

aufgekocht. Im Uebrigen ebenso verfahren wie früher. Es ergab sich Drehung entsprechend 4,9 pCt. Traubenzucker, starke Trommer'sche Probe, blaurote Jodreaction. Die Wirkung des normalen Speichels ist also nicht stärker, eher etwas schwächer gewesen, wie die des pathologischen.

Gegenüber diesen Resultaten scheint es in der That, dass die Bedeutung des Speichels für die Verdauung der Amylaceen eine Zeit lang stark unterschätzt ist und dass die Autoren, welche in neuerer Zeit das Stattfinden der Amylyse im Magen und die Bedeutung dieses Vorganges hervorgehoben haben, — es sind namentlich Ewald und Boas für den Menschen, Ellenberger und Hofmeister für verschiedene Thierspecies, — vollkommen im Recht sind.

## 3.

### Ueber eine eigenthümliche Modification des Urobilins.

Von Prof. E. Salkowski.

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.)

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, einen Harn zu untersuchen, der sich ausserordentlich reich an Urobilin, dem von Jaffe<sup>1)</sup> im Harn entdeckten Farbstoff, erwies. Selbst nach Verdünnung des Harns auf das 32fache Volumen war der Absorptionsstreifen des Urobilins bei der directen spectroskopischen Untersuchung noch deutlich wahrnehmbar.

Als dieser Harn, der inzwischen in einer Flasche aufbewahrt gewesen war, nach einigen Monaten auf's Neue untersucht wurde, ergab sich das auffällige Factum, dass das Urobilin, ohne merkliche Änderung der Harnfarbe, völlig verschwunden war: weder gab der Harn direct einen Absorptionsstreifen, noch Fluorescenz bei Zusatz von Ammoniak und Chlorzink, noch auch war durch die genauere Untersuchung nach dem von Jaffe angegebenen Verfahren (Fällung mit bas. Bleiacetat etc.) Urobilin zu entdecken: obwohl die aus dem Bleiessigniederschlag erhaltene saure alkoholische Lösung stark gelbroth gefärbt war, liess sie Chloroform beim Schütteln damit unter Wasserzusatz so gut wie ungefärbt und das Chloroform zeigte keinen Absorptionsstreifen.

Diese Beobachtung wurde alsdann wiederholt bestätigt. Der ersterwähnte Harn war bei der Aufbewahrung in ammoniakalische Gährung übergegangen, es zeigte sich indessen bald, dass hiervon die eigenthümliche Umwandlung

<sup>1)</sup> Dieses Archiv Bd. 47. S. 405.

des Urobilins nicht abhängt, dass sie vielmehr in stark urobilinhaltigem Harn auch dann eintritt, wenn der Harn bei der Aufbewahrung seine saure Reaction bewahrt, wie das namentlich bei Fieberharnen sehr häufig vorkommt, vielleicht die Regel ist.

Die Mitwirkung von Mikroorganismen ist allerdings, auch wenn der Harn sauer reagirt, nicht sicher auszuschliessen, da solche auch in dem sauren Harn vorhanden sind, wenn er längere Zeit gestanden hat. Die Versuche nun, welche darauf gerichtet wurden, die etwaige Mitwirkung von Mikroorganismen bei dieser Umwandlung festzustellen, hatten ein sehr eigenthümliches Resultat. Von frischem normalem Harn wurden eine oder mehrere Proben von je 200 ccm direct mit Bleiessig gefällt, andererseits mehrere Proben im Kolben mit Watteverschluss im strömenden Dampf sterilisiert. Die Erhitzung dauerte vom Beginne des Ausströmens des Dampfes an noch  $\frac{3}{4}$  Stunden. Es zeigte sich nun regelmässig, dass in den erhitzten Harnproben — dieselben waren von alkalischer Reaction, etwas trüb, klärten sich beim Stehen bald unter Ausscheidung eines weissen Bodensatzes von Calciumphosphat, die Farbe war nicht verändert — das Urobilin ganz oder bis auf Spuren verschwunden war, während es in den Controlproben bald mehr, bald minder reichlich vorhanden war. Das Urobilin hatte sich also als sehr leicht zerstörbar erwiesen.

Ueber die Beteiligung von Mikroorganismen an der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eintretenden Veränderung des Urobilins konnte auf diesem Wege also nichts ermittelt werden. Gegen die Beteiligung solcher sprechen aber 2 Beobachtungen. Erstens war Urobilin auch in Harnen, die längere Zeit durch antiseptische Mittel conservirt waren und die sich dabei ganz unzersetzt und bei saurer Reaction erhalten hatten, kein Urobilin nachweisbar. Allerdings ist bei diesen Harnen der Nachweis des Urobilins vor der Aufbewahrung nicht geführt, es liegt jedoch kein Grund vor, an der ursprünglichen Anwesenheit desselben zu zweifeln, da es nach Jaffe in jedem nicht zu dünnen Harn vorkommt. Zweitens aber beobachtete ich dieselben Veränderungen auch an alkoholischen Auszügen von Fäces, die bekanntlich ausserordentlich reich an Urobilin sind. Ein solcher ganz schwach mit Salzsäure angesäuerter alkoholischer Auszug, der etwa ein Jahr in einem verschlossenen Schrank (fast ganz im Dunkeln) gestanden hatte, hatte seine Farbe nicht merklich geändert, zeigte aber den charakteristischen Absorptionsstreifen nicht mehr, ebensowenig grüne Fluorescenz nach Zusatz von Chlorzink in ammoniakalischer Lösung, während ein zur Controle frisch hergestellter Auszug beide Erscheinungen in der intensivsten Weise darbot.

Das Urobilin ist also ein sehr leicht zersetzbare Körper: es geht allmählich spontan, schnell beim Erhitzen in eine Modification über, welche zwar noch gefärbt ist, aber keinen Absorptionsstreifen mehr zeigt, mit Chlorzink in ammoniakalischer Lösung nicht fluorescirt und beim Schütteln der sauren alkoholischen Lösung mit Chloroform nicht merklich in dieses über-

geht<sup>1)</sup>). — Man könnte geneigt sein, diese Modification mit Rücksicht auf ihr negatives optisches Verhalten „inaktiv“ zu nennen, wenn diese Bezeichnung nicht bereits für die Erscheinungen der Circumpolarisation vergeben wäre. — Dagegen scheint die ammoniakalische Gährung an sich das Urobilin garnicht anzugreifen. Es fragt sich, ob das Urobilin in den ursprünglich urobilinhaltigen, durch Erhitzen im Dampfstrom urobilinfrei gemachten Harnen nicht auf's Neue herstellbar ist; bisher ist dieses nicht gelungen.

Nun kommen mitunter pathologische Harne vor, die durch dunkelgelbe oder bräunlichgelbe Farbe ausgezeichnet sind und als stark urobilinhaltig erscheinen, in denen aber weder Urobilin, abgesehen vielleicht von Spuren, noch Hämoglobin oder Methämoglobin, noch Gallenfarbstoff nachweisbar ist. Es liegt nahe, zu vermuten, dass es sich in diesen Fällen um das ange deutete Umwandlungsproduct des Urobilins handeln möchte. Dabei muss dahingestellt bleiben, ob das wirksame Moment dabei pathologische Zustände sind oder die Inanition. Dass letztere in Frage kommt, ist mir nach einigen gelegentlichen Beobachtungen am Harn nach kurzdauernder Inanition wahrscheinlich: in solchen, stark gefärbten Harnen war nur äusserst wenig Urobilin nachweisbar. Ja es ist sogar nicht unmöglich, dass die meisten normalen Harne neben Urobilin das angedeutete Umwandlungsproduct enthalten.

Die weitere Untersuchung dieser Frage wird nothwendig von stark urobilinhaltigen Harnen ausgehen müssen, in welchen man Urobilin als nahezu ausschliesslich vorhandenen Farbstoff annehmen kann. Es wird sich zunächst darum handeln, der bisher nur durch negative Eigenschaften ausgezeichneten Modification positive abzugewinnen, welche ihre Erkennung ermöglichen. Da sich mir die Gelegenheit, solche Harne zu untersuchen, zu selten bietet, so stehe ich nicht an, diese unabgeschlossenen Beobachtungen mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Dabei ist indessen zu bemerken, dass einige Mal das Chloroform sich etwas färbte, ohne, dass es indessen nachweisbar Urobilin enthielt.