

als Resultat stellte sich ebenfalls ein vollständiges Fehlen derselben heraus. Die Ameisensäure gehört also nicht zu den physiologischen Bestandtheilen des Blutes. Die bisher in demselben durch die gangbare Methode als nachgewiesen angenommene Ameisensäure ist nur ein Zersetzungssproduct, wahrscheinlich des Haemoglobins, in Folge der zur Anwendung gekommenen hohen Temperatur. (Hoppe-Seyler, Med. Centralbl. 1865. No. 5.) Dass das Kohlenoxyd besonders aus nicht völlig gesättigtem Blute niemals als solches entweichen kann, haben die von Dr. Kühne und mir gemeinsam angestellten Versuche über das Verhalten solchen Blutes gegen Palladiumchlorürlösung (s. das vor. Heft des Archivs) erwiesen. Es bleibt desshalb vor der Hand die Hypothese die wahrscheinlichste, dass das Kohlenoxyd, wenn es aus dem Blute verschwindet, wie Pokrowsky meint, in Kohlensäure übergeführt wird.

Schliesslich halte ich es für eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. W. Kühne meinen Dank auszudrücken für seinen freundlichen Beistand im chemischen Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.

IV.

Die Einwirkung der Eiweisskörper auf Wasserstoffhyperoxyd.

Von Dr. Gius. Giannuzzi aus Neapel.

Nachdem Thénard, der Entdecker des Wasserstoffhyperoxyds, gefunden hatte, dass frisches und gewaschenes Blutfibrin die Fähigkeit besitzt, dasselbe zu zersetzen, sind von Anderen die verschiedensten Körper in ihrem Verhalten gegen HO_2 geprüft worden. Nach Schönbein theilen der Saft mancher Pflanzen, viele Bestandtheile des Thierkörpers, und besonders die rothen Blutkörperchen diese Fähigkeit mit dem Fibrin. In jüngster Zeit hat A. Schmidt (Haematologische Studien, Dorpat, 1865) das Verhalten von Fibrin, Globulin, Serumfarbstoff, Hämoglobin, Hämatin und Albumin gegen HO_2 geprüft.

Ich werde in dem Folgenden die zersetzende Einwirkung des Myosins der Muskeln, des Syntonins, des Fibrinogens und der fibrinoplastischen Substanz des Albumins und des Fibrins behandeln. Ausserdem habe ich untersucht, bei welchen Temperaturen jeder dieser Körper die zersetzende Fähigkeit einbüsst.

Zur Darstellung des HO₂ wurde die von A. Schmidt und von Assmuth angewendete Methode benutzt. Eine gut pulverisirte Drachme Bariumhyperoxyd wurde mit 1 Litre Wasser gemischt und unter häufigem Umschütteln innerhalb etwa 24 Stunden in Hydrat verwandelt, hierauf 3—4 Stunden ein starker CO₂ Strom durchgeleitet, und rasch filtrirt. Das Filtrat, welches häufig noch mit BaCl verunreinigt ist, wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, wieder filtrirt und zur besseren Conservirung sauer aufgehoben. Ganz neutrale oder gar alkalische Lösungen zersetzen sich mit der Zeit zu leicht. Zur Prüfung auf HO₂ verwendete ich das bekannte Mittel, indem ich Indigtinktur und einige Tropfen sehr verdünnter Eisenvitriollösung zusetzte, worauf die Entfärbung sogleich eintrat. Merkwürdiger Weise wird übrigens der Indigo auch entfärbt, wenn man HO₂ und Eisenchlorid hinzufügt, eine Thatsache, deren Erklärung vor der Hand auf sich beruhen möge.

In allen meinen Versuchen habe ich eine genau neutrale oder äusserst schwach saure Lösung von HO₂ angewendet, niemals eine alkalische, da sich diese zu leicht ohne nachweisbare Ursache von selbst zersetzt, und Anlass zu vielen Täuschungen geben kann. Meine Angaben weichen vermutlich besonders aus diesem Grunde etwas von denen A. Schmidt's ab. So muss ich von vornherein gleich anführen, dass ich z. B. nie eine Zersetzung des HO₂ durch gekochtes Fibrin beobachtete, die aber wohl eintrat, wenn, wie es von Schmidt geschehen, alkalisches HO₂ genommen wurde.

Mein Verfahren war Folgendes. Einige Cubikcentimeter der wässrigen Lösung des HO₂ wurden in ein Reagensglas gethan, und in dieses die zu untersuchenden Substanzen hineingeworfen. Nur wenn nach einigen Secunden Gasbläschen an der Oberfläche der Körper entstanden und sich nach wenigen Minuten losrissen, oder die ganze Masse emporhoben, habe ich auf eine Zersetzung geschlossen. Einige Gasbläschen, die sich erst nach längerer Zeit,

besonders nach Stunden zeigten, wurden gar nicht berücksichtigt, da man diese auch an der Oberfläche sonst ganz indifferenter Körper, besonders in genau neutralen Lösungen, auftreten sieht. Zersetzung über Quecksilber, die freilich den Vortheil gewähren den entwickelten O sammeln und schätzen zu können, habe ich nie vorgenommen, weil das Hg allein schon Zersetzung veranlasst.

Einwirkung der Muskeln auf HO_2 . Zunächst habe ich das Verhalten der Muskeln untersucht. Um dieselben völlig blutfrei zu erhalten, wurde Fröschen das Herz blossgelegt, die Herzkammer fast ganz abgetragen und die Thiere durch Aufhängen mit dem Kopfe nach unten der Verblutung überlassen. Man kann so in einer Stunde einen grossen Theil des Blutes entfernen. Hierauf wurde eine Canüle in die Aorta gebracht, und eine $\frac{1}{2}$ prozentige NaCl-Lösung injicirt, die aus den Sinus der Vena cava wieder abfloss. Nach Injection einer beträchtlichen Menge der Salzlösung wurde dann die Vena cava unterbunden, einige Einschnitte in die Füsse des Thieres gemacht und von neuem durch die Aorta injicirt. Erst wenn hier eine Flüssigkeit abfloss, die selbst in sehr dicken Schichten keine Spur röthlicher Färbung zeigte, nahm ich an, dass die Entfernung des Blutes völlig erreicht gewesen. Die Muskeln des Ober- und Unterschenkels wurden jetzt sehr fein zerschnitten und zerrieben, nochmals mit der verdünnten NaCl-Lösung geschüttelt, durch Leinen abgepresst, und endlich zu den Versuchen mit HO_2 verwendet.

So hergerichtete Muskeln zersetzen HO_2 sehr leicht, die Stückchen bedecken sich sofort mit O-Blasen, und steigen damit beladen an die Oberfläche. Selbst nach Stunden und Tagen, wenn die Muskelmasse das Maximum der Starre und ihrer sauren Reaction erreicht hat, beobachtet man noch das Nämliche. Ist demnach der nicht mehr erregbare und todtstarre Muskel fähig, diese Zersetzung hervorzubringen, so geht übrigens auch dem lebenden Muskel diese Eigenschaft nicht ab. Nicht zerkleinerte aber völlig blutfreie und noch zuckungsfähige ganze Muskeln des Frosches verhalten sich in HO_2 genau ebenso.

Werden die Froschmuskeln 1 Stunde auf 55° C. erwärmt, so verlieren sie auffallend an zersetzender Fähigkeit. Gänzlich büssen

sie dieselbe erst ein bei 60° C. Dasselbe findet statt nach einem Aufenthalte von 2—3 Stunden in schwachen Lösungen von Kalisalzen, besonders in $\frac{1}{2}$ prozentigem Chlorkalium, die bekanntlich auch die Erregbarkeit mit grosser Geschwindigkeit vernichten.

Einwirkung des Myosins auf HO₂. Das Myosin wurde aus den eben erwähnten völlig blutfreien Muskeln mittelst NaCl-Lösung von 10 pCt. extrahirt, die Lösung erst durch Leinen, dann durch Papier filtrirt, und sogleich in einer grossen Menge destillirten Wassers aufgefangen. So bekommt man einen sehr zarten Niederschlag, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser völlig ausgewaschen wurde. Die Einwirkung dieses Körpers auf HO₂ unterscheidet sich in Nichts von der der Muskeln selbst. Bei 55° C. wird sie erheblich geschwächt und bei 60° C. völlig aufgehoben.

Einwirkung des Syntonins. Das Sytonin wurde ebenfalls aus den von Blut völlig befreiten Muskeln, oder aus dem hieraus erhaltenen Myosin dargestellt, indem eine sehr schwache 0,1 pCt. enthaltende HCl angewendet wurde. Aus dieser Lösung wurde es durch genaue Neutralisation mit Soda gefällt, und auf dem Filter vollständig ausgewaschen. So dargestelltes Sytonin hat eine so geringe Einwirkung auf HO₂, dass man mit Recht an der Existenz derselben zweifeln muss, denn die Gasblasen finden sich erst nach sehr langer Zeit auf den im HO₂ suspendirten Stückchen ein. Auch die schwach saure Lösung des Sytonins bewirkt beim Zusatze zu HO₂ keine Gasentwickelung.

Da das Myosin HO₂ so schnell zersetzt, und eine Lösung desselben in NaCl zu neutralem HO₂ gebracht augenblicklich Gasentwicklung hervorruft, so darf man in dem ganz entgegengesetzten Verhalten des Sytonins und seiner Lösung wohl einen neuen Beweis für die von Kühne ausgesprochene Ansicht finden, dass das Sytonin gar nicht im Muskel existirt, sondern erst aus dem Myosin desselben durch Behandlung mit Säuren entsteht.

Einwirkung des Albumins. Um diese zu studiren, verschaffte ich mir reines Albumin in folgender Weise. Da das Eierweiss stets Globulin enthält, wurde dasselbe nach dem Zerschneiden mit viel destillirtem Wasser gemischt, filtrirt, das Filtrat wäh-

rend einer Stunde mit einem anhaltenden CO_2 -Strome behandelt und von dem so gefällten Globulin wieder abfiltrirt. Das Albumin wurde mit der gerade hinreichenden Menge Alkohol gefällt, und auf dem Filter zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen. Dieses Albumin zersetzt allerdings HO_2 , aber viel schwächer, als das unreine Eierweiss. Wird das reine Albumin mit Wasser zum Sieden erhitzt, so zeigt es selbst gegen genau neutrale HO_2 -Lösungen keine Einwirkung mehr.

Wirkung des Fibrins. Zu meinen Versuchen habe ich vorzugsweise Fibrin benutzt, das künstlich mit reinem Serum aus den Flüssigkeiten der Pleura oder des Pericardiums ausgefällt und sehr gründlich ausgewaschen war. Damit glaube ich dem Einwande begegnen zu können, dass etwa in die Fibrinflocken eingeschlossene Blutkörperchen Täuschungen bewirkt hätten. Selbst so reines Fibrin zersetzt das HO_2 sehr energisch, sowohl in neutraler, wie in schwach saurer Lösung. Bei $66^\circ \text{ C}.$ vermindert sich die Zersetzungsfähigkeit etwas, doch geht sie erst völlig verloren, nachdem das Fibrin mindestens 1 Stunde auf $72^\circ \text{ C}.$ in Wasser erwärmt worden. Wie für das erwärmte Albumin muss ich auch für das Fibrin die Angabe A. Schmidt's bestreiten, dass diese Körper schwach alkalisches HO_2 zersetzen, denn ich konnte in beiden Fällen keinen Unterschied bemerken, wenn ich das alkalierte HO_2 sich selbst überliess, oder die zuvor erwärmten und dann wieder abgekühlten Eiweisskörper hineinthat. Brücke's Pseudofibrin (aus Kalialbuminat) zersetzt ebenfalls das HO_2 , jedoch nur, wenn es nicht sauer ist.

Wirkung des Fibrinogens. Die Substanz wurde nach A. Schmidt's Verfahren durch Einleiten von CO_2 in stark verdünnte Pericardialflüssigkeit dargestellt, und ich kann nach meinen Versuchen die Angaben Schmidt's, dass dieselbe HO_2 sehr energisch zersetze, nur bestätigen. Hinzuzufügen habe ich, dass sie erst bei $72^\circ \text{ C}.$ wirkungslos wird.

Wirkung der fibrinoplastischen Substanz. Die Resultate, welche ich mit dieser Substanz erhielt, sind insofern unbefriedigend, als sie verschieden ausfielen mit der aus verschiedenem Materiale bezogenen Substanz. In allen Fällen habe ich den

Körper aus Pferdeserum nach der Schmidt'schen Methode gewonnen, und zwar von 7 verschiedenen Pferden. Von 3 Pferden erhielt ich einen Körper von äusserst energischer Wirkung auf HO_2 . Als ich diesen auf 72° C. eine Stunde erhitzt hatte, war immer noch die Einwirkung auf HO_2 bemerkbar, die erst bei 77° C. ganz verloren ging. In einem anderen Falle geschah die Zersetzung überhaupt weniger schnell, und verlor sich ganz bei 72° C. , und in den übrigen 3 Fällen blieb ich überhaupt zweifelhaft, ob die Substanz wirke oder nicht. Da das angewendete Serum stets frisch war, ziemlich mit gleicher Geschwindigkeit vom Blatkuchen ausgesprest war, und die daraus erhaltene Substanz stets gleich sorgfältig gereinigt war, so vermag ich die Ursachen dieser auffallenden Differenz nicht anzugeben.

Wirkung des Blutserums. Das Serum zersetzt HO_2 sehr rasch. A. Schmidt schreibt diess dem Serumfarbstoffe zu, indem derselbe einerseits oxydiert werde, andererseits aber sich den nöthigen O selbst beschaffe, weil er das HO_2 zerlege. Die letztere sogenannte katalytische Wirkung soll in der neutralen Lösung überwiegend erkennbar sein, weniger in der alkalischen, während die Oxydation des Farbstoffs (kenntlich an der Entfärbung) gering in der neutralen, deutlicher in der alkalischen Lösung sei. Zum Beweise nimmt A. Schmidt zwei gleiche Mengen Pferdeserum, von denen die eine neutralisiert, die andere durch Zusatz von Natron alkalisiert ist. Wird nun auf beide Proben gleich viel HO_2 gesessen, so sieht man in der ersten starke Gasentwickelung unter langsamem Entfärbung, in der zweiten eine sehr schnell verlaufende Entfärbung und sehr geringe Gasentwickelung. Die Letztere wird jedoch nicht dem Albumin in alkalischer Lösung zugeschrieben.

Ich halte diese Erklärung der Erscheinung nicht für richtig, obwohl ich die Thatsachen zum Theil bestätigt gefunden habe. Ich nahm etwas HO_2 und fügte einige Tropfen Natronlauge hinzu. Sogleich trat Zersetzung ein. Nun theilte ich diess Gemisch in 2 Theile, überliess den einen sich selbst und setzte dem anderen Serum zu. Während in der ersten Probe die Gasentwickelung noch lange Zeit hindurch dauerte, und noch lange unzersetztes HO_2 nachweisbar war, sah ich in der zweiten Probe die Zersetzung

bald beendet. Man bekommt nämlich in Lösungen von HO_2 , die mit reinem Alkali und mit Serum gemischt sind, und welche keine Zersetzung mehr anzeigen, keine neue Gasentwickelung auf Zusatz von Serum oder selbst von Fibrin. So wie man aber noch Alkali hinzufügt, beginnt die Zersetzung von Neuem und diess geschieht stets, wenn nicht von Anfang an eine zur Zersetzung sämmtlichen vorhandenen HO_2 hinreichende Menge Alkali hinzugefügt war. Demnach kann man sich vorstellen, dass die wirksamen Bestandtheile des Serums sich entweder mit Natron verbinden, oder davon zerstört werden und dass desswegen die Zersetzung des HO_2 (die Katalyse) in alkalischer Lösung nicht zu Stande kommt. So liesse sich die Schmidt'sche etwas paradoxe Annahme, dass es Körper gebe, welche in alkalischer Lösung die Katalyse nicht bewirken, vermeiden.

Ein anderer Beweis für meine Ansicht ist dieser: Setzt man zu Serum einige Tropfen Natron, und giesst sehr wenig davon in HO_2 , so bekommt man eine sehr heftige Gasentwickelung, welche fast sogleich wieder verschwindet. Nach einer halben Stunde endlich zeigt sich dieses Serum, in dem nun auch jede Spur von Gasentwickelung aufgehört hat, gänzlich wirkungslos gegen HO_2 . Das so behandelte Serum wird also zerstört.

Die vorstehende Arbeit wurde wie meine früheren Untersuchungen im chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts unter der Leitung des Herrn Dr. W. Kühne ausgeführt, dem ich von Berlin scheidend meinen wärmsten Dank auszusprechen wünsche.
