

## VI.

## Die Hüllen der Echinococcen und die Echinococcen-Flüssigkeit.

Von A. Lücke.

Die Mutterblasen der Echinococcen bestehen aus derben, sehr elastischen, strukturlosen Häuten, welche bei den jüngeren Individuen milchweiss und undurchsichtig sind, bei den ältern oder schon abgestorbenen gallertartig und völlig durchsichtig werden. Früher glaubte man, dass dieselben aus einer den Proteinkörpern verwandten Substanz bestünden; Frerichs\*) zeigte, dass dies ein Irrthum sei, doch ist Genaueres über ihre Constitution meines Wissens bisjetzt nicht bekannt.

Behufs einer eingehendern Untersuchung wurden die jüngern von den ältern Häuten sorgfältig getrennt, wiederholt mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet und möglichst fein pulverisirt.

Beide Substanzen erwiesen sich als stickstoffhaltig, verkohlten auf dem Platinblech ohne starke Blähung und liessen dabei einen verschiedenen Aschenrückstand. Die undurchsichtigen, jüngern Häute gaben in zwei verschiednen Aschenbestimmungen folgendes Resultat:

15,795

15,799

auf Procente berechnet. Die ältern Blasen zeigen als Mittleres von drei Bestimmungen 0,287 Procent Aschengehalt, also bedeutend weniger, und man hat wohl nicht Unrecht, wenn man annimmt, dass die Undurchsichtigkeit der jüngern Blasen von ihrem grössern Gehalt an mineralischen Bestandtheilen abhängt. Die Asche besteht zum überwiegenden Theil aus Kalksalzen, und zwar aus  $\text{SO}^3\text{CaO}$ ,  $\text{PO}^3_3\text{CaO}$ ,  $\text{CO}^2\text{CaO}$ , Spuren von Eisen und Mangan.

\*) Wiegmann's Archiv. 1848. Bd. I. p. 24.

Die durchsichtigen Häute gaben direkt unter dem Polarisationsapparat untersucht keine Drehung; ihre weiteren Reaktionen sind folgende:

1) Unlöslichkeit im kalten Wasser und Alkohol. Im Papinianischen Topf bei  $150^{\circ}$  C. werden sie zu einer klaren Flüssigkeit gelöst.

2) Nach Abdampfen der Lösung löst sich der Rückstand leicht wieder in kaltem Wasser.

3) Alkohol, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd fällen sie aus der Lösung.

4) Chlorwasser, Tannin, Ferrocyankalium, salpetersaures Silberoxyd und Sublimat gaben keine Fällung.

5) Mit KO werden sie bei längerem Kochen nur unvollständig gelöst; schwerlöslich beim Kochen mit Natronlauge.

6) Verdünnte ClH färbt sie bei längerem Stehen violett.

7) Löslich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure und rauchender Salpetersäure; nicht vollständig mit verdünnter Schwefelsäure. Unlöslich in Essigsäure.

Die undurchsichtigen, jungen Häute differiren einigermaassen:

1) Unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen im Papinianischen Topf bei  $150^{\circ}$  C. geben sie eine trübe Lösung und einen fadenziehenden Rückstand; Zusatz von Essigsäure klärt die Flüssigkeit.

2) Der Rückstand nach Abdampfen der Lösung ist garnicht in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich.

3) Natron giebt mit der essigsauren Lösung einen flockigen Niederschlag. Sonst dieselben Verhältnisse.

4) Wie oben.

5) Mit KO lösen sie sich bei längerem Kochen nur unvollständig mit citronengelber Farbe. Natronlauge löst sie beim Kochen mit grüngelber Farbe, Essigsäure giebt in der Lösung einen Niederschlag.

6) und 7) Verhalten wie oben.

Diese Reaktionen, welche mit den von Frerichs angegebenen nicht völlig übereinstimmen, zeigen auch erhebliche Differenzen mit denen der leimgebenden und der Proteinkörper. Die

meiste Aehnlichkeit haben sie mit denen des Chitins \*), besonders in ihrem Verhalten gegen KO, werden aber nicht durch Gerbsäure niedergeschlagen und sind in kochendem Wasser löslich, so wie ihre Färbung mit ClH sie davon unterscheidet. Mit dem von Schlossberger \*\*) aufgestellten Conchiolin zeigen sie gleichfalls manche Differenzen. Verschiedne andre Substanzen, die aus denselben Thierklassen herkommen, zeigen gleichfalls starke Differenzen gegen das echte Arthropoden - Chitin, und man könnte die Hüllen der Echinococcen immerhin zu den Chitinen zählen; indessen stimmen die von mir angestellten Elementar-Analysen auch nicht mit jenen zusammen. Die Elementar-Analysen wurden für die jüngern und ältern Häute gesondert vorgenommen; die Verbrennung unter Sauerstoff ausgeführt. Die Resultate sind folgende.

#### Elementar-Analyse der jungen Blasen.

##### Stickstoffbestimmung:

Substanz nach Abzug der Asche	0,359	0,385	0,338
Gefundenes Platin . . . . .	0,114	0,1235	0,111
Berechnete Stickstoffprocente .	4,494	4,293	4,648
Mittel	4,478		

##### Kohlenwasserstoffbestimmung:

Subst. n. Abzug d. Asche	0,279	0,238	0,354	0,3088	0,2947
Gefundenes HO . . . . .	0,170	0,145	0,2085	0,1925	0,1780
Gefundene CO <sup>2</sup> . . . . .	—	—	0,5725	0,4945	0,482
Berechneter H % . . . . .	6,659	6,756	6,525	6,903	6,708
Berechneter C % . . . . .	—	—	44,095	43,531	44,58
Berechneter O % . . . . .	—	—	44,902	45,088	44,234

#### Elementaranalyse der ältern Blasen.

##### Stickstoffanalyse:

Substanz nach Abzug der Asche	0,33802	0,42378
Gefundenes Platin . . . . .	0,122	0,156
Berechneter N % . . . . .	5,109	5,2106
Mittel	5,1593	

\*) Schlossberger, Thierchemie. Bd. I. p. 225.

\*\*) Ebendas. p. 243.

## Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz n. Abzug d. Asche	0,3415	0,3794	0,3465	0,3789
Gefundenes HO . . . .	0,207	—	0,2	0,2215
Gefundene CO <sup>2</sup> . . . .	0,5725	0,632	—	0,6250
Berechneter H $\frac{\circ}{\circ}$ . . . .	6,735	—	6,406	6,402
Berechneter C $\frac{\circ}{\circ}$ . . . .	45,72	45,44	—	44,866
Berechneter O $\frac{\circ}{\circ}$ . . . .	42,3957	—	—	43,4827

Die Berechnung ergibt für beide Substanzen folgendes Resultat:

Junge Blasen.	Alte Blasen.
C. 44,068	C. 45,342
H. 6,707	H. 6,544
N. 4,478	N. 5,1593
O. 44,747	O. 42,9547

Die Elementaranalyse bestätigt also die nach den Reaktionen zwischen jüngern und ältern Blasen vorhandene Differenz, die nicht bloß auf einem plus oder minus von Aschenbestandtheilen beruht. Die ältern Blasen sind stickstoffreicher, die jüngern enthalten einen Ueberschuss von H und O, die ungefähr im Verhältniss 1 : 8 stehen. Dies letztere ist besonders deshalb von Interesse, weil man schon früher die Ansicht aufgestellt hat, dass die Chitine aus einem Kohlenhydrat und einem stickstoffhaltigen Körper zusammengesetzte Stoffe seien. Diese Ansicht hat dadurch ihre Bestätigung erhalten, dass es neuerdings Berthelot\*) gelang, aus Chitin Zucker darzustellen, indem er solches längere Zeit mit concentrirter SO<sup>3</sup> stehen liess und dann in kochendes Wasser eintrug.

Dieser Versuch ist mir mit beiderlei Arten von Echinococcenhäuten gelungen; indessen könnte ich auch durch einfaches Kochen mit verdünnter SO<sup>3</sup> Zucker gewinnen, welcher sowohl die Trommner'sche als die Böttcher'sche Probe gab, im Polarisationsapparat stark rechts drehte, sich gährungsfähig zeigte und folglich als Traubenzucker anzusprechen ist. Durch Gährung mit Speichel und pankreatischem Saft gewann ich mit der Substanz keinen Zucker.

\*) Compt. rend. T. 47. p. 227—230.

Es liegt der Gedanke nahe, da die untersuchte Substanz sich durch Kochen mit verdünnter  $\text{SO}^3$  in ein Kohlenhydrat, welches dabei in Zucker umgewandelt wird, und einen stickstoffhaltigen Körper spalten lässt, entweder den letztern zu gewinnen, wenn auch in veränderter Gestalt, oder aus der Menge des gewonnenen Zuckers die elementare Zusammensetzung unsres Körpers zu berechnen.

Es entsteht nun allerdings beim Fällen der gewonnenen Zuckerslösung mit überschüssigem Alkohol ein flockiger Niederschlag, der sich als stickstoffhaltig ausweist und auf dem Platinblech sich unter grossem Aschenrückstand verflüchtigt. Der Körper wurde auf etwaige Umwandlung in Leucin resultatlos geprüft; zu weiterer Behandlung ist die zu gewinnende Menge zu gering.

Ich machte deshalb den Versuch, die Menge des gewonnenen Zuckers zu berechnen. Leider findet sich nirgends ein Anhaltspunkt über die Menge der zu verwendenden Schwefelsäure, und die sehr schwankenden Resultate zeigen, dass das Plus oder Minus derselben eine wichtige Rolle spielt. Wollte man also danach berechnen, so müssten aus einer längern Reihe von Versuchen die günstigsten Resultate herausgenommen werden. Ich habe leider nur noch Stoff zu sechs Versuchen erübrigen können. Die Substanz wurde im Kolben mit verdünnter  $\text{SO}^3$  so lang gekocht, als sich noch etwas löste, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, eingedampft und unter den Polarisationsapparat gebracht. Es ergeben:

- 1) 1,705 Gramm junger Häute auf 70 Ccm. eine Rechtsdrehung von 0,7 \*), also auf Procente berechnet 43  $\frac{1}{2}$ .
- 2) 0,883 Gramm junger Häute auf 45 Ccm. Rechtsdrehung von 1 Grad oder 50  $\frac{1}{2}$  Zucker.
- 3) 0,738 Gramm junger Häute auf 34 Ccm. 0,7 Drehung, 32  $\frac{1}{2}$ .
- 4) 1,433 Gramm junger Häute auf 40 Ccm. 0,75 Drehung, 20,9  $\frac{1}{2}$ .
- 5) 0,855 Gramm alter Häute auf 70 Ccm. 0,3 Drehung. Also 24,5  $\frac{1}{2}$ .

\*) Nach der Ventzke'schen Scala.

6) 0,703 Gramm alter Häute auf 44 Ccm. 0,7 Drehung, oder 43 %.

Die unter der Voraussetzung, dass unser Körper 50 pCt. Zucker gäbe, angestellte Berechnung ergibt, dass noch immer Zucker bildende Substanz darin zurückbleibt, und also mit 50 pCt. keineswegs aller Zucker gewonnen ist. Es scheint danach, als ob der stickstoffhaltige Körper nur in äusserst geringen Mengen gegenwärtig und zwar ein sehr stickstoffreicher ist.

In Bezug auf das bisher Abgehandelte ist es gewiss von Interesse, dass in der Flüssigkeit von Echinococcussäcken Zucker vorkommt; für die aus der Leber oder deren Umgebung stammenden scheint mir dies entschieden zu sein. In der deutschen Literatur findet sich darüber nichts, aber in dem neuen Werk von Davaine \*) über Entozoën wird ein Fall einer Leberhydatide erwähnt, in der Ch. Bernard und Axenfeld \*\*) Zucker fanden.

In dem ersten Falle, welcher mir vorkam, wies ich den Zucker durch Trommner's und Bötticher's Probe nach. Da es mir gelang, die Flüssigkeit hinreichend klar und durchsichtig zu erhalten, konnte sie auch auf Rechtsdrehung geprüft werden. Sie ergab eine deutliche Rechtsdrehung, und ebenso konnte durch die Gährung Alkohol dargestellt werden.

Eine zweite aus einer Section stammende Echinococcenflüssigkeit von 950 Ccm. wurde gleichfalls auf Zucker untersucht. Durch die gewöhnlichen Proben und den Polarisationsapparat wurde dessen Anwesenheit constatirt. Ein Theil der Flüssigkeit wurde über Quecksilber zur Gährung gebracht. Es ergab sich bei 4,45 Ccm. Flüssigkeit

Bekanntes Gasvolumen.	Temperatur.	Druck.	Vol. Co <sup>2</sup> bei 0° u. 1 <sup>m</sup> Druck.
2,55 Ccm. = CO <sup>2</sup>	16,25	0,5088	1,225 Ccm.

auf Zucker berechnet 0,0065 Gramm.

In einem dritten Falle hatte ich eine Flüssigkeit von 1580 Ccm., welche Herr Geheimerath Langenbeck durch die Paracentese entleert hatte. Auch hier wies ich Zucker durch die gewöhnlichen Proben nach. Die Flüssigkeit war hauptsächlich auf Gewinnung

\*) Traité des Entoz. Paris. 60. p. 373.

\*\*) Comptes rendus de l. soc. biolog. 58. t. 3. p. 90.

von Bernsteinsäure behandelt, und als ich sie schliesslich behufs der Untersuchung im Polarisationsapparat zur Klärung mit neutralem essigsäuren Bleioxyd gefällt hatte, zeigte sie eine Linksdrehung von 0,2, während die Trommer'sche Probe noch Spuren von Zucker nachwies. Eingedampft, mit absolutem Alkohol behufs Entfernung der Leimkörper extrahirt, zeigte sie noch dieselbe Drehung, während mit der Kupferprobe fast kein Zucker mehr nachzuweisen war. Am andern Tage hatten sich in der Flüssigkeit Krystalle niedergeschlagen; der Niederschlag nahm noch in den nächsten Tagen zu, und in kurzer Zeit hatte die Flüssigkeit ihre Linksdrehung ganz verloren. Die Krystalle waren stark stickstoffhaltig, und wurden der Krystallform nach für Leucin gehalten. Ich erwähne dies hauptsächlich wegen der Analogie mit einem Fall, den Dr. F. Hoppe in diesem Archiv beschrieben hat. \*)

In einer vierten Echinococcenflüssigkeit wurde ebenfalls Zucker durch die oben angewandten Methoden nachgewiesen; dasselbe gelang nur in einem Falle nicht, der vor den anderen sich dadurch auszeichnete, dass Echinococcenblasen und Flüssigkeit massenhaft durch die Lungen entleert waren.

Der Zucker, welcher sich in der Flüssigkeit der Echinococcensäcke findet, ist ohne Zweifel, wie der, welcher aus den Hüllen der Thiere erzeugt werden kann, Traubenzucker. Ob er ein Produkt der Metamorphose der Hülle ist, oder ob er aus der Leber und den Lebervenen stammt, ist augenblicklich wohl nicht zu entscheiden, zumal meines Wissens bis jetzt noch keine Echinococcen, aus andern Körpergegenden stammend, auf Zucker untersucht worden sind.

Was die von Heinz \*\*) in den Echinococcensäcken gefundene Bernsteinsäure betrifft, so bin ich im Stande gewesen, eine Elementaranalyse zu machen, die mir aber kein genügendes Resultat gab. Ich hatte mit der mir zu Gebote stehenden Säure ein Barytsalz dargestellt und erhielt:

\*) Archiv f. path. Anat. Bd. XVII. H. 6. p. 434.

\*\*) Jenaische Annalen Bd. I. p. 180.

Ba	45,92
C	23,41
H	2,38
O	28,290

Auf die Säuren berechnet:

C	43,97		C	41,29
H	4,3221	nach Heintz *)	H	5,32
O	51,7079		O	53,39

Ich will erwähnen, dass die Reaktion der neutralen Bernsteinsalze mit neutralem Eisenchlorid mir niemals hat gelingen wollen, obgleich ich zur Sicherheit dieselbe stets nebenbei mit käuflicher Bernsteinsäure erfolgreich anstellte. In einer Reihe darauf untersuchter Hydrocelenflüssigkeiten gelang es mir nicht, die Säure aufzufinden.

## VII.

### Ueber die Anwesenheit der Hippursäure im menschlichen Harn und ihre Auffindung.

Von A. Lücke.

**D**ie Anwesenheit der Hippursäure im normalen menschlichen Harn ist von vielen Autoren behauptet, von andern in Abrede gestellt worden. Wenn man es mit geringen Spuren dieser Substanz zu thun hat und kein andres Kennzeichen, als die Krystallform verwendet, so ist dies gewiss eine sehr unsichre Methode, da die Krystallform von vielen Zufälligkeiten abhängig ist und gerade Hippursäurekrystalle mit Gips die allergrösste Aehnlichkeit zeigen, unter Umständen auch mit Chlorammoniumformen verwechselt werden können. Aber gerade im menschlichen Harn ist Hip-

\*) Poggend. Ann. Bd. 8. p. 114.