

Analyse zweier seltener Harnsteine.

Von

J. Horbaczewski.

(Der Redaction zugegangen am 19. Juli 1893.)

I. Fettconcrement.

Im Januar d. J. wurden vom Collegen Herrn Prof. Maydl bei einem 56 Jahre alten Manne durch hohen Blasen-schnitt 5 Steine herausbefördert, die mir zur Untersuchung übermittlelt wurden. Die Steine waren auffallend leicht, einer etwa von Bohnen-, zwei etwa von Erbsengrösse, nicht vollkommen abgerundet, etwas bröckelig, leicht zerdrückbar, jedoch knetbar, von grau-brauner Farbe und wogen zusammen nicht ganz 0,5 gr. Trotzdem die Menge des zur Disposition stehenden Materials eine ziemlich ungenügende war, wurde doch der Versuch unternommen, eine Analyse auszuführen, da es sich anscheinend um Urostealithen handelte, die nur äusserst selten vorkommen.

Zur Analyse wurden 0,40 gr. verwendet, die zunächst mit Aether vollständig extrahirt wurden. Dabei lösten sich die Steine bis auf ganz dünne, grau und braun gefärbte Hüllen auf, die die Form der Steine beibehielten, innen jedoch leer waren und nur graue und braune Septe und Krusten eingeschlossen hielten.

Dieser in Aether unlösliche Antheil der Steine wog 0,050 gr. = 12,5% und bestand z. Th. aus anorganischen Stoffen, von denen CaO, MgO, Fe₂O₃, CO₂ und P₂O₅ nachgewiesen werden konnten, z. Th. aus organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung der Menge der anorganischen Salze wurden 0,0157 gr. Substanz verascht und es wurde 0,0010 gr. = **0,8%** Asche erhalten.

Der organische Antheil der in Aether unlöslichen Substanz betrug demnach **11,7%** des Steingewichtes. Die Substanz war amorph, gab mit Millon'schem Reagens Rothfärbung, mit Salpetersäure Xanthoproteinreaction, bestand daher z. Th. aus Eiweiss oder Mucin, enthielt wahrscheinlich etwas Blutfarbstoff, der sich bei der mikroskopischen Untersuchung in Form brauner Schollen kundgab und wofür auch die Anwesenheit von Eisen in der Asche spricht.

Bei Behandlung der Krusten mit Salzsäure schieden sich mikroskopische, nadelförmige, in Wasser und kaltem Alkohol unlösliche, in Aether dagegen leicht lösliche Krystalle aus. Mit dem im Nachfolgenden mitgetheilten weiteren Befunde zusammengenommen unterliegt es kaum einem Zweifel, dass es sich um in Wasser unlösliche Seifen (Kalk- und Magnesia-Verbindungen mit Fettsäuren) handelte, die durch Salzsäure zerlegt wurden und freie Fettsäuren lieferten.

Die ätherische Lösung lieferte nach dem Verdampfen des Aethers einen fast ganz farblosen, krystallinischen Rückstand, der nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 0,3400 gr. = **85,0%** des Steingewichtes wog.

Dieser Rückstand wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, in welcher sich ein Theil desselben löste und eine stark schäumende Flüssigkeit lieferte, während ein Theil ungelöst in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Beim Ausschüteln der Flüssigkeit mit Aether löste sich der suspendirte Niederschlag sofort auf, während die wässrige Lösung nach einigem Stehen unter «Seifenleim»-Bildung erstarrte.

Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung wurde ein aus Fett bestehender Rückstand erhalten, der 0,1339 gr. = **33,5%** wog. Aus der heissen Seifenlösung wurden durch Schwefelsäure Fettsäuren abgeschieden, deren Menge demnach 0,2061 gr. = **51,5%** betrug.

Das Fett wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seifenlösung nach dem Verjagen des Alkohols mit Aether

ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, wobei eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes erhalten wurde. Derselbe wurde mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen, in Alkohol und Aether gelöst, die Lösung verdampft. Es krystallisirten farblose Plättchen aus, die mit Schwefelsäure und Jod die bekannte Cholesterin-Reaction gaben.

Aus der wässerigen Seifenlösung wurden durch Schwefelsäure in der Hitze Fettsäuren abgeschieden, abfiltrirt und die wässerige Lösung wurde noch in üblicher Weise auf Glycerin geprüft. Diese Prüfung führte zu keinem positiven Resultate, da die Menge der Substanz zu gering war.

Das aus dem Fett abgeschiedene Fettsäuregemisch hatte einen Schmelzpunkt von $52,5^{\circ}$ C., während dasjenige aus der ursprünglichen (durch Schütteln des Aether-Rückstandes mit Soda erhaltenen) Seifenlösung abgeschiedene bei $55,5^{\circ}$ C. schmolz.

Alle Fettsäuren wurden nun zusammen in Alkohol gelöst, die Lösung mit Soda versetzt, abgedampft, der bei 130° C. getrocknete Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt fractionirt gefällt.

- A. Die erste grössere Fraction lieferte nach dem Zersetzen der Barytverbindungen mit Salzsäure etc. Fettsäuren, die bei $58,5-59^{\circ}$ C. schmolzen.
- B. Die zweite kleinere Fraction lieferte Fettsäuren vom Schmelzpunkte $53,5^{\circ}$ C.

Die Fettsäuren der Fraction A. wurden wieder in Alkohol gelöst, nach dem Versetzen mit Sodalösung verdampft, der bei 130° C. getrocknete Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung wieder fractionirt mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Baryt in 3 Fractionen gefällt.

Die erste ganz kleine Fraction wurde nicht untersucht.

Von der zweiten Fraction gaben 0,0599 gr. des bei 120° C. getrockneten Baryumsalzes 0,0199 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,0117 gr. Ba = **19,53%**.

Stearinsaurer Baryt enthält:
19,49% Ba.

Gefunden:
19,53% Ba.

Von der dritten Fraction gaben 0,0719 gr. Baryum-Verbindung, die bei 120° C. getrocknet wurde, 0,0260 gr. BaSO₄, entsprechend 0,01528 gr. Ba = 21,25%.

Palmitinsaures Baryt enthält:

21,17% Ba.

Gefunden:

21,25% Ba.

Die kleinere Fraction B. gestattete wegen zu geringer Menge keine Barytbestimmung mehr. Nach dem Schmelzpunkte (53,5° C.) zu urtheilen dürfte dieselbe Myristinsäure enthalten haben, die bei 53,8° C. schmilzt. Dass diese Fraction noch ein Gemische von wenig Stearinsäure und viel Palmitinsäure von dem besagten Schmelzpunkte enthalten hätte, ist nicht anzunehmen, da bereits die vorher abgeschiedene Fraction reinen palmitinsauren Baryt enthielt.

Die Steine enthielten demnach: Stearinsäure, Palmitinsäure und wahrscheinlich auch Myristinsäure, und ist die Zusammensetzung derselben folgende:

Wasser	2,5 %.
Anorganische Stoffe	0,8 »
Organische Stoffe in Aether unlöslich	11,7 »
[Darunter unlösliche Ca O- und Mg O-Seifen, wahrscheinlich etwas Blut, Eiweiss oder Mucin].	
Organische Stoffe in Aether löslich	85,0 »
Darunter: Freie Fettsäuren	51,5 »
Fette	33,5 »
Cholesterin	Spuren.

Die Fettsäuren bestanden aus einem Gemische von Stearinsäure, Palmitinsäure und wahrscheinlich Myristinsäure.

Von Heller, Moore und Vidau wurden Harnsteine beschrieben, die aus einer eigenthümlichen, fettartigen Substanz bestehen sollten und Urostealithen genannt wurden. Auch Kruckenbergs analysirte einen Urostealithen, fand jedoch, dass derselbe aus Paraffin bestand, welches offenbar von einem Paraffinstabe abgebrochen war. Dieser Forscher hält auch die eben erwähnten Urostealithe für zufällig in die Blase hineingelangte Fremdstoffe: Siegelack, oder ähnliche Producte, resp. Paraffin und bezweifelt das Vorkommen von aus Fett bestehenden Blasenconcrementen, welche Ansicht auch andere Autoren theilen.

Im vorliegenden Falle handelt es sich um wirkliche Fettconcremente, die wohl kaum durch Zufall von Aussen in die Blase hineingelangen konnten, sondern sich hier bilden mussten. Der ganze Habitus der Concremente, die Zusammensetzung derselben, die Anwesenheit von Cholesterinspuren sprechen entschieden dafür. Auf Grund dieses Befundes kann man wohl nicht mehr zweifeln, dass Blasenconcremente, die aus Fett bestehen, vorkommen.

II. Cholesterinconcrement.

Vor einiger Zeit erhielt ich vom Collegen Herrn Prof. Maydl, über meine Bitte um Ueberlassung eines Cystinsteines, die Hälfte eines beträchtlich grossen, wenig gefärbten, krystallinischen, sich fettig anfühlenden Concrements, welches den grössten Umfang von 111 mm., die Länge von 65 mm. und eine Breite von 37 mm. hatte, im Ganzen 25,4 gr. wog und eine birnförmige Gestalt hatte. Dieses Concrement befand sich im Museum der böhmischen chirurgischen Klinik, war mit «Cystin» signirt und wurde vom verstorbenen Prof. Weisz im J. 1881 durch hohen Blasenschnitt bei einem 6jährigen Mädchen extrahirt, bei dem ein Jahr vorher ebenfalls durch Prof. Weisz ein Cystinstein durch hohen Blasenschnitt entfernt wurde.

Die Untersuchung dieses Steines, aus dem Cystin gewonnen werden sollte, ergab nun, dass derselbe gar kein Cystin enthielt, sondern aus Cholesterin bestand. Eine detaillirte mikro- und makroskopische Beschreibung dieses Steines wird Herr Dr. Kukula in seiner Monographie «Ueber Blasen-Lithiasis in Böhmen», die demnächst bei Šafař in Wien erscheinen wird, liefern. Ich beschränke mich daher nur auf die Mittheilung der chemischen Analyse.

4,0942 gr. Steinpulver wurden mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Verdampfen des Aethers 3,9248 gr. eines weissen, krystallinischen Rückstandes, der aus fast reinem Cholesterin bestand. Derselbe wurde mit alkoholischer Kalilösung gekocht, die Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt, lieferte schön

krystallisirtes Cholesterin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether einen Schmelzpunkt von 145° C., sowie die Reactionen mit Schwefelsäure und Jod, mit Chloroform und Schwefelsäure, mit Chloroform, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, mit Salpetersäure und Ammoniak, sowie mit eisenchloridhaltiger Salzsäure zeigte, und dessen Lösung linksdrehend war.

Der Stein enthielt daher gewöhnliches Cholesterin. Die wässerige, alkalische Lösung wurde, um etwa vorhandene Fettsäuren abzuscheiden, mit Schwefelsäure in der Wärme angesäuert, schied aber nur so geringe Mengen derselben aus, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war.

Der in Aether unlösliche Steinantheil war von dunkelgelb-brauner Farbe, löste sich z. Th. in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen — enthielt demnach Carbonat. Die salzsaure Lösung enthielt Kalk und Phosphorsäure. Der in Salzsäure unlösliche Niederschlag bestand z. Th. aus Gallenfarbstoff, der durch Chloroform entzogen und nach allen charakteristischen Reactionen erkannt werden konnte, z. Th. aus einem auch in Alkohol unlöslichen, in Lauge löslichen Rückstande, der Eiweissreactionen gab und daher aus diesem oder Mucin bestand.

Zur Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes wurden 0,4887 gr. Steinpulver bei 110° C. getrocknet und lieferten 0,4718 gr. festen Rückstand, der nach dem Verbrennen 0,0027 gr. Asche zurückliess.

Die Zusammensetzung des Steines war daher folgende:

Wasser	3,76 %
Anorganische Salze	0,55 »
Organische Stoffe	95,99 »

Davon:

Cholesterin	95,87 »
In Aether unlösliche organische Stoffe	0,15 »

Dieser Blasenstein schliesst sich an Concremente an, die von E b s t e i n, M e e a r t h y und C h u r c h beschrieben wurden, die auch Cholesterin enthielten, ist jedoch durch seine bedeutende Grösse besonders ausgezeichnet.