen Fettmolekülen selbst zukommen. Auch auf die beiden intensivsten Pigmentirungen normaler Organe, das schwarze Lungen- (und Bronchialdrüsen-) pigment der Erwachsenen und auf das Melanin der Chorioidea des Auges wurde jene Anschauung übertragen. Sie entbehrt jedoch für das letztere eines jeden Beweises, während andererseits das Vorkommen des Augenpigments bei Thieren mit weissem Blute, und der Umstand, dass man in dem Chorioideal-Gewebe stets nur das fertige schwarze Pigment sieht — selbst beim Zurückgreifen auf den embryonalen Zustand —, nie Uebergangsstufen, eher für eine autochthone Bildung (durch metabolische Thätigkeit der Zelle oder wie man es sonst nennen will) desselben spricht. Entschieden zurückweisen können wir jetzt aber jene Annahme, dass das gewöhnliche schwarze Lungenpigment umgewandelter Blutfarbstoff ist; die Beobachtungen von Zenker, Kussmann, Knauff etc. ***) haben auch in Deutschland gezeigt, was in England Pearson schon 1813 lehrte und namentlich von Thompson und Marshall aufrecht

*) Bruch, Unters. zur Kenntniss des körnigen Pigments. 1844.

**) Virchow, die pathologischen Pigmente; Virchow's Archiv. Bd. 1. 1847.

***) Cf. Deutsches Archiv für klinische Medicin, Bd. 2, 1866 und Virchow's Archiv 1867, 39, 442.

erhalten wurde, dass dasselbe zum grössten Theile aus mit der Inspirationsluft in die Lungen hineingelangten Kohlen-, Eisen- etc. Partikelchen besteht. — Was die pathologischen Pigmentirungen betrifft, so liegen für deren Bildung folgende Möglichkeiten vor:

- 1) Sie entstehen autochthon, und zwar entweder als gefärbtes Fett (vielleicht auch Eiweisskörper), oder als wirkliche Pigmentkörper, analog dem Chorioideal-Pigmente;
- 2) durch Umwandlung vorhandener Farbstoffe, namentlich des Blutfarbstoffs und des Gallenfarbstoffs;
- 3) das Pigment ist von aussen eingeführt;
- 4) es bildet sich Schwefeleisen bei der Fäulniss der Gewebe, oder bei Entwicklung von HS im Darmkanal.

Die letzterwähnten Färbungen (durch FeS) bezeichnen wir nach dem Vorgange von J. Vogel *) als pseudomelanotische, und als charakteristische Reaction zur Unterscheidung derselben von den übrigen, eigentlichen Melanosen, empfahl Grohe **) die Fällung des Eisens durch Blutlaugensalz. In einer Mittheilung: „Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten“ ***), zeigte ich, dass es falsch wäre, ein jedes Pigment, welches diese Reaction giebt, für Schwefeleisen zu halten, dass vielmehr eine ganze Gruppe wirklicher pathologischer Pigmente eisen-*oxyd* haltig ist, und diesen Gehalt durch Bildung von Berliner Blau bei Gegenwart von Ferrocyankalium und freier Säure zu erkennen giebt.

Durch die, grösstentheils mikrochemisch angestellte, Untersuchung einer grossen Zahl verschiedener pigmentirter Gewebe, kam ich zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, dass diese Reaction — in ganz anderer Weise, als Grohe meinte — für gewisse Pigmente charakteristisch sein dürfte, und dass sie uns innerhalb gewisser Grenzen über den Ursprung derselben Aufschluss zu geben vermöchte. Durch zahlreiche Untersuchungen, die auf Herrn Prof. v. Recklinghausen's Ver-

*) Vogel, pathol. Anatomie des menschl. Körpers, 1845, p. 165.

**) Virchow's Archiv, Bd. 20.

***) Virchow's Archiv 39, 42.

anlassung von Kulenkampff *) angestellt sind, sind meine damaligen Angaben im Wesentlichen, ja was die einzelnen Fälle betrifft mit überraschender, und für die Brauchbarkeit der Reaction besonders sprechender Uebereinstimmung, bestätigt worden.

Es ergab sich nämlich, dass — abgesehen von der 3. und 4. Classe der pathologischen Pigmentirungen, die keiner weiteren Besprechung bedürfen — alle jene pathologischen Pigmente, die mikroskopisch aus kleinen rundlichen Körnern von goldgelber bis schwarzer Farbe bestehen, und die wir als „*körniges Pigment*“ bezeichnen, überall dann die Reaction deutlich gaben, wenn ihre Entstehung aus ergossenem oder stagnirtem Blute aus anderen Gründen klar war, namentlich bei chronischen mit Blutergüssen verbundenen Entzündungen; dass dagegen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstandene Färbungen die Reaction nicht gaben, wenn der Farbstoff noch nicht die körnige Beschaffenheit angenommen hat, oder wenn das Mikroskop — oft erst bei starker Vergrösserung — zeigt, dass er aus Hämatoidinkrystallen bestand. Die blaue Färbung trat fast immer in den betreffenden Fällen sehr scharf ein, und man konnte unter dem Mikroskop, während die Reaction vor sich ging, genau beobachten, welche Moleküle derselben unterliegen; Alkalien zersetzen den blauen Niederschlag augenblicklich, Oxalsäure löst ihn nicht. Dieses letztere negative Verhalten glaube ich jetzt durch das Vorhandensein von Eiweisskörpern in dem blauen Niederschlage erklären zu können. Setzt man nämlich zu einer alkalischen Eiweisslösung Ferrocyankalium, Eisenchlorid und Salzsäure, so ist der entstehende Niederschlag umsoweniger in Oxalsäure löslich, je reichlicher die relative Eiweissmenge darin ist; hat man aus jener Eiweisslösung das Eiweiss durch Eisenchlorid und Salzsäure gefällt und diesen Niederschlag durch Zusatz von Ferrocyankalium blau gefärbt, so nimmt Oxalsäure das Berliner Blau gar nicht aus demselben auf.

Diejenigen Fälle ferner, in welchen die Reaction am *kör-*

*) Kulenkampff, über den Nachweis von Eisen in verschiedenen Pigmenten. Inaug.-Dissert. Würzburg 1868.

nigen Pigmente nicht eintrat, waren durchweg solche, in denen entweder eine andere Abstammung als aus Blutfarbstoff (aus Gallenfarbstoff, pigmentirtes Fett) als sicher anzunehmen ist, oder mindestens die Abstammung aus Blutfarbstoff durchaus nicht bewiesen ist. Zu diesen letzteren rechne ich namentlich das Pigment der melanotischen Geschwülste, sowie nach dem Obigen das der Chorioidea; an beiden haben wir eine Reaction erhalten (Kulenkampff fand auch das Chorioidealpigment eines 2 Zoll langen Kaninchenembryo reactionslos). Ich möchte daher auch das Pigment der melanotischen Geschwülste vorläufig als autochthones bezeichnen, bemerke jedoch, dass natürlich auch in einer melanotischen Geschwulst aus gelegentlichen Blutextravasaten reactionsfähige Pigmente entstehen können; in der Chorioidea habe ich ein gleichzeitiges Bestehen beider Pigmentformen erst kürzlich beobachtet. Ebenso dürfte nach unseren Beobachtungen das bei der Bronzekrankheit auftretende Pigment als autochthones zu betrachten sein.

Dass nun farbige Fette, Gallenfarbstoffe und Hämatoidinkrystalle die Berliner-Blau-Reaction nicht geben, ist natürlich, da sie eisenfrei sind. Das Melanin der Geschwülste und der Chorioidea ist dagegen eisenhaltig; dass es nichtsdestoweniger an Blutlaugensalz das Eisen nicht abgibt, diese Eigenschaft theilt es mit dem Hämoglobin des Blutes *), und auch für dieses muss es noch ferner dahingestellt bleiben, ob die Reactionslosigkeit darauf beruht, dass das Eisen metallisch, als Elementarbestandtheil, darin enthalten ist, oder als Eisenoxyd, aber in einer eigenthümlich festen Verbindung. In den Pigmenten, die die Reaction geben, ist es entschieden als Eisenoxyd vorhanden. Kulenkampff **) meint zwar: „Endlich giebt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Eisenreaction, wie mir scheint, vorläufig noch gar keinen Aufschluss, weder über die Rolle, welche das Eisen bei der Pigmentbildung spielt, noch über die Natur der chemischen Verbindung, in der es an den Pigmenten haftet. Höchstens

*) Cf. meine Angaben, a. a. O. p. 44.

**) a. a. O. p. 24.

kann man sagen, dass sie eine weniger feste sein muss als die mit dem Hämoglobin. Dagegen ist kaum nothwendig, es sich in der Form von Eisen-*Oxyd* zu denken, wie Perls das gethan zu haben scheint.“ (Gethan hat!) „Denn die Reaction würde auch wohl eintreten, wenn es etwa als metallisches Eisen gebunden wäre.“ Doch ist diese Bemerkung nicht genügend überlegt. Würde erst während der Reaction die Oxydation — und Eisenoxyd muss doch dazu vorhanden sein — des Eisens stattfinden, so müsste erstens das rothe Blutlaugensalz kräftiger wirken als das gelbe, da zunächst Eisenoxydul entstände; ich habe aber schon am Schlusse meiner ersten Mittheilung bemerkt, „in manchen Fällen, in denen das gelbe Blutlaugensalz wirksam war, war es allerdings auch das rothe, letzteres zuweilen auch in grösserer Ausdehnung; aber es ist mir kein Fall vorgekommen, wo das rothe Salz wirksam war bei Unwirksamkeit des gelben;“ und ich habe erst kürzlich wieder Gelegenheit gehabt, an einer hämorrhagisch entzündeten Cystenwand zu beobachten, wie das Pigment auf Ferridecyankalium kaum reagirte, auf Ferrocyan kalium augenblicklich und stark. Zweitens aber müsste man während der Einwirkung des Reagens eine Gasentwicklung bemerken; ich habe dieselbe aber nur selten beobachtet, und zwar wenn Kalksalze vorhanden waren, wo sich also nicht H sondern CO_2 entwickelte; und ebenso schreibt Kulenkampff betreffs einer Gasentwicklung nur (S. 17): „Conc. HCl wandelte die schwarzen Massen rasch in gelbe um..... Stellenweise entwickelten sich dabei Gasblasen, und einmal schossen am Rande des Schwarzen lange Nadeln (Gypskrystalle) an. (Etwas Aehnliches beobachtete ich ausserdem nur noch zweimal in anderen Organen).“ Nehmen wir nun an, dass das Eisen im Blutfarbstoff metallisch enthalten ist, so dürfte es sich also bei des letzteren Umwandlung zu körnigem Pigment um eine Oxydation handeln; und als Bedingung für die Bildung krystallinischen Pigments (Hämatoidins) dürften wir die Möglichkeit der vollständigen Abtrennung des gebildeten Eisenoxyds anzusehen haben. Für jedes reagirende körnige Pigment können wir annehmen, dass es direct aus Blutfarbstoff entstanden ist, wenn wir Ein-

führung eisenhaltiger Stoffe von aussen und Schwefeleisenbildung ausgeschlossen haben, und vorausgesetzt, dass nicht auch das Melanin der Chorioidea und der melanotischen Geschwülste gelegentlich eine ähnliche Umwandlung mit Freiwerden von Eisenoxyd erfahren kann (wovon ich bisher nichts beobachtet habe, obwohl ich darauf achtete). Jedes nicht reagirende körnige Pigment möchte ich dagegen als nicht direct aus Blutfarbstoff, sondern entweder aus Gallenfarbstoff (und damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus Fetten, oder autochthon entstanden ansehen. Diese letztere Bezeichnung „autochthon“, um noch einmal darauf zurückzukommen, betrachte ich nur als eine vorläufige, vor weiterer Kenntniss des Vorgangs brauchbare; die Möglichkeit, dass auch das Melanin einmal als Abkömmling des Hämoglobins nachgewiesen wird, ist gewiss nicht abzustreiten, nur muss dann der Modus der Umwandlung — ebenso wie ja auch der uns unbekannte der Gallenfarbstoffbildung — ein anderer sein, als der für jene reactionsfähigen Blutpigmente, namentlich durch Virchow nachgewiesene.

XXXVII.

Einwirkung der salpetrigsauren Salze auf das Blut.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Gamgee folgendes mit (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 102, p. 339).

Unter dem Einfluss salpetrigsaurer Salze färbt sich arterielles Blut chocoladebraun. Gleichzeitig werden die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach und ein neuer Streifen an derselben Stelle, wo der des sauren Hämatins liegt, tritt auf. Zusatz von Ammoniak zu solchem Blut führt die rothe Farbe wieder zurück und giebt Anlass zu einem neuen Spectrum, in welchem die normalen Blutstreifen wieder besser sichtbar sind, jedoch begleitet von einem schwachen und verwaschenen Absorptionsstreifen im Orange. Daraus schliesst der Vf., dass die durch das Ammoniak hervorgerufene Aenderung des optischen Verhaltens nicht auf einer Zersetzung des durch die Nitrite gebildeten Körpers beruhe,