



# Specimen chemico-physiologica inauguralis, continens quaedam de saliva et muco

<https://hdl.handle.net/1874/322627>

SPECIMEN CHEMICO-PHYSILOGICUM INAUGURALE

CONTINENS QUAEDAM

DE

S A L I V A E T M U C O.

О СУЕРІА КУІІА

9  
J.

SPECIMEN CHEMICO-PHYSIOLOGICUM INAUGURALE  
CONTINENS QUAEDAM  
DE SALIVA ET MUCO,

QUOD,

FAVENTE SUMMO NUMINE,

EX AUCTORITATE RECTORIS MAGNIFICI

*Petri Johannis Isaïci de Fremery.*

MATH. MAG., PHIL. NAT., MED. ET ART. OBST. DOCT. ET PROP.

NEG NON

AMPLISSIMI SENATUS ACADEMICI CONSENSU

ET

NOBILISSIMAE FACULTATIS MEDICAE DECRETO,

**PRO GRADU DOCTORATUS,**

SUMMISQUE IN MEDICINA HONORIBUS ET PRIVILEGIIS,

IN ACADEMIA RHENO-TRAJECTINA,

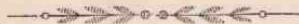
RITE AC LEGITIME CONSEQUENDIS,

ERUDITORUM EXAMINI SUBMITTIT

JANUS GUILIELMUS REGNERUS TILANUS,

ARNHEMIENSIS.

AD DIEM II M. MARTII MDCCXLIX, HORA V.



AMSTELODAMI,  
APUD C. G. VAN DER POST.

MDCCXLIX.

БАЛЛАРДЫ  
ЖАСАНДЫ АЛДЫРДЫ  
ООДЫ ТА АЗИЛДЫ

Любимый писатель Альберт  
Баллард, автор книги «Алтын күндері»  
и других произведений, оставил  
наши земли и ушел в небытие.  
Мы выражаем глубокую  
уважацию и почтение писателю.  
Наша газета выражает надежду  
возвращения писателя на родину.  
Печаль о его смерти  
заслоняет радость от его творчества.

Астана  
Төрт жылдан көнінде 10 күнде

P A T R I C A R I S S I M O,

P R A E C E P T O R I O P T I M O

S A C R U M.

SONG OF SOLOMON

WITH A HISTORY OF THE BOOK

BY JAMES R. HARRIS

---

## P R A E F A T I O.

---

In conscribenda dissertatione medica argumentum me petisse e chemia physiologica animali, defendere non opus erit. Monendum tantum habeo, ne non nisi hisce diebus accepisse opusculum magni pretii de saliva superrime confectum a N. JACUBOWITSCH, auspice clarissimo BIDDER, in universitate Dorpatensi, quod in conscribenda dissertatione memorare non potui. Continet inter alia accurata experimenta de saliva vi in angulum, quibus ntitur thesis mea quarta.

Studiis meis Academicis sine imposta, quot mihi restant et quanta nonenda, cum viros repeto qui pariter praeceptrores se mihi probarunt atque fautores veri nominis.

Quos inter te carissime Pater! primo loco compellare posse, mihi omnium est gratissimum. Pietas recordatur, qui inde a tenera infantia ad adultam usque aetatem filium diligenter observans, mox dux mihi ac comes fuisti in studiorum cursu, meque adduxisti ad sacram Miceriae aedem. Tum ut physicis disciplinis large incumberem, tu auctor mihi fuisti et ultimis hisce annis, quum quotidie praeceptis tuis frui mihi licuit, me amore imbusti illius artis quam jam per triginta annos colis et amas. Sed magis, tu me ad bona, ad honesta semper excitasti, amicus mihi dedisti exemplum. Attamen mi pater, ne crede, hisce verbis meum animum ita depingi, qualis tua imago insculpta est meo animo. Peclus sane facit disertum, et tamen verba desunt!

*Quare strenue nitar, ut verbis non erit opus offulgentibus rei testimoniis, nitendo ad hunc scopum: ne filius patris nomine famam proponas indignus.*

*Possimne gratias tibi agere immemor paterni doloris, cum ultra mortis tibi carum filium eripiens me spoliaverit carissimo fratre, infantiae omnime, per majorem mei curriculi academici partem studiorum socio? Tecum semper alucram lactissimam spem, fore ut nasceretur dies, quo ambo tui filii ambo capturi essent lauream doctoralem. Decidimus hoc spe, mi pater! Ingens fuit jactura; ingens manebit. Sanare vulnus now quam potero, lenire semper tentabo. Utinam me juvet D. O. M.! te diu superstite, non frustra fuderim has preces.*

*Verbo hoc quoque monere liceat, clarissime pater, quod tibi in multis disciplinis debui non solum magistros eximios, sed etiam benevolentes, amicos. His omnibus gratum animum ostendere ipsi reddiderunt mihi officio dulci.*

*Primum te adii, clarissime DE VRIESE, quo tunc temporis Atheneum Amstelodamense adhuc gloriabatur, hisce diebus Academia Leidensis, qui mox cum collega tuo SWART (jam defuncto!) prima vestigia juvenis in amplio naturae theatro observasti, suavissime oculum dirigens, ut cernere posset naturae studii momentum atque delicias. Grado animo hujus temporis memor sum et semper ero.*

*Suasit tunc pater, ut in Academica Rheno-Trajectina vestras adirem praecluras scholas, clarissimi viri facultatis philosophiae naturalis professores! Dulcis biennii, cum vos audiverim docentes, memoriam nullas delebit dies. Tantam enim benevolentiam statim cum fratre sum expertus tantamque omnium liberalitatem et, quod summum est, tam eximiam institutionem, ut imo ex corde sinceras vobis ago gratias, eoque iterum orali sermone, cum postea vos aditurus sim doctoralem lauream capessendi causa: quo enim nomine jam promisisti me esse exspectaturos.*

*Praeprimis, celeberrime MULDER, biennium illud recordari me jubet*

uarum institutionum, tanti sane pretii! Quid studioso animo majoris,  
quam in chemico tuo laboratorio frui quotidiana tua institutione? a te  
chemicis imbui? ex ipso tuo ore optima quaeque praecepta, consilia  
audire simulque te adspiciendo exemplar intueri verae scientiarum inda-  
gationis? Si quid forsitan profecerim in physicis, tibi praecepsit debo  
hosce progressus, tibi benevolo simul amico atque optimo praeceptor. I  
te didici, qui scientiae ipsarum unice causa colenda sint, haud-  
quaquam utilitatis studio semper associato. Carpat me quis, quod sci-  
licet in hac mea dissertatione non in singulis et omnibus applicationi  
studuerim, non sane me carpet MULDERUS. Pro hisce, pro maximis  
ergo, ex intimo corde gratias optimas ago. Ne desine me eadem, qua  
huc usque, semper stipare benevolentia.

Amstelodami redux non parum commodi ex vestris scholis mihi af-  
fluxit, viri clarissimi Medicinae professores, VROLIK, MIQUEL, SURIN-  
GAR et VAN GEUNS. Non nomine, re vobis fui collegae filius, tanta  
vera humanitate tantaque benevolentia singuli me cumulastis, tales duces  
et sautores studii medici mihi fuistis, ut, numquam horum obliturus,  
neciam tamen qua via optime vobis ostendere possim gratum meum  
unum. Prosequamini me in posterum eodem ut ante animo!

Ne tu, clar. VROLIK, me crede illius temporis haud memorem, quo  
te duce, tuis utens consiliis et familiaritate anatomico et physiologico  
studis operam dederim. Non solum in scholis tuis publicis, privatis  
quoque largam mihi praebuisti occasionem hisce disciplinis incumbendi,  
quae totius medicinae bases dici jure merentur. Ne grates meas sin-  
ceras repudies.

Quod etiam vos, clarissimi SURINGAR et VAN GEUNS, ad aegrotan-  
tium leculos habuerim artis sanandi magistros, maxime laetor; quid  
mihi medicinae practicae est praecepsit vobis debo. Nec minus amico  
modo me prosecuti estis, ulerque quamvis molestiam, omne temporis  
damnum leve existimabas, si mihi utile vel jucundum fore crederes. Per  
longum adhuc tempus consiliis vestris uti mihi concedatis!

Vobis denique, facultatis medicae Rheno-Trajectinae professores, gratum animum significare, qui, quoties studiorum gratia vestram Patladem adivi, toties magnae benevolentiae mihi dedistis varia documenta, pium habeo officium. Te praeterea salutare, venerande SUERMAN, gratia me jubet patris memoria, qui te ante habuit präceptorum et duxem paternum, nunc per longam annorum seriem collegam, quamvis in diversitate, conjunctissimum. Sit tibi dulcis senectus post gravem et laboriosam vitam, rerum humanarum instabilium ehen quam maxime partipem. Favorem, quo patrem prosecutus es, ne filio deneges!

Tuam quoque humanitatem laudare clar. DONDERS, promotor adest madissime, me vel ultimi jubent dies, per quos etenim saepius illam expertus sum in hac ipsa dissertatione conscribenda.

Tandem, amicissimi studiorum sodales, ad vos me converto, quibuscum per spatum academicum familiari consuetudine arctissime junctus fui. Abundant testimonia egregia egregiae vestrae amicitiae. Vestrae imprimitis, amici, per multos jam annos in sodalito Philosophiae naturali sacro optimi commititones. Atqui vos quoque innuo, sodalitii cui symbola Natura dux nobis et auspex socii, nam commodum amicum a vobis acceptum, dum degerem Ultrajecti, magnum agnosco. Sed licet paucum haec sat sunt dicta; non enim verba sesquipedalia sed animus vere amicum vos querere, certissime scio. Felices vivite omnes, neque immensus nullus.

Omnes atque diversas doctrinas arctiori vinculo invicem  
conjunctas esse, atque nullam incrementa capere posse ip-  
sam, nisi a sororibus auxilium necessarium petat eoque  
fruatur, multi jure perhibent. Si exempla afferamus ex  
naturae disciplinis, quis negabit nullam esse scientiam,  
cujus capita tam rite explicata sint, cuius basis tam firma  
vocari mereatur, quam astronomia; nihilominus tamen pars  
doctrinae generalis motus vocatur et talis facta est, quan-  
dis nunc prodit, ope philosophiae theoreticae, physicae  
theoreticae et practicae, generalis et specialis, chemiae,  
caet. Si de physiologica doctrina agimus, enumerationem  
et explicationem volumus multarum conditionum e quibus  
phenomena vitae pendent. Omnis cognitio virium et cau-  
sarum, quae in universa natura materiei motum, formam  
et compositionem efficiunt, phenomenorum vitalium ex-  
plicationi ut inserviat necesse est, antequam haec causis  
tribuantur a physica generali alienis.

Vinculum hoc et mutuum auxilium aequo passu cum sin-  
gulis earum disciplinarum incrementis progrediuntur, quibus  
primarias et generales materiei notiones debemus, quae ut

sororibus bases evadant firmae, ~~in~~ applicatio in pearum studio  
minime sit scopus primarius. ~~in~~ Hoc praepromis docet che-  
mica disciplina, ~~in~~ testis est historia.

Veteres antea unice occupatos in naturae phaenomenorum  
observatione inque eorum quae offert artium cultura, versus  
nostri acvi seculum quartum, vi et animo in experimenta  
incumbere coepisse notum est. Methodum transmutando-  
rum immobilium metallorum in nobilia investigare scopum  
sibi proposuere; lapidis igitur sapientiae compositionem, cu-  
jus ope insuper morbos sanarent, corpus renovarent, vitam  
longiorem redderent, quæsivere. Successum exspectabant,  
theoria compositionis metallorum nitentes, a priori posita,  
ac si mercurius et sulphur omne constituerent metallum,  
diversis tantum in quolibet quantitate et qualitate. Hanc  
theoriam et hunc scopum per decem fere secula pro-  
fessi corporum notorum numerum quidem auxerunt et  
nonnullas praeparandi methodos indicaverunt alchemici;  
mysteriis vero involuti, omnem scientiae ab uno in alte-  
rum traditionem metuentes, regularem notionis chemicae  
ortum totis quasi viribus impediverunt.

A PARACELSO ad DE LE BOE SYLVIUM chemiam dumtaxat co-  
lebant medici qui omnes processus physiologicos et patholo-  
gicos chemicos existimantes, organismum ex elementis che-  
micois (sale, mercurio et sulphure) constitutum esse statue-  
rant, e quorum quantitate adiuncta vel diminuta morborum  
originem derivabant. Exinde exploratio et confessio praepa-  
ratorum chemicorum ad morbos chemicos sanandos præcep-

chemicae scopum primarium constituerunt. Horum igitur pharmaceuticorum industria, quamvis majoris existimanda quam alchemicorum auri sacra fames, medicinam tantum spectans, vix scientiae profuit, et novae fere omnes hujus temporis chemicae notiones fortuito natae sunt.

BOYLE primus chemiae culturam recte indagare incepit, hic enim scopum sibi proposuisse videtur speciale, quem constituebant notitia compositionis et decompositio-  
nis corporum, investigatio phenomenorum, quae hos ac-  
tus comitantur et legum secundum quas procedant, de-  
finitio quatenus proprietates chemicae pendeant e compositione.

Abhinc chemia progressus fecit majores. Theoria phlo-  
gistica condita est, quae investigationibus opere bilancis in-  
stituendis ansam dedit; in pugna phlogisticos inter et anti-  
phlogisticos basis disciplinae posita est, quum innotuerit  
corpora chemica constante proportione conjungi; ex eo ad  
nostrum usque tempus chemicorum scopus dici meretur:  
augenda cognitio materie variatum.

Nunc chemia toti naturae regno feliciori cum eventu  
accommodari, jam mineralogia, chemia vegetabilis et animalis  
melius evolvi potuere. Ultimis annis primo doctrina  
functionum plantarum et animalium ab illa illustrari incepit;  
atque hisce diebus demum commercium formam inter  
et materiem quodammodo inclaruit.

An mutatus his applicationibus chemicorum scopus di-  
cendus est, an rediit ad pristinorum auri vel medicamen-

torum famem? Prefecto non ita, jam mansit materici discriminum cognitio. Testantur multae investigationes quae hisce diebus in lucem prodeunt ex chemia anorganica, quoad metalla nuper detecta cum conjunctionibus suis, pondera atomistica; ex organica, corporum indagatio ex seriebus aethyli, cyani, alcaloideorum, proteini, kreatini, productorum decompositione ortorum, caet.; testantur opera theoretica KOPPI, SCHRÖDERI, GERHARPTI, caet. Quum tamen nunc opificum multi sint, auxilia materialia satis perfecta, plures scientiae nostrae partes simul elaborari possunt.

Hinc largus ager nunc colendus est, mutationes scilicet investigandae sunt materiei organicae qualitatis et quantitatis in statu corporum vivorum morbos.

Si illius notitia in organismo normali jam imperfecta dicenda sit, omnia corpora organica quum nondum corpora chemice bene nota vocari possint, eo magis horum in statu anomali mutatio quoad qualitatem plane incognita manet. Quae quantitate corporum constituentium discent producta morbosa melius investigata sunt et investigantur, quum antea neglecta microscopica observatio in-dagatoribus nune viam indicat. Methodus insuper studendi chemiae pathologicae in eo emendata est, quod producta morbosa, causa incognita orta, possint comparari cum aliis quorum causae experimentis antea definitae sunt. Indagationes saltem memorem ZIMMERMANNII sanguinis mutationum post ejusdem effusionem, seriem experimentorum a doctiss. HELLER institutam de urina post usum plurimo-

rum medicamentorum secreta, a doctissimo STRABE de  
acidi urici praesentia in sanguine post renum extirpationem, caet.

Specimen quoddam ad gradum doctoralem capessendum  
quum componere deberem, indagationes nonnullas institui  
de chemica saliva natura, scilicet de quibusdam corpori-  
bus chemicis, quae continet saliva, sulphoceanogenio  
nempe, ptyalino, muco, caet. In conscribenda dissertatio-  
ne, de ptyalino agens, methodum analysis WRIGHTI inda-  
gavi, auctoris recentissimae atque amplissimae monographiae  
de saliva, cuius observationes saepius cum meis comparandae  
fuerunt; porro de muco agens, de hujus indole, praesen-  
tia in corporis animalis partibus atque physiologia nonnulla  
addidi.

Monographiam de saliva conscribere quum mihi nequa-  
quam in animo fuit, de quibusdam modo hujus secreti  
substantiis agere mihi liceat.

Physiologiam salivae vim commemorare mihi non pla-  
cuit, tum propter experimentorum a me institutorum nume-  
rum insufficientem, tum ob deperditum valorem hujus fluidi,  
cuius unicam vim cognitam, amyli scilicet in saccharum  
mutandi plurimis aliis fluidis animalibus propriam esse  
nunc ostenderunt recentiores.

DE SULPHOCYANOPENII IN SALIVA PRAESENTIA.

Notabilem proprietatem salivae, addito sale oxydi ferri colorem nanciscendi pulchro rubrum TIEDEMANN et GEMELIN initio hujus saeculi ex praesentia sulphocyanureti potassium explicaverunt. Exinde chemicorum opiniones hac de re non eadem fuere, quum URE, HÜNEFELD, PETTENKOFER, WRIGHT eandem professi sunt ac T. et G., alii BERZELIUS, KÜHN, J. MÜLLER, SCHULTZ, BOUCHARDAT, STRAHL hanc falsam aut dubiam dixerunt.

Anno praeterlapso etiamnum horum ultimus ex novis investigationibus alteram sententiam fovit atque illum colorum materie organicae extractivae praesentiae adscribendum censuit. Haec sententia mihi ansam dedit hac de re nonnulla experimenta instituendi; quae antequam commemorem, hanc questionem historice referam, ut postea judicium ferre possim.

TREVIRANUS (1) primus invenit anno 1814 salivam solu-

(1) *Biologie*, 1814. IV Bd. p. 532

tionis salis oxydi ferri, rubro-sanguineum contrahere colorem, quem acido proprio, jam antea a WINTERL (1) in sanguine reperto et acidum sanguinis (Blutsäure) vocato, attribuit. Ex solutione alcoholica salivae evaporata cum parva quantitate lactatis sodae hoc acidum remaneret, solubile acidis, cum salibus ferreis rubrum, cupreis viridem, argenteis nigrum nanciscens colorem. Quum colorem sanguinis conjunctioni hujus acidi cum ferro adscriberet TREVIRANUS, functionem salivae sic explicabat: »der Speichel erheilt also, vermöge dieser Säure den Speisen die erste Anlage zur Verwandlung derselben in Blut“ (2).

TIEDEMANN et GMELIN (3) plura hac de re instituere experimenta. Destillata solutione alcoholica salivae evaporatae cum acido phosphorico, destillatum chartam caeruleam laemi rubefaciebat, chlorido ferri jam flavo-rubrum contrahebat colorem, non nisi magna quantitate acidi hydrochlorici evanescentem. Chlorate potassae in acido muriatico soluto, chlorureto baryi mixto, destillato addito, idem fluidum post calefactionem turbidum reddebat. Mixtura solutionum sulphatis oxyduli ferri et oxydi cupri in eodem destillato praeципitatum album crebat, quod aqua ablutum potassa liquida extrahebant; haec solutio acido hydrochlorico neutralis redditum chlorido ferri denuo rubefiebat. Quum in cineribus extracti alcoholici solummodo potassam uti

(1) *Die Kunst die Blutlauge zu bereiten.* Wien 1790. § 2.

(2) I. c. p. 333.

(3) *Die Verdauung nach Versuchen.* 1826. Bd. I. p. 10.

basin invenere, sulphocyanuretum potassii in saliva adesse concludere.

BERZELIUS (1) secundum haec experimenta in destillato sulphocyanogenium quidem admisit, hoc tamen productum fuisse per destillationem dicit. Postea (anno 1838) in <sup>4a</sup> sui operis editione sese existimare refert, nota experimenta iteranda esse ad coloris rubri causam explicandam.

URE Glascoviensis (2) experimenta T. et G. iteravit et confirmavit. Insuper salivam puram destillationi subjecit; destillatum acidae reactionis chlorido ferri rubefiebat, et post coctionem cum chlorate potassae et acido hydrochlorico, chlorureto baryi turbidum reddebatur. Quum comparandi causa sanguinem, albumine et fibrino orbatum, eodem modo post additum acidum phosphoricum destillationi subjecisset, destillatum obtinuit ut ex saliva chlorido ferri rubefiens.

KÜHN (3) contra ex experimentis T. et G. sulphocyanogenium in saliva assumere non potest; ac. aceticum causam esse coloris rubri opinatus est. Acidum hoc enim in saliva secundum eosdem chemicos adest; non demonstratum est praeccipitatum observatum ex chlorureto baryi addito, ab acido sulphurico praesente deducendum esse. Ex ejus experimentis, quae non ample describit, sequeretur

(1) *Jahresbericht*, 7<sup>ter</sup> Jahrgang, 1828, p. 301.

(2) SCHWEIGGER'S *Journal für Chemie und Physik*, 1830, Bd. 59, p. 258 ex *Quat. Journ.* XIII, Jan. 1830.

(3) SCHWEIGGER'S *Journal*, 1. c. p. 373.

praecepitatum non certo oriri ope chlorureti baryi, secundum methodum GMELIN et URE. Investigationes suas de acetatibus tamen non memorat.

Eclar. MITSCHERLICH (1) experimentis circa salivam e fistula ductus Stenoniani excretam patuit, liquori a glandula parotide secreto etiam inhaerere proprietatem rubrum contrahendi colorem cum salibus ferri, de cuius rei causa experimenta non instituit.

Doctissimus VAN SETTEN (2) analysin salivaе e fistula glandulae parotidis communicans sequentia experimenta commemorat: »quod ad praesentiam acidi sulphocyanici, illa recentissima aetate negata est, tamen in nostro casu vix dubia erat, quoniam evaporata aquosa solutio extracti salivaе alcoholici, cum acido phosphorico destillata, humorem formabat, qui cum perchlorureto ferri peculiarem illum ruborem exhibebat, sulpho-cyanureto ferri proprium, iterumque evanescentem addita satis magna acidi hydrochlorici copia; insuper sulphatis praesentia se palam faciebat quando humor exponebatur miscelae acidi hydrochlorici, chlorureti potassii (?) et barii, si quidem tum sulphas barytae oriebatur ex oxydatione sulphuris acido sulphocyanico contenti; denique et eo comprobatur quod scilicet substantia ex destillato illo humore a sulphate ferri et sulphate cupri de-

(1) *Ueber den Speichel des Menschen.* RUST's Magazin. Bd. 58, p. 513.

(2) *De saliva ejusque vi et utilitate.* Groningae. 1857. p. 9.

jecta, abluta, et cum potassa mixta eundem illum ruborem contrahebat cum ferri per-chlorureto.<sup>1</sup>

Ex nonnullis experimentis de saliva a HÜNEFELD (1) institutis sequentia notatu hic digna sunt: Destillatum salivae a sale ferri rubefactum, aequo ac saliva ipsa colorata, minima quantitate auri muriatici (Pharmacopaeorum) decolor fit, quum liquor ruber ab acetato ammoniae et sale ferri, ut et meconas ferri, addito sale auri minore vel maiore quantitate, fere non decoloratur. Porro salivam exsiccavit et residuum cum chlorate potassae igni exposuit; quae supererant exhausta aqua aciduata; in liquore filtrato chloruretum baryi praecipitatum effecit satis copiosum, quum saliva ipsa hocce sale vix turbida reddetur. Ex hisce sulphocyanogenii praesentiam admittit.

WRIGHT (2) novas vel proprias investigationes hac de re non communicavit, nisi duo experimenta alterum a GOLDFING BIRD ex *London Med. Gaz.*, alterum ab amico suo PERCY instituta.

Prior secundum WRIGHT sequentia refert: »If any specimen of saliva capable of reddening the per-salts of iron be acidulated with nitric acid mixed with chloride of barium and filtered, no change will occur until the mixture be warmed, when sulphuric acid will be formed at the expense of the sulphocyanogen and a copious precipitate of sulphate of barytes will occur?» (Hoc praecipitatum ni-

(1) HÜNEFELD, *Chemie und Medicin.* Berlin 1841. Bd. II. p. 50.

(2) *The London Lancet.* 12 March 1842. p. 813.

tratem barytae fuisse probabilius existimarem). Opinatur porro hoc acidum sulphuricum a sulphure albuminis deducendum esse, quod tamen refutat WRIGHT, quia hic, amotis alcoholi sulphocyanureti, ne minimam quidem sulphuris quantitatem invenit (1).

Experimentum doct. PFRCY sequens est. In solutione aquosa extracti alcoholici salivae evaporatae hydrogenium in statu nascenti, decompositione sulphocyanogenii, format hydrogenium sulphuratum odore et colore nigro chartae, solutione acetatis plumbi imbutae, indicatum.

WRIGHT illinc sulphocyanureti potassii praesentiam accipit, quantitatem enim hujus salis definit exhauiendo salivam exsiccatam aethere, evaporando hanc solutionem, solvendo residuum in aqua, addendo porro subacetatem plumbi. Praecipitatum ortum, siccatum sulphocyanuretum plumbi vocat, et sic pondere determinat. Praescripto accurato tamen caremus ad purandam et siccandam hanc materiem; tali modo enim praeparatam impuram esse patet. Si solutio ultima diluta sit, loco subacetatis plumbi nitrate argenti utitur; contendit porro jam ex memorata aetherea solutione sulphocyanuretum potassii acubus longis crystal-lisare.

Ex experimentis institutitis a MARSHALL et GARROD (2) quae eodem tempore ac WRIGHTI investigationes communica-ta sunt, praesentia sulphocyanureti in saliva demonstrari

(1) Admittit tamen albuminis praesentiam normalem!

(2) London Lancet, 1. c. p. 834.

censem. Ad distinguendum scilicet colorem rubrum a ceteris salibus ferri rubris addunt crystallum sublimati corrosivi, quo facto color disparate, uti in solutione sulphocyanidi ferri, non autem in ceteris salibus ferri rubris fieri perhibent. Porro instituere experimentum a Wachter clarissimo Pnocy adscriptum; cui addiderunt, sales ferri liquorem non amplius rubefacere simulac hydrogenii sulphurati evolutio cessaverit.

PETTENKOFER (1) anno 1846 nova quaedam experimenta hac de quaestione instituit.

Salivae acido sulphurico acidefactae destillatum continet acidum hydrosulphuricum, aceticum et hydrochloricum quum chlorido ferri leviter rubeficeret. Acidum hydrosulphuricum non oriri ex sulphuretis fortasse praesentibus contentum, quia saliva cum potassa liquida mixta et colata non coloratur hydrate oxydi plumbi potassa soluto.

Porro investigavit reactiones differentiales querundam salium ferri rubrorum, sulphocyanidi, acetatis, formiatis, meconatis ferri, ex quibus inter alia sequentia concludit: solutio acetatis aut formiatis ferri coctione cum chloruretis alcalinis omnino decolor fit, quam sulphocyanidum ferri sese non ita habeat. Sulphocyanidi ferri solutione cum ferricyanureto potassii mixta, temperatura communi post breve tempus, calefacta illico coeruleum Berolinense oritur, quam contra nec praeципitatum formatur nec color

(2) BUCHNER'S *Repertorium für die Pharmacie*. Bd. XVI. p. 289.

mutatur in chloridi, acetatis aut meconatis ferri et ferricyanureti potassae mixtura.

Ad applicanda haec usus est solutione aquosa evaporati extracti alcoholici salivae exsiccatae. Color ruber a salibus ferri non mutatur coctione nec addito chlorureto sodii aut ammonii; ferricyanureto potassii oritur praeципитatum coeruleum. Addito chlorate potassae, cocta et mixta cum acido hydrochlorico solutione, chlorureto baryi praeципитatum sulphatis barytae oriri porro perhibuit. Ex his sulphocyanogenium adfuisse concludit.

Dociiss. J. C. STRAHL (1) de omnibus jam publicatis experimentis (excipientur docti. PETTENKOFER, quae in dissertationis parte priori nondum cognovit) sequentia dicit: "Diese mangelhaften und seltsamnen Angaben, für welche die angegebenen Methoden vollkommen unzureichend sind, verdienen kaum ein besonderes Gewicht und um so weniger nehme ich Anstand, neben so leichtfertigen Untersuchungen die meinigen anzuführen." Ex ejus experimentis et argumentis sequentia referam:

Addendo solutionem neutralem concentratam fuscaen chloridi ferri tincturae salivae color non mutatur (keine merklich auffallende Farbenveränderung). Si tamen eadem solutio aqua diluta, qua acida et flavo-fusca fit, salivae additur, color intense ruber oritur. Fusius refutat opinionem illo-

(1) Ueber die Gegenwart von Schwefelcyan im Speichel, in Medicinische Zeitung von dem Vereine für Heilkunde in Preussen, 1847, №. 21 et 22.

rum, qui ex his concludere vellent, huncce colorem oriri ob restitutam reactionem neutralem salis ferri diluti saliva alcalina, ita ut color chloridi ferri neutralis restituatur; alcalia nec sales basici enim ut saliva agunt. Colorem ab acido acetico non oriri e reactione chloridi hydrargyri demonstrat; in destillato saliva tamen sulphocyanogenii praesentiam ob facilem decompositionem non admittit; hujus destillati porro investigationes in genere et jam allata experimenta PERCY et MARSHALL (vide pag. 11) nihil demonstare perhibet.

Praecipitatum floccosum album ortum secundum methodum doct. VAN SETTEN, ope sulphatis ferri et cupri, ulteriori examini submittit: digestione potassa liquida pro parte solvitur; remanent in liquore flocci oxydi ferri, itaque praecipitatum sulphocyanuretum cupri, ut VAN SETTEN opinatur, esse nequit, quod praeterea granulosum et non floccosum est. Solutionem hanc alcalinam coloris violacei chloridum ferri non rubefacit neque si antea acida redditum fuit; porro ferrocyanureto potassii in hoc acido liquore coagula griseo-coerulea (schmutzig blau) efficiuntur, nec e ferri nec e cupri conjunctionibus constituta. Color violaceus solutionis calefaciendo non mutatur, liquor turbidus tamen redditur, coctione denuo limpidus. Flocci oxydi ferri supra indicati non omnes acido sulphurico diluto solvuntur, ita ut simul materies organica dejecta sit.

Ex his concludit, adesse in saliva materiem aequae ac sulphocyanuretum alcalinum in alcoholе solubilem, et in

solutione sulphatis cupri et oxyduli ferri praecipitatum album et floccosum efficientem, cujus vero proprietates organicam naturam indicarent. Solabilis esset alcaliis, ex his dejici posset acidis et peculiarem affinitatem haberet cum oxydo ferri, neque tamen proprietatem cum salibus ferri rubrum inire colorem. Hujus vero causam invenisset STRAHL in alia materie in saliva praesente. Videamus quaenam sit.

Perhibet doctissimus et in solutione saliva rubefacta et in salium ferri solutionibus puris coquendo oriri praecipitata floccosa. Flocci in posterioribus orti acidis rursus solvantur, in priori solummodo pro parte, quum remaneant flocci albidi. His, ex materie extractiva constitutis, proprietatem jam saepius memoratam ex sequentibus attribuit. Solutioni alcoholicae saliva addita chloridi ferri quantitate tali, ut nova dosi color non amplius augeatur, liquorem usque ad temperaturam aquae ebullientis calefaciebat STRAHL; praecipitatum fuscum a oriebatur; liquorem colatum flavum nova addita quantitas chloridi ferri non rubefaciebat, neque si antea alcalinus redditus esset. Si porro saliva tinctura sine sale ferri calesiat, praecipitatum album oritur; quum liquor filtratus chlorido ferri non ut antea coloratur, praecipitatum "ganz entschieden" eodem rubeficit.

Itaque praecipitatum a constitutum esset ex hac materie coagulata, conjuncta cum chlorido ferri, quem acida amovere possent, quum matieres ipsa insolubilis remaneret, quae

tamen aqua abluta, potassa liq. soluta, jam proprietatem suam peculiarem amisisset!

Proprietates characteristicae materiei hujus extractivae colorantis itaque sunt sequentes: solvitur aqua et alcohol, coagulatur si calefit, salibus ferri rubefit, acidis non afficitur; coagulata solvitur alcaliis, ex quibus praecipitatur acidis, sed jam decomposita esse videtur quum salibus ferri non amplius coloratur.

Quamquam STRAUL proprietates differentiales liquoris rubri saepius notati, quas retulit PETTENKOPFER, non spaci-  
tim refutaverit, experimenta sua de proprietate materiei, quae salibus ferreis rubrum init colorem, quod coaguletur calore et soluta alcaliis ex hisce deinde acidis rursus de-  
jecta jam proprietatem suam amiserit, vetant quo minus sulphocyanogenii praesentia admittatur. VAN SETTEX enim  
praecipitatum suum ope sulphatis cupri et ferri non ulte-  
rius investigavit neque basin indicavit.

Illinc indagationes nonnullas a me institutas referam et cum vallatis comparem. Antequam experimenta circa sali-  
vam commemorem, agendum est de proprietatibus quibus-  
dam conjunctionum ferri, rubrum colorem referentium et nonnullorum sulphocyanuretorum. In his investigationes a  
MEITZENDORF (1) et PETTENKOPFER relatae in primis mihi in  
animo fuere.

(1) *Ueber die Schwefelcyanmetalle* in POGGENDORFF's *Annalen*, 1842,  
Nº. 3, p. 62.

Inter solutiones salium ferri rubras hic memorentur acetatis, meconatis, formiatis oxydi ferri et sulphocyanidi ferri.

Solutione acetatis ferri usus sum, praeparata digerendo hydratatem oxydi ferri (e chlorido ferri ope ammoniae praeципитatum et aqua servida ablутum) in acido aceticо leni sub calore fere per 24 horas, abundante admodum oxydi quantitate. Liquor filtratus colorem profunde rubro-fuscum refert; coquendo turbida redditur solutio, si diluta sit neque acidum aceticum abundet citius quam in solutione magis concentrata. Si per plures sexagesimas horae partes operatio haec continuatur, omne ferrum e liquore deiicitur.

Acetatis solutione cum parvis crystallis chlorureti ammonii mixta et cocta, statim praeципитatum rubrum oritur; in liquore decolore ab hoc separato ferrocyanureti potassium ope ne vestigia quidem oxydi ferri indicantur. Praeципитatum per sex dies quotidie nova quantitate aquae digeritur, liquor quotidie examinatur, nunquam ferrum adsuit et sexto die nequidem chlorureta; nunc acido nitrico solvitur praeципитatum, solutio acidum hydrochloricum non continet.

Crystallum ferricyanureti potassium liquorem acetatis turbidum reddit (1), color fere non mutatur, saltem nec praeципитatum coerulei Berolinensis nec viridis color oritur. A liquore per horam unam sibi relicto seponitur prae-

(1) Etiam praeципитatum oritur si solutioni crystalli minimi in larga quantitate aquae additur guttatum liquor acetatis ferri.

cipitatum floccosum, flavo-fuseum &c. Liquor separatus rubro-fuscus nova quantitate ferri cyanureti potassii non amplius turbidus fit, aeri expositus quodammodo viridem nanciscitur colorem, coctioni submissus turbatur, quem praecipitatum floccosum ortum post refrigerationem non rursus solvitur; ferrocyanuretum potassii et ammonia indicant oxydi ferri praesentiam. Praecipitatum & ablutum quodammodo in aere virescit, non solvitur aqua, alcohol, acido acetico, solvitur acidis hydrochlorico et nitrico dilutis, potassa et ammonia liquida colorem rubro-fuscum acquirit; solutio ope acidi hydrochlorici levis viridis coloris non mutatur addendo ferricyanureto potassii, quem ferrocyanureto potassii praecipitatum coerulei Berolinensis, et ammonia praecipitatum oxydi ferri prodit (1).

Chloridum auri majore quantitate solutioni acetatis ferri additum statim hanc plane decolorem reddit; spatium temporis ad decolorandum necessarium maxima pro parte pendet e quantitate additi chloridi auri, quemadmodum minima dosi post tres aut ne quatuor quidem dies color penitus evanescat.

Chloridum hydrargyri nec majore nec minore quantitate additum colorem acetatis ferri mutat.

Quid de meconate ferri ac de pyromenonate et kome-

(1) Observatio haec itaque non convenit cum iis quae vidit PETTENKOFER (v. p. 42); genesis hujus praecipitati tamen mihi non satis liquet, sicuti P. ortum materiei ope ejusdem salis in sulphocyanureis (vide l. c. p. 303) explicare non potuit.

nate valeat, propriis experimentis mihi deficientibus, de primo tantum nota commemorare hic licet.

Meconas oxydi ferri aqua solutum colorem refert rubrum, destruendum acido sulphuroso, protoxydo stanni, et ope radiorum solis, restaurandum oxydatione (1). Secundum VOGEL color chlorido auri non destruitur; HÜNEFELD (2) perhibet majorem hujus quantitatem sic ut minorem per spatium temporis longius meconatem ferri decolorare. Quum secundum PETTENKOFER (l. c. p. 304) ferricyanuretum potassii nullam actionem in illum efficiat, WACKENRODER (3) sequentia refert: »Die von der Meikonsäure bewirkte intensiv rothe Färbung der Eisenoxydsalze dürfte mit einer Veränderung des Eisenoxyds zusammenhängen. Indessen entsteht doch erst nach längerer Zeit ein blauer Niederschlag, wenn man der gerötheten Eisenchloridlösung Kaliumeisencyanid hinzugefügt hat.«

Solutioni dilutae chloridi ferri quantitas sulphocyanureti potassii additur, ita ut haec paululum praevaleat: color liquoris  $\alpha$  est rubro-fuscus. Si huic majorem addimus sulphocyanureti quantitatem color evanescit et oritur praeципитatum fuscum (ob leviter alcalinam salis potassici reactionem), nullo ferro in liquore superstite. Liquor  $\alpha$  neutralis coquendo colorem minus intensem acquirit, praecipi-

(1) LIEBIG, *Chimie Organique*. p. 293.

(2) *Chemie und Medicin*. Bd. I. p. 876.

(3) *Pharmac. Central-Blatt*. 1842. p. 69.

tatum minimum fundum petit. Si sal ferri abundat, color coquendo non mutatur, nec ullum oritur praecipitatum.

Solutione chloridi hydrargyri liquori  $\alpha$  addita statim color mutatur; liquor plane decolor fit si sublimati quantitas non nimis parca est.

Chloridum auri etsi majore dosi additum colorem statim non mutat, post aliquas horas vel diem plane decoloratur; tempus pendet e chloridi copia.

Liquore cum chloruretis sodii vel ammonii, vel solutione vel crystallis, coctioni submisso color intensitate diminuitur et oritur praecipitatum  $\beta$  minimum floccosum coloris flavi, in aqua non soluble. Liquor ab hoc praecipitato separatus ulteriori coctioni submissus non rursus mutatur neque post novam additam chlorureti alcalini quantitatem praecipitatum oritur. Quantitas praecipitati  $\beta$  pendet e varia conditione solutionis et maxime differt; numquam tamen ferrum post coctionem cum hisce salibus in fluido colato abesse observavi.

Crystallo ferricyanureti potassii solutioni rubrae addito statim color mutatur in fuscum et oriuntur flocci profunde coerulei, liquor ipse post nonnullas sexagesimas horae partes in pulchre viridem transit, praecipitato coeruleo fundum petente. Si liquor fuscus statim a praecipitato separatur et temperaturae magis elevatae exponitur, statim coloris mutatio oritur, quod etiam fit si major additur ferricyanureti potassii copia. Color fuscus non observatur si minore utimur salis ferri quantitate et majore ferricyanureti, vi-

ridis in hoc casu statim apparet. Praecipitato coeruleo separato liquor chlorido ferri rursus rubefit, itaque sulphocyanogenium non ferricyanureto potassii decomponi nec praecipitari patet; odorem ac. Prussiei (PETTENKOFER) non observavi. Quaenam haec materies dejecta sit mihi non liquet. Chloridi ferri solutioni qua ad hoc experimentum usus sum, si additur crystallum ferricyanureti potassii non mutatur liquor, nisi aeri expositus post multas horas, quum oritur praecipitatum virido-fuscum; liquor superstes, fuscus quoquendo viridem non nanciscitur colorem.

Praecipitata haec itaque pertinent ad varias conjunctiones cognitas sub nomine coerulei Berolinensis, sint ferrocyanidum vel ferricyanuretum ferri aut alia.

Ad distinguendum acetatem ferri a sulphocyanido animadvertenda est major quantitas oxydi ferri in solutione prioris praesens, si ambo cundem coloris referunt gradum. Ut exactius haec differentia notari possit oxydi ferri quantitatem determinavi in solutionibus amborum ejusdem coloris.

22,812 grammatis solutionis sulphocyanidi ferri (praeparatae addendo sulphocyanuretum potassii chlorido ferri, ita ut color nova additione non amplius mutetur) addidi ammoniam liquidam abundantem. Oxydum ferri filtro adjectum aqua fervida saepius ablutum, postea siccatum et igni expositum, pondus referebat 0,019 gr. vel abstracto filtri cinere (0,0015 gr.) 0,0175, i. e. 0,076 pet.

9,308 grammata solutionis acetatis ferri eodem modo

$0,159 - 0,0015 = 0,1575$  oxydi ferri vel 1,69 pet. ref-  
rebant.

Ex hisce itaque sequitur colorem sulphocyanidi ferri  
circiter duoviginties intensiorem esse quam acetatis ferri.

Quod ad proprietates attinet plurimum sulphocyanureto-  
rum, quodammodo aqua insolubiles sese manifestant hi-  
sales argenti, cupri et plumbi.

Addendo nitratem argenti solutioni dilutae sulphocyanureti  
potassii, ita ut prior abundet, praecipitatum oritur album.  
Liquor filtratus nulla vestigia sulphocyanureti continet, non  
rubescit enim chlorido ferri. Praecipitatum in filtro amino-  
nia liquida abluitur, liquor transiens, acido nitrico diluto  
leviter acidefactus salibus oxydi ferri coloratur.

Sulphate oxydi cupri solutioni non dilutae sulphocyanureti  
potassii addito praecipitatum nigrum oritur; si contra  
diluta utimur sulphocyanureti solutione, praecipitatum ni-  
grum non observatur, sed post quasdam sexagesimas horae  
partes album floccosum statim fundum petens. Praecipitato  
hoc separato liquor, quamquam sal cupri abundet, sulpha-  
cyanogenium admodum continet; si huic porro addamus  
sulphatem oxyduli ferri, rursus oritur praecipitatum album  
et omne sulphocyanogenium e liquore disparuit. Ex nonnul-  
lis METZENDORFI (1) experimentis sequitur sulphocyanidum  
cupri statim aqua decomponi, ita ut materies alba oriatur,  
sulphocyanuretum cupri, sales oxyduli cupri aequiparans,  
quod etiam sequenti meo experimento demonstratur. Sul-

(1) l. c. p. 89.

phate oxyduli ferri solutioni dilutae sulphocyanureti potassii addito liquor non coloratur, addendo huic sulphatemu oxydi cupri praecipitatum album fundum petit, nullo sulphocyanogenio in liquore superstite; si sulphatemu oxyduli ferri solutioni satis concentratae sulphocyanureti pot. addimus, etiam non oritur color ruber, huic liquori tamen sulphate oxydi cupri addito statim intense rubefit. Porro si addimus sulphocyanidum nigrum solutioni sulphatis oxyduli ferri, album contrahit praecipitatum, rubrum liquor colorem, si album contra liquor colorem rubrum non acquirit. Lucide ex hisce patet, si sulphocyanidum cupri desoxydatur, salem oxydi ferri ex sale oxyduli formari.

Sub microscopio examinatum praecipitatum album et nigrum ex moleculis satis magnis constat, nonnunquam angulis praeditis, quae se jungunt et dendriformem adspectum referunt.

Mixtura sulphatis oxydi cupri et sulphatis oxyduli ferri addita sulphocyanureto statim oritur sulphocyanuretum cupri album, in liquore non superstite sulphocyanogenio (notandum est, sulphatemu cupri abundantem requiri alioquin liquor a sulphocyanido ferri ruber erit); praecipitatum non solvitur aqua, solvitur ammonia liquida colore coeruleo, acidis dilutis insolubile, calefactum acido nitrico solvitur, qua in solutione cuprum adest, ferrum abest; digestum cum potassa liquida flavo-rubrum acquirit colorem (oxydulum cupri); liquor separatus leviter acidesfactus chlorido ferri rubefit.

Subacetate plumbi in sulphocyanureti potassii solutione praeципитatum dejicitur albo colore, quod non plane in aqua insolubile est.

Haec experimenta nunc applicanda sunt in saliva ipsa; methodum eandem cum hac insequendam esse censeo.

Salivae recenter collectae unciae vj temperatura aquae ebullientis evaporantur; residuo, leviter colorato, alcohol 30 gr. exhausto, solutio alcoholica rursus evaporatur in balneo aquae, remanet syrpus leviter fuscus, odorem gelatinæ coctæ referens. Aqua destillata emulsionem efficit (microscopii ope multæ guttulae indicantur adipis, acus parvæ et globuli glabri lucem præ ceteris diffrangentes cum nucleo granuloso), qua filtrata, fere nihil in filtro remanet; coccione in liquore praeципитatum non oritur, microscopice observatur evanuisse acus.

Hujus solutionis aquosæ pars evaporata miscetur cum acido phosphorico et in balneo aquæ fervidae destillatur. Duo prima destillata colorantur chlorido ferri. Tertium acquiritur destillatum coquendo liquorem eo modo ut ne minima quidem guttula e vase retorto in recipiens transire possit, sed solummodo vapores condensati; ut priora hoc destillatum salibus ferri rubrum sit sed intensius. Pars chlorureto baryi mixta post 12 horas turbida non redditur, calefaciendo cum chloratis potassae crystallis et addendo acido hydrochlorico praeципитatum oritur aqua insolubile.

Solutioni aquosae neutrali, satis concentratae, ejusdem extracti alcoholici additur guttula solutionis chloridi ferri. Quamquam statim in parte fluidi oritur color profunde rubro-fuscus, agitando liquorem hic maxima pro parte evanescit, quum color levissime fuscus sit et praecipitatum floccosum oriatur. Filtrato liquore, addendo paululum acidi nitrici vel hydrochlorici diluti color intensior fit, addendo sulphocyanuretum potassii non mutatur, nova quantitate chloridi ferri profundius rubro-fuscus fit. Praecipitatum separatum et aqua ablatum (colorem leviter rubrum refert) acidis dilutis difficile solvitur; acido nitrico concentrato satis facile, in hac solutione ferri praesentia indicari potest; igni expositum patet praecipitatum materias organicas continere. Si acido hydrochlorico saliva extractum acidum reddimus, jam post minimam additam chloridi ferri dosin liquor rubefit neque rursus agitando color evanescit, praecipitatum non oritur.

Quoad coloris rubro-fusci mutationem ope coctionis, haec pendet e majore vel minore quantitate additi salis ferrei. Si chloridum ferri additum est illa quantitate ut color nova copia non intensior fiat, non autem majore, coquendo oriuntur flocci fusi (solutio sit diluta) et fere omnis color fluidi evanescit; in liquore separato nova quantitate chloridi ferri pristinus color rubro-fuscus reddit. Flocci facilius acido hydrochlorico solvuntur, quae solutio magnam ferri quantitatem continet; minima solummodo pars acido hydrochlorico non solvitur. Majore quantitate chlo-

ridi ferri eidem salivae solutioni addita, post coctionem neque oritur praecipitatum, neque mutatur color.

Color rubro-fuscus statim destruitur addendo chloridum hydrargyri; addendo chloridum auri, mediocri dosi post horam liquor decolor redditur.

Crystallum ferricyanureti potassii statim colorem in viridem mutat, quum oritur praecipitatum ponderosum ejusdem coloris.

Plane etiam convenit reactio, post coctionem liquoris rubro-fusci cum chloruretis alcalinis, cum mutatione in sulphocyanidi ferri solutione; vario modo saepius institutum est experimentum, semper color intensitate diminutus est et ortum est praecipitatum fundum petens vel floccosum natans; in liquore separato, quamquam saepius fere decolor, numquam deērat ferrum.

Solutioni eidem aquosae extracti alcoholici salivae addito nitrate argenti oritur praecipitatum floccosum album, liquor separatus salibus ferri non coloratur, praecipitatum solvitur ammonia liquida, partim acidis; filtro adjecto, aqua abluto et acido nitrico diluto exhausto chloruretum argenti remanet; liquor acidus transgressus chlorido ferri pulchre rubefit, deinde chlorido hydrargyri addito, rursus decolor fit.

Eadem solutio, reactionis neutralis, sulphate oxyduli ferrii leviter turbidefacta, quum non mutetur color, addendo insuper sulphatem cupri, primo leviter rubescit; majore addita dosi hic color rursus evanescit et oritur pra-

cipitatum largum, floccosum, leviter flavum, fundum petens. Liquor colatus clarus sulphate cupri non amplius mutatur; ammonia addita, coctioni submissus, denuo filtratus, cu-  
pro atque ferro igitur remotis, acido hydrochlorico acide-  
factus, chlorido ferri non coloratur. Praecipitatum acido  
nitrico primo rubrum contrahit colorem, solvitur deinde;  
solutio decolor flammae exposita initio rursus rubescit,  
deinde denuo decoloratur; ammonia liquida exhaustum  
fuscum fit, liquor leviter coeruleus esse videtur. Prae-  
cipitatum filtro adjectum potassa liquida flavo-fuscum ac-  
cepit colorem; liquor alcalinus acido hydrochlorico acidus  
redditus, chlorido ferri pulchro-rubrum nanciscitur colo-  
rem, chlorido hydrargyri iterum evanescit caet; ma-  
teries potassa exhausta solvitur acido hydrochlorico diluto,  
liquor continet ferrum et paululum cupri, rubescit enim  
sulphocyanureto potassii; ammonia praecipitantur flocci  
fusci, quum liquor levissime coeruleus sit.

Si solutionem eandem salivae antea acido hydrochlorico  
acidam reddimus, minimum tantum praecipitatum oritur  
sulphate oxyduli ferri cum sulphate oxydi cupri. Hace  
materies filtro adiecta, saepius aqua exhausta, acido nitrico  
diluto humefacta sulphocyanureto potassii non coloratur,  
ferrocyanureto potassii fusca fit, chlorido ferri rubescit,  
ammonia liquida coerulea fit: ex sale cupreo itaque consti-  
tuta est. Ex hac solutione acida tamen non semper hoc  
modo omnem materiem colorantem dejectam esse observavi,  
quum saepius adhuc chlorido ferri quodammodo rubefiebat.

Post moram tamen major praecipitati quantitas dejicitur et liquor indolem illam deperdidit.

Salivae evaporatae aetherea solutione exsiccata, et residuo aqua extracto, in hoc liquore nitrate argenti etiam oritur album praecipitatum, quo in filtro posito et abluto, acido nitrico diluto addito, liquor transiens chlorido ferri rufefit.

Lueulenter ex hisce nunc patet, liquorem salivae rufefactum in omnibus convenire cum sulphocyanidi ferri solutione, atque praecipitata ope salium metallicorum proprietates habere casdem ac sulphocyanureta vel sulphocyanida. STRAHL enim non satis accurate haec investigavit, quum revera sulphate oxydi cupri et oxyduli ferri sulphocyanogenium ex saliva dejicitur; recte tamen observavit etiam ferrum praecipitari. Materies enim nonnullae organicae ex non acida solutione simul dejiciuntur, ita ut praecipitatum constitutum sit ex sulphocyanureto cupri, et conjunctione ferri cum materiebus organicis; quam tamen semper in indagandis his praecipitatis invenerim, cupri copiam minimam esse, minorem saltem quam si ex acida solutione dejicerentur, opinor sulphocyanogenium in neutrali pro parte cum conjunctionibus ferreis organicis unitum, partim tamquam sulphocyanuretum cupri dejici.

Plurima quae insuper attulit STRAHL non observare potui, materiem scilicet colorantem coctione dejici aut coangulari, oxydo ferri unitam etiam coctione insolubilem reddi, caet.; contra saliva temperatura aquae ebullientis

si uterer, semper materiem omnem, quae ferro rubescit,  
alcohole et aqua solvi potui. Quum haec experimenta car-  
dinalia, ut ita dicam, jam falsa esse mihi patuere, de ejus  
ratiocinatione circa materiem suam extractivam atque de  
hujus proprietatibus agere non opus erit.

---

### III.

#### DE MATERIEBUS EXTRACTIVIS; PTYALINO.

Quemadmodum antea in chemia anorganica corpora nonnulla sub ordine »Schorlklasse« vocato redacta sunt, sic nostro tempore in chemia organica his comparandae sunt materies ita dictae extractivae. Indefessi labores omnium indagatorum proprietatum chemicarum corporum organico-rum nondum eo pervenerunt, ut omnes substantiae individui organici vel hujus partis referri potuerint ad corpora chemice pura, constantis compositionis et firmarum proprietatum. Quaenam pars plantae vel animalis enim indicari potest cujus extractum aquosum non varias materies contineat, corpora chemice nota non vocandas? Difficile a priori est determinatu an unquam hic scopus rite perficiatur. Magnus numerus materierum fortasse praesentium non nisi hujus momenti prorogationi et majori difficultati ansam dare poterit. Corpora chemica nempe, quamdiu organismum constituunt, continuae materiei mutationi subjecta sunt, et unius origo alteri-

us formationem provocat; quum tamen fortasse non statui poterit, organismum vivum unquam non nisi ex corporibus chemice definitis constitutum esse, ex his non sequitur quod, cessante mutatione continua materiei ex causa definita, in analysi chemica, amotis corporibus compositionis firmae, massa remanere debeat proprietatum indefinitarum, compositionis solutae, detritus corporum jam ortonorum, fons novorum. Ex corporum inorganicorum studio enim jam notum est, elementa non nisi proportionibus firmis secum jungi; quod porro applicandum est ex analogia corporibus organicis, quum unius elementi in alterum transitus non fieri constet. Corpora organica nempe non aliis legibus quam inorganica obediunt; conditione diversa phenomena differre poterunt, horum causa in utrisque eadem accipienda est.

Ad accuratam harum materierum extractivarum notitiam multiplex divisio instituenda est, e plurimis subsidiis nonnulla eligenda sunt ad opus hoc perficiendum; pauca saepius adhibita sufficere probabile est: exemplo sint pulchrae indagationes resinarum ab UNVERDORBEN instituta.

Jam plerique chemici imprimis BERZELIUS et SIMON hunc modum seuti sunt. Primo alcohol ad hunc scopum usi sunt, quo dividebantur matieres extractivae in tres partes diversis, extractum aquosum, spirituosum et alcoholicum. Lueulenter patet hanc divisionem ope alcoholis ulterius applicari posse. Extractum enim aquosum, in alcoholе diluto insolubile, jam pro parte alcoholе magis diluto solvi

potest; ita extractum spirituosum alcohole fortiore (non absoluto) rursus sejungi potest. Alcohole quantum fieri potest ad hanc finem utendum videtur, quippe quod prae ceteris reagentibus circa materies organicas indifferens sese praebat. Certo alcoholis usus pluribus gradibus quam duobus non necessarius dici deberet, si ulterioribus divisionibus v. gr. acido tannico, salibus plumbi, chlorido hydrargyri caet. constantes conjunctiones obtinerentur. Comparatio tamen eorum quae invenerunt BERZELIUS et SIMON docet, multarum materierum eodem modo praeparatarum proprietates adhuc differre, ita ut corpora chemica bene nota plerumque nequaquam dici possint.

Methodum multo simpliciorem secutus est SCHERER<sup>(1)</sup> in indagandis materiebus extractivis urinae, quas dejicit ex urina ipsa (nitrate barytae orbata sulphatibus, phosphatibus caet.) ope acetatis plumbi neutralis et basici; sic acquisivit duas materies quas "Harnfarbstoffen" vocat et quarum compositionem analysi elementari definit. Harnum analysis illi numeros praebuit adeo inter se differentes<sup>(2)</sup>, praesertim si comparentur cum iis ex urina aegrotantium, ut sequentia concludat: »dass der Harnfarbstoff nicht gleich

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. 1846. LVII. p 180.

(2) Materies acetate plumbi praecipitatae:

C.	61,512	61,99	63,25	65,76	64,99	64,45	62,80
H.	6,181	6,32	6,59	6,01	7,00	6,30	6,39
N.	7,032		6,79				
O.	25,475			21,37			

den übrigen Bestandtheilen des Harnes z. B. Harnsäure, Harnstoff, u. s. w. von stets constanter, sondern als ein in fortwährender Oxydation begriffener Körper von wechselnder Zusammensetzung ausgeschieden wird (1)."

In chemia tamen non nota sunt corpora compositionis variabilis, mixturae quidem variables plurimorum corporum; si enim corpus quoddam compositione mutatur jam aliud factum est. Itaque hae materies colorantes nequam acido urico, ureo, caet. comparandae sunt, sed solummodo dicendae sunt mixturae multorum corporum incognitorum, nonnullis tantum proprietatibus inter se convenientium, varia copia obviorum.

Itaque non temere agimus concludentes, hoc modo accuratam notitiam materiarum extractivarum non adaugeri, nisi methodo BERZELII haec jungatur, et sic materies rursus a plumbo separatae ante analysin elementarem denuo aliis reagentis separantur, caet. Secundum hanc methodum itaque materies extractivae non majori caloris gradui submittendae erunt; quas enim calore mutari quis est qui nesciat? (2)

---

Subacetate plumbi

C.	56,65	57,22	58,81	60,49	58,04
II.	4,10	5,46	3,84	5,66	5,95
N.	6,25				
O.	33,00				

(1) Verba auctoris in CANSTATT'S *Jahresbericht*. 1846.

(2) Hisce jam scriptis video BERZELIUM in nuper edito ultimo volumine sui *Jahresbericht, Thierchemie*, p. 627 hanc methodum cl. SCHERER etiam

Hisce diebus inter alias investigationes nonnulla porro experimenta circa materies has ex urina instituta sunt a STRAHL et LIEBERKÜHN (1). Parte urinae exsiccatae utebantur solubili potassa liquida, materiebus, quae in alcohole absoluto non solvebantur, amotis. Post nonnullos dies in solutione alcoholica fundum petit materies fusca, quae soluta alcaliis ex his acido hydrochlorico dejici potest. Ex solutione alcoholica ope chlorureti zinci kreatininum separatur. Chlorureto baryi eadem materies dejicitur, ac chlorido ferri et hydrargyri; hisce salibus enim, si amota jam est materies a baryi sale dejicienda, praeccipitata non oriuntur. Sic etiam, hisce remotis, rursus a nitrate argenti, acetate plumbi et cupri materies inter se non differentes praeccipitantur. Insuper adest materies colorans acido hydrochlorico solvenda (SCHERER, STRAHL). Methodus STRAHL non incongrua dicenda est; quum tamen experimenta ejus adhuc incompleta sunt, deficiente multarum materierum sufficiente quantitate ad ulteriorem investigationem, et quum tantum usus est materiebus potassa liquida concentrata solutis, jam multum indagandi restat.

Jam nomina plerisque materiebus extractivis e regno

---

improbasse. De analysis his dixit: man muss wissen was man analysirt, wenn die Analyse einigen Werth haben soll, und es ist mir unbedeutlich, wie man so zwecklos Zeit und Mühe verthun kann.

(1) J. C. STRAHL und N. LIEBERKÜHN, *Hornsäure im Blut und einige neue constante Bestandtheile des Urins*, Berlin, 1848, p. 154.

animali quodammodo puris chemicum dediderunt, v. gr. Zomidinum, Ptyalinum, Optanimum, Osmazomum, Halophilum, Kreatinum, caet (1). Ex his solummodo ultimum post novas indagationes LIEBIGII corpus chemicum dicendum crederem, quum compositionis et qualitatis constantis sit, sese proportione constanti aliis corporibus jungat atque formam crystallinam referat. Aliis contra nomina data sunt ob proprietatem peculiarem v. gr. odorem, formam, vel quia exclusive in partibus quibusdam organismi inveniantur, proprietatibus minis bene distinctis. Huc pertinet ptyalinum, de quo nunc fusius agendum.

BERZELIUS nomen hoc substantiae dedit quam methodo peculiari e saliva sibi praeparaverat, quaeque peculiares referebat proprietates. Quum chemici sibi proposuissent Ptyalinum dari, hoc variis methodis sibi praeparaverunt et quamquam materies acquisita saepius alias exhiberet proprietates hanc tamen eodem nomine designaverunt. Exinde quemque salivae investigatorem suum ptyalinum invenisse dicere possumus, sua methodo praeparatum, subinde maxime quoad proprietates differens. Has varias methodos in

---

(1) SCHERER (*Jahresbericht 1846*) inter has refert uroxanthinum, uroglauicum et urorhodinum, a doctiss<sup>o</sup>. HELLER descripta; sunt duo posteriores tamen producta ex decompositio prioris materiei adhuc hypotheticae, notae ex coloris mutatione ope acidi hydrochlorici concentrati in coeruleum, quae quum variis corporibus v. gr. proteinicis (CAVENTOU, BOURDOIS, MULDER) propria sit, has materies ad extractivas referendas esse non crederem.

indagandis aliis fluidis animalibus sequentes, fere in quaque organismi parte chemici quoddam ptyalinum invenerunt, ita ut in opere VOGELI in capite de ptyalino legamus: »Vorkommen. Fast in allen thierischen Flüssigkeiten.»

BERZELIUS illud praeparavit exauriendo acido acetico partem saliva exsiccatae insolubilem alcohole, residuum denuo alcohole et deinde aqua, in qua solvitur ptyalinum. Haec solutio nec coctione turbida fit, nec additis infusione gallarum, chlorido hydrargyri, subacetate plumbi vel acidis.

TIEDEMANN et GMELIN (1) salivam evaporatam alcohole coquebant, residuum aqua fervida extrahebant, in hac solutione (antea alcohole addito et precipitato rursus aqua soluto) precipitata oriebantur aqua calcis, nitrate, acetate et subacetate plumbi, chlorido et nitrate hydrargyri, caet., infusione gallarum valde turbida fiebat. Post evaporationem hujus solutionis residuum partim tantum aqua rursus solvi poterat. BERZELIUS differentem reactionem hujus ptyalini et sui explicat e neglecta extractione ope acidi acetici, ita ut carbonas alcalinus aliquid muci solverit.

MITSCHERLICH (2) salivam e fistula ductus Stenoniani in vacuo exsiccavit. Residui pars aqua solubilis, alcohole 0,863 p. sp. precipitata, colorem referebat flavo-fuscum, si ante acido sulphurico neutralis redditus sit liquor, album. Solutio aquosa ambarum materierum nec acidis nec alcaliis nec chlorido

(1) L. c. p. 45.

(2) L. c. p. 347.

hydrargyri, chlorido ferri vel infusione gallarum turbida fiebat; nitras argenti et acetas plumbi praecipitata copiosa producebant in solutione materiei flavo-fuscae, prior tantum in solutione albidae. Hanc materiem albam MITSCHERLICH nuncupat ptyalinum purum, cuius solutione aquosa evaporata residuum penitus rursus aqua solvitur, quum flavo-fuscae pars evaporando insolubilis redditur.

SIMON (1) ptyalinum sibi praeparavit fere methodo BERZELII; ex solutione aquosa acido acetico fundum petuit caseinum, quo remoto, solutio plurimis jam vocatis salibus non turbida facta erat, nitrate argenti tamen et subacetate plumbi praecipitata oriebantur.

GOLDING BIRD (2) hoc ptyalinum albuminosam vocat materiem, quum partim insolubile reddatur evaporatione, et in saliva, ut et in ptyalini solutione, coagulum oriatur ad electrodos columnae Voltaicae, proprietates referens albuminis.

Hoc WRIGHT (3) albuminati sodae attribuit mixto ptyalino, secundum methodum BERZELII praeparato, quamobrem hanc sequenti modo mutavit. Saliva colatur charta bibula, materies *in filtro residua* extrahitur aethere sulphurico, quo ptyalinum et pinguis solverentur; evaporata hac aetherca solutione, residuum *in filtro aqua abluitur*

(1) *Medizinische Chemie*, I. 170.

(2) *London Med. Gaz.* 1840. I. p. 643.

(3) *The Lancet*. March 1842. I. p. 789.

qua solvitur ptyalinum suum. "Ptyalin, as thus prepared, is a yellowish-white, adhesive and nearly solid matter, neither acid nor alkaline, readily soluble in aether, alcohol and essential oils and more sparingly soluble in water; it is unaffected by galvanism, abundantly precipitated by subacetate of lead and by nitrate of silver, feebly so by acetate and nitrate of lead and tincture of galls, uninfluenced by bichloride of mercury and strong acids." In saliva filtrata, perhibente WRIGHT, porro adest mucus, quocum semper aliquid ptyalini coniunctum est; methodum tamen, qua hoc invenit, non indicat.

LEHMANN (1) salivam evaporatam, postquam acido acetico neutralis redditam sit, alchole, deinde spiritu exhaustam, aqua extraxit; huic solutioni addidit chloruretum calcii et ammoniam ad amovenda acida phosphoricum et sulphuricum; solutione colata, acido hydrochlorico neutralis facta, evaporata deinde et denuo ad extrahenda chloruretum calcii et chlorureta alcalina alchole mixta et colata, residet materies, quae igni exposita solummodo vestigia salium alcalinorum continet. Ilujus ptyalini puri aquosa solutio nec acidis aut salibus nec infusione gallarum turbida fit; solummodo alchole dejicitur ptyalinum.

Ut, quantum fieri posset, de ptyalino judicium ferre mihi liceret, salivam ipse indagavi. Harum indagationum nonnullae sequuntur.

(1) *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*, Bd. I. p. 297.

Pars salivae evaporatae alcohole exhausta, acido acetico neutralis reddit, aqua extrahitur; solutioni huic aquosae addidi volumen aequale alcoholis 0,819 p. sp.; praeципитum oritur album ffloccosum, novo addito volumine leviter fuscum. Liquorem *a* colando separavi.

Praecipitatum *b* denuo aqua solutum reactionis est levissime acidæ. Liquor sequentes refert proprietates: coquendo non turbidus fit; subacetas plumbi copiosum profert praeципитatum, sic etiam acetas plumbi; ambo non nisi partim acido acetico solvuntur, facile acido nitrico; nitrate argenti praeципитatum album oritur eodem acido solvendum; chlorido hydrargyri vel chlorido platini addito liquor non turbatur; sulphate cupri, infusione gallarum, chlorureto calcii, sulphate magnesiae cum ammonia, oriuntur praeincipitata floccosa parca; praeincipitatum ex postremo sale ortum continet crystallos nonnullos (microscopii ope indicatos) phosphatis magnesiae et ammoniae; chlorido ferri non coloratur liquor nec turbidus fit.

Materiem eandem *b* aethere sulphurico extraxi; solutione aetherea colata et evaporata, nihil remanet, nisi guttulae nonnullae minimae adipis.

In liquore spirituoso (*a*) post nonnullos dies formantur crystalli parvi octoedrici facile aqua solvendi, qua in solutione nitrate argenti praeincipitatum flavum oritur, fere totum acido nitrico solvendum, liquore leviter turbido remanente; hi crystalli e phosphate sodae igitur constituti sunt.

Alcohole partim destillato, residuo porro in balneo aquae evaporato, materies leviter fusca remanet, quae tota aqua solvitur. In hac solutione et acetas et subacetas plumbi praecipitata copiosa, acido acetico partim solvenda, proferunt; infusione gallarum etiam praecipitatum oritur floccosum, chlorureto baryi minimum, acido nitrico solvendum. Chloridum hydrargyri et platini liquorem non mutant; sulphate cupri oriuntur flocci nonnulli. Nitrate argenti flavum deponitur praecipitatum, partim acido nitrico solubile; quod remanet album est. Chlorureto calcii turbida fit solutio e crystallis (microscopicis columnis hexaedricis quodammodo regularibus) phosphatis calcis; sulphate magnesiae cum ammonia praecipitatum copiosum oritur phosphatis magnesiae et ammoniae.

Ad amovendos hos phosphates in solutionibus *b* et *c* addidi chloruretum calcii et ammoniam; praecipitatis gelatinosis separatis, liquores, acido acetico neutrales redditos, evaporavi, et residua, alcohole extracta ad superfluos sales calcis, caet. amovendas, rursus aqua solvi; solutiones (*b*<sup>3</sup> et *c*<sup>3</sup>) sequentes exhibebant proprietates.

In priori *b*<sup>3</sup> infusum gallarum praecipitatum minimum ex floccis minimis profert, subacetas et acetas plumbi floccosum nec acido acetico nec aqua solubile. Nitrate argenti leviter turbidus fit liquor, acido nitrico non rursus limpidus; ex sulphate magnesiae et ammonia praecipitatum minimum amorphum (hydras velid carbonas magnesiae) sine crystallis phosphatis oritur.

In solutione c<sup>o</sup> satis concentrata subacetata plumbi praecipitatum copiosum format, acetata plumbi gelatinosum minore quantitate, ambo acido acetico solvuntur, non aqua. Infusione gallarum et sulphate cupri praecipitata gelatinosa oritur; nitrate argenti caseosum acido nitrico non solubile, chlorureto baryi parcum, statim fundum petens, non floccosum, acido eodem non evanescens; chlorido platinii minimum floccosum. Chlorureto calcii et sulphate magnesiae non oritur praecipitata nisi parca, post additam ammoniam microscopice amorpha (ab acido carbonico parva quantitate in ammonia praesente).

Materici pag. 54 memoratae, quae obtinetur analysi salivae secundum methodum WRIGHTII instituta, nunc nonnullas reactiones afferam, quum methodus praeparandi fere eadem est ac ptyalini BERZELII.

Solutio aquosa leviter acida nec coctione nec acido hydrochlorico vel acetico turbida fit; in liquore acido ab ac. acetico ferrocyanureto potassii et acetate cupri nulla, infusione gallarum copiosum, chlorido ferri exiguum oritur praecipitatum. Subacetate plumbi et acetate plumbi additis praecipitata copiosa fundum petunt, neque aqua nec acido acetico solubilia, acido nitrico solvenda. Nitratas argenti profert praecipitatum percopiosum, partim tantum acido nitrico evanescens. Sulphat magnesiae non oritur praecipitatum nisi ope ammoniae gelatinosum, nullas vestigias phosphatis continens. Ad amovenda chlorureta hic magna copia praesentia solutioni aquosae addidi alcoolem, ex quo fundum petiere

materies organicae, quas filtro adjectas saepius ablui alcohol diluto. Harum solutioni aquosae nitrate argenti addito rursus praecipitatum copiosum formatur, nunc acido nitrico penitus solvendum, liquore vix turbido remanente. Subacetas et acetas plumbi denuo praecipitata copiosa protulere acido acetico non solubilia, solubilia acido nitrico.

Modus praeparandi ptyalini secundum WRIGHT ita insolutus est, et methodus qua analysin salivae instituit multimodo adeo differt a communi, ut nisi totius methodi ratio habeatur de WRIGHTI ptyalino non judicari possit.

Salivam itaque secundum hanc methodum indagavi; quae obtinuit WRIGHT singula comparanda erunt cum meis investigationibus.

Saliva ex ore collecta (1) colatur per chartam bibulam satis rudem quod lente procedit; in liquore filtrato claro microscopice perraro nonnullas inveni cellulas salivales, numquam epitheliales; residuum in filtro e massa constat viscosa, imo post 2 vel 3 dies. Haec, ut liquet, ex partibus in saliva insolubilibus cum pauxillo hujus fluidi mixtis constans saepius aethere sulphurico extrahitur. Nunc

(1) WRIGHT methodum non indicat quam secutus est ut copiam sufficientem salivae colligeret ad analysin suam chemicam instituendam. Evidem dicit salivam puram colligendam esse post elutum orem aqua frigida; ore aperto, effluet saliva e glandula submaxillari, postquam fauces penna tactae fuerint. Salivam hoc modo collectam saepius microcopii ope investigavi; semper aderat, ut in saliva ex ore ejecta magna copia cellularum epithelii et ita dictarum salivalium.

alba et siccior est; aqua abluitur, qua solvuntur chlorureta alcalina; secundum WRIGHT residuum constat ex albumine libero cum phosphate calcis et carbonate sodae, qui sales igne separantur ab organica materie.

Hujus albuminis liberi WRIGHT nullas enumerat proprietates, sed sententiam doctissimi BOSTOCK, qui albumen coagulatum hanc materiem vocavit, hisce verbis oppugnat: "I am unable to comprehend his reason for so doing, inasmuch as the albumen is in a liquid state, and is coagulated only by heat and by the action of reagents. I have denominated it free albumen to distinguish it from the albuminate of soda, which passes through the filter and is to be found in solution." Haec sententia etiam comparanda est cum WRIGHT effato, praeципитatum floccosum, quod quiete oritur in saliva non filtrata (sit cocta nec ne) esse albumen, cui salivae indolem facilime cum aere spumandi adscribit.

Si ulterius praecipitatum hoc vel residuum memoratum microscopice indagemus, patet haec constare e cellulis epithelii strati, cum nonnullis cellulis ita dictis salivalibus. Haec mere igitur albumen liberum vocare ratio vetat.

Ex investigationibus praeclaris micro-chemicis clarissimorum MULDER et DONDERS (1) de chemicis proprietatibus harum

---

(1) MULDER, *Physiologische Scheikunde*, pars. 6. p. 554. DONDERS, *Mikroskopische und Mikro-chemische Untersuchungen thierischer Gewebe*, in *Holländische Beiträge*, 1846. Bd. I. H. I. p. 53.

cellularum cognitum est, actione potassae liquidae concentratae primum contentum granulosum, dein quoque nucleum, addita aqua, solvi, dum cellulae ipsae ad formam spheroideam seu ellipsoideam intumescant. Nunc addito acido acetico in ipsis cellulis praecipitatum granulosum formatur (proteinum). Si potassae actio per plures dies protracta fuit, addita aqua membranae cellularum ipsae quoque solvuntur. Acido nitrico calefactae, ammonia liquida addita, quodammodo flavescent cellulæ; acido acetico concentrata non solvuntur quum nuclei eodem pallescant.

»Naar de ondervinding te oordeelen" dicit cl. MULDER, »die wij thans van dezelve bezitten, verschillen de celwanden en kernen van alle overige van het hoornweefsel. Proteine schijnt er niet dan in geringe hoeveelheid in voor te komen, een bestanddeel hetwelk in elk waar hoornweefsel een hoofdbestanddeel uitmaakt."

Investigatio micro-chemica residui memorati colatae salivae, aethere et aqua extracti sequentia me docuit.

Potassa liquida diluta cellulae minores fiunt et obscurantur; in cellularum caterva, in aqua invicem non distincte separata, margines oriuntur perspicui; post sex horas eandem cellulae referunt formam, aqua addita fere omnes intumescunt ad sphaeras et ellipsoideas.

Potassa liquida concentrata etiam minores fiunt cellulae, corrugantur quodammodo; addita aqua, post horae sexagesimam partem ut supra intumescunt; post digestionem per viginti horas vel duos dies paululum tumefactae omnes rotundae

sunt; aqua grandescunt, ovales et pellucidae fiunt.

Quoad nucleos, hi serius intumescunt quam cellulae; post brevem digestionem in potassa concentrata post additionem aquam fere omnes quum volvuntur etiam diametrum linearem ostendunt; post digestionem per 20 horas nonnulli soluti sunt, ceteris in globulos mutatis; inter hos pauci pallent, quum contentum granulosum juxta nucleus in cellula adest.

Post digestionem per quatuordecim dies multi adhuc supersunt cellulae magnae globatae, partim nucleo distincto, obscuro; aqua fere omnes evanescunt.

Acido acetico diluto cellulae post dimidiam horam pallescunt, in primis nuclei quorum multi evanescunt. Post 6 horas cellulae tumefactae sunt et biconvexae, quod perspicue observatur si volvuntur; nuclei in multis distincti sunt. Acidum aceticum concentratum eodem modo agit; minori tamen gradu tumescunt; ferrocyanureto potassii cellularum parietes non mutantur.

Acido nitrico concentrato post dimidiam horam flocculus quodammodo flavescit; microscopice cellulae non coloratae observantur, nec ammonia addita. Contentum granulosum cellularum ad auctum est. Post digestionem per 6 horas color quodammodo intensior est; nullae cellulae tumescunt, calori expositae solvuntur. Post 24 horas quaeque cellula, ammonia addita, microscopice perflava observatur; quae majorem habent contentum granulosum magis coloratae sunt. Quum biduum post color denuo ad auctus sit, nuclei fere

in omnibus cellulis adhuc observentur, nullae cellulae tumefactae sint, ammonia liquida hae omnes fere in ellipsoideas mutantur, contentum granulosum in his non observatur, color est pallide flavus; quae non tumefactae sunt contra colorem intensiorem referunt.

Post octo dies cellulae corrugantur; ammonia liquida rursus in ellipsoideas mutantur.

Si loco ammoniae liquidae potassa utimur, omnia eodem modo sese habent.

Epidermidem humanam eodem modo mico-chemice investigavi. Ex observatis, quae hic non ulterius memorone bis eadem dicam, mihi constitit secundum hanc methodum nullam differentiam chemicam inter cellulas epidermidis et epithelii ex ore inveniri. Color, quem cellulac actione acidi nitrici et ammoniae nanciscuntur, ambarum ejusdem est intensitatis, sit digestio brevior aut longior. Cellulac formatae in liquore citius potassa liquida intumescunt, uti patuit in indagatione liquoris (v. pag. 72) exsudati sub epidermide intra 24 horas post ustionem aqua fervida orli; in coagulo fibrini, formato nonnullas horas postquam collegisse, magnam copiam inveniebam cellularum planarum magnarum epidermidis, quae potassa liquida diluta post paucas horae sexagesimas partes in ellipsoideas intumescebant.

Hanc similitudinem alicujus momenti esse credo, quam compositio chemica epidermidis nota sit ex investigationibus cl. MULDER. Haec enim ad corpora proteinica referri

debet, ad quae etiam parietes cellularum epithelialium oris ob memoratam causam referendas esse opinor. Quantitas quae ex ore colligi potest parcius est quam ut analysi elementari illarum compositionem cognoscere possemus. Reactio a me memorata cellularum ad ferrocyanuretum Potassii non huic sententiae oppugnare mihi videtur; quamquam enim proteinum solutum semper cum hoc sale sese conjungat, affinitas chemica non satis magna est, ut haec etiam locum habeat conjunctio cum proteino forma insolubili vel coagulata (1).

Has cellulas sive materiem in filtro residuam pag. 42 memoratam, non tamen ex albumine libero (Wright) constare, ex hisce luculenter patet.

Cellulas epithelii strati ex membranis mucosis balanciae ex corpore proteinico constare nuper docuit GORUP-BESANEZ (2). Acidum aceticum in harum solutione ope potassium liquidae praecipitatum profert, majore copia solvendum,

(1) Hoc affero, quia EICHHOLTZ (*Ueber das Pyin*, Rust Magazin 1843. Bd. 64. p. 156) concludit cellulas puris non e corporibus proteinicis constare, quia acido aceticō pellucidae factae, ferro-cyanureto potassium non mutantur.

(2) *Ann. der Chemie und Pharm.* 1847. Bd. LVI. p. 49.

Compositio haec fuit. C. 51,53 51,72

H. 7,03 7,20

N. 16,64

O. 22,52

S. 2,48

in quo liquore acido ferrocyanureto potassii denuo praecipitatum formatur.

Solutio aetherea pag. 42 memorata a WRIGHT caute evaporatur, residuum aqua extrahitur, qua solutione aquosa exsiccata remaneret ptyalinum purum; quae aqua non solvuntur ex acido pingui constare illi videntur.

Si a priori judicamus, in aetherea hac solutione adesse debent, quae aethere solvuntur 1° e parietibus et e contentis cellularum epithelii, 2° e fluida saliva quae cellulis mechanice adhaeret; quae filtro enim remansere non ante aetheris extractionem, aqua vel aliis liquoribus purgatae sunt. Forma, qua sibi proposuit WRIGHT ptyalinum in his adesse mihi non liquet; solutam formam admittere non potest quoniam, tunc sere omne ptyalinum in saliva filtrata aderset, qua ex WRIGHT, opinione plerumque deesse solet, dicit solummodo: »sometimes owing to undue coarseness of the filter a little ptyalin will be present.” Itaque tantum remanent parietes et contenta cellularum; residuum ex cellulis constitutum esse WRIGHTIO tamen non cognitum fuit.

Methodum hanc cum secutus sum, aetherea solutio e duabus constitit sibi superimpositis liquoribus, inferiore aquam residui continente; hunc saepius nova quantitate aetheris agitavi; deinde temperatura communi evaporavi et residuum rursus aethere extraxi; nunc pauca tantum insolubilia remanserunt. Omnes solutiones aethereas conjunetas evaporavi temperatura 80°—90° C; remanent guttulae adipis flavo-fuscae quae temperatura communi solidae fiunt.

Residuum aqua exahatur, solutio levissime turbatur infusione gallarum, subacetate plumbi pauci oriuntur flocculi, nitrate argenti praecipitatum minimum acido nitrico non solvendum, chlorido hydrargyri, acetate plumbi, caet. non mutatur liquor. Materies organica aqua soluta minima quantitate adest; haec mihi videtur viginties minor esse quam adipis.

Ex hisce experimentis ptyalini ab aliis uti et a metipsa institutis concludendum esse opinor, non semper in saliva adesse materiem quae secundum BERZELII methodum praeparata, insolubilis alchohole, solvenda aqua, nec cum acidis aut alcaliis nec cum salibus metallicis se jungat; in ea contra adesse, ut in omnibus fluidis organismi animaliis, plures materies, quae, cum nobis adhuc incognitae sint, nomine collectivo extractivae dicendae sunt. Insuper ex illis sequitur methodum praeparandi ptyalinum WRIGHTII nequaquam dicendam esse modificatam BERZELII. cum binis methodis longe aliae praeparentur materies (1).

Non incongruum porro mihi videtur analysis methodum WRIGHTII accuratius experiri.

Filtrata saliva remanet liquor clarus  $\beta$ ; hic primo secundum eundem continet albuminatem sodae, cuius praec-

(1) Comparantur solvendo haec paucae proprietates: materies, quam voluit BERZELIUS, soluble in aqua, insolubilis in alchohole est, quam WRIGHT praeparavit, difficile solvit aqua, facile aethere, alchohole et oleis aethereis.

sentiam admittit, quia in liquore coagulum oritur fluido galvanico. Hoc nequaquam ita accipiendum esse sequentibus demonstare conabor.

Jam anno 1809 BRANDE (1) memoravit coagulum oriri in saliva, ad electrodum unam columnae galvanicae; quam GOLDING BIRD (2) idem vidit ad duas electrodos in solutione ptyalini secundum BERZELIUM praeparati, ope apparatus galvanici, couronne de tasses dicti, ex 36 paribus, secundum WRIGHT etiam ad duos polos oritur in saliva ad tertiam partem evaporata.

Quum haec Anglici chemici perlibeant, nec Gallici aut Germani, y. gr. BOUCHARDAT, BERZELIUS, SIMON, HÜNERFOLD, MITSCHERLICH, caet. in indagationibus suis salivae haec de re mentione non faciunt.

Dejici albumen ex solutionibus fluido galvanico, comparatis experimentis plurimorum indagatorum, mihi haud certum videtur. MULDER (3) v. gr. apparatu ehi WOLSTEN, nec in solutione albuminis nec in fibrini, praeparata vel ope acidi acetici vel potassae liquidae, ad electrodos filis ex platino confectis munitas, nulla coagula obtinuit. BRANDE, GMELIN, MARX, GOLDING BIRD, alii illa oriri viderunt, quos tamen filis platinicis usos esse nihil non patuit, quum opera originalia non omnium con-

(1) *Philosophical Transactions*, 1809. t. II. p. 373.

(2) *London Medical Gazette*, 1840. No. 45. p. 645.

(3) *Natur- en Scheikundig Archief*, 1836. p. 564.

sului. SIMON (1) ad ambas electrodos coagulum formari vidit, usus nimirum filis cupreis.

J. MÜLLER (2) experimenta sua circa sanguinem et fibrinum instituit ope filorum platini et cupri. In plurimis indagationibus his usus est, nec liquet illum unquam ambabus electrodis platinea fila adjunxisse. Ex hisce deducendae sunt differentiae ab experimentis DUTROCHET, qui soiummodo cupreis usus est filis. In alcalina solutione fibrini MÜLLER ad polum positivum platino munitum non oriiri coagulum vidit.

Experimentar mea saliva mihi initio eventus varios praebuere. Quum primo usus essem elemento unico Smez filis cupreis in crassis, coagulum minimum obtinui ad polum positivum, ammonia et acidis dilutis colore coeruleo solutum. Majorem coaguli copiam orientem vidi actione columnae Voltaicae ex 20 paribus ex laminis 8 centum diametri. Cupreis filis quum uterer, praeccipitatum coloris leviter coerulei omnes proprietates referebat hydratis oxyduli et oxydi cupri; ferreis, constitutum erat ex hydrate oxyduli et oxydi ferri. Loco salivae in aqua pura coagula formabantur earumdem proprietatum. Quamquam hos hydrates oriundos esse a priori expectari posset, experimenta haec institui, quum non improbabile esset simul cum iis materies organicas dejici, quas tamen adfuisse

(1) *Med. Chemie*, I. p. 65.

(2) *Lehrbuch der Physiologie*, Bd. I. p. 133.

non mihi patuit, quum praecipitata ex saliva et aqua nullas differentes reactiones offerebat.

Cupreis filis adjunctis platinicis vel laminis platini (cc. quadr. 6) ferruminatis, nec columna voltaica nec apparatus ex tribus elementis carbonis et zinci constituto in saliva coagula oriebantur, nec etiam in saliva ad tertiam partem evaporata.

Opinor igitur experimentatores salivae jam allatos non platinicis electrodis usos fuisse.

Quandoquidem jam hoc modo albuminatis sodae praesentia non indicari potest, aliis modis a multis chemicis albumen adesse indicatum est quum alii illud abesse judicant. In saliva variorum individuorum sanorum a me indagata fere numquam aderat albumen; quum peritissimi chemici praesentiam, peritissimi absentiam statuerunt inter principia quae salivam semper constituunt igitur non enumerandum esse albumen opinor.

Ad ulteriorem investigationem liquor  $\beta$ , pag. 50 memoratus, evaporatur in balneo aquae; quae remanent, leviter fusco colorata, digeruntur aethere sulphurico. Per 14 dies quinques renovata aetheris copia, ultima vix adhuc chlorido ferri coloratur. Sic tamen omne sulphocyanogenium non amolum est, exhausto porro enim alcoholo 30° residuo, tintura intense adhuc chlorido ferri rubescit. Idecirco hanc alcoholicam solutionem rursus evaporavi in balno aquae et aethere sulphurico residuum extraxi, quam aethe-

ream solutionem prioribus addidi; remanet materies viscosa fusca  $\alpha$ .

Solutionibus aethereis temperatura communi evaporatis remanet materies fere decolor  $\gamma$ , adspiciuntur acus longiores; secundum WRISI<sup>T</sup> constituta est e lactatibus sodae et potassae et e sulphocyanureto potassii. De ultimo sale jam supra egi; acidi lactici praesentiam certo determinare non potui. Proprietates hujus acidi enim non adeo eminent ut parvam quantitatem facile detegere possimus. Hujus acidi indoles saltem, quam indicavit PELOUZE (1) ante nonnullos annos, nuperime negata est. Hic enim statuit, aquam calcis e solutionibus lactatis cupri oxydum hoc metallicum partim tantum dejicere. Ante annum STRECKER (2) tamen luculenter demonstravit hanc reactionem nullius momenti esse, quum variis corporibus chemicis haec praecipitatio impediatur, et majori quidem gradu quam acido lactico, cuius sal cupri purus majori quantitate aquae calcis omni oxydo orbatur.

Materie  $\gamma$  aqua extracta, remanet magna copia adipis, acus evanuere, in solutione adest sulphocyanogenium.

Materies viscosa fusca  $\alpha$  in alchole solubilis, aethere extracta, omnis solvitur aqua; liquor clarus leviter flavus continet chloridetorum alcalinorum magnam copiam, insuper materiei organicae quantitatem minorem et ab omni

(1) *E Comptes Rendus* t. XIX in *Pharm. Centralbl.* 1845, p. 263.

(2) *Annalen der Chem. und Pharm.* 1847. LXI. p. 516.

sulphocyanureto potassii non immunis est; desunt sales calcis et magnesiae.

Quum WRIGHT ex sua aetherea solutione omnis sulphocyanogenii quantitatem determinat, in meis experimentis semper adhuc in alcoholica aderat haec materies; itaque caute in his agendum est.

Quae aethere et alcohole non solvuntur a WRIGHT mucus nuncupantur. Solito more quantitatem hujus pondere determinat, qualitatem tamen non indicat. Quae ex hac materie quodammodo acida in aqua solubilia sunt, me judice pertinent ad materiem a BERZELIO ptyalinum nuncupatum; hanc ob rem jam hujus aquosae solutionis proprietates pag. 41 indicatae sunt.

Quae aqua extracta est materies, microscopice massa molecularis sine cellulis, sequentes refert reactiones:

Acido acetico diluto non mutatur, nec acido concentrato, quocum tamen cocta per dimidiam horam fere omnis solvitur, remanentibus pauxillis flocculis. In solutione collata praecipitata copiosa formantur acido tannico, ferrocyanureto potassii, acetate plumbi, minima chlorido hydrargyri, chlorido ferri, nulla carbonate ammoniae, acetate cupri, nitrate argenti, acido nitrico.

Acido nitrico quodammodo flavum nanciscitur colorem, non nisi post varios dies solvitur materies.

Acido hydrochlorico diluto non solvitur, in concentrato non nisi post tres dies, colore leviter violaceo.

Quum, ut iam attulit, albumen in saliva, qua usus sum,  
defuit, (nec acido nitrico nec coquendo oriebantur in fil-  
trata saliva praecipitata, turbida acido acetico fiebat) hanc  
materiem mucum nuncupandum esse censeo, de quo in  
capite sequente quodammodo fusius agere mihi in animo  
est.

(1) *Neossine*. *Bulletin des sciences physiques en Néerlande*. 1838.  
 p. 172.

III.

### DE MUCO.

Quid sensu chemico mucus animalis sit nondum stricte definitum est. Hoc nomine initio denotarunt materiem in membranis mucosis obviam, quae aqua non solvitur sed hanc imbibit, hac intumescit. Ob largam hanc definitionem varias muci species statuerunt physiologi ab organis quae mucum producunt vel potius a materiebus alienis, quae huic admixtae sunt. Variae species saltem varias referunt proprietates chemicas, neque mucus ex eodem organo secundum plures indagatores eodem modo se habet.

Omnis mucus a mucosis membranis secretus morphologicè constat e cellulis et e massa fluida vel amorphâ; quam illae alius chemicae naturae sint quam haec, de proprietatibus muci loquentes de mixtura plurium corporum chemicorum agimus.

Ex accurata comparatione investigationum BERZELII, SIMON et VOGEL in compendiis suis jam memoratis notarum, et indagationum chemicorum MULDER (1),

(1) *Neossine*. *Bulletin des sciences physiques en Néerlande*. 1838.  
 p. 172.

KEMP (1), NASSE (2), SCHERER (3) et von GORUP-BESANEZ (4) patet inter materies, quae mucum animalem membranarum mucosarum constituant, adesse corpus chemicum proprium mucinum vocandum.

Proprietates hujus singulares sunt sequentes: insolubile est in aqua, alcohole, aethere, acidis mineralibus dilutis acido acetico; solvitur alcaliis et acidis mineralibus concentratis; insolubiles cum quibusdam salibus metallicis init conjunctiones; porro se jungit cum potassa; ex solutione saltem alcalina alcohole dcjicitur, quod praecepsitatum aqua solvitur et potassam continet (SIMON). His non plures proprietates ex vocatis indagationibus addo, quom factae sint plerumque cum una muci specie, itaque modificatae materiebus admixtis. Quum sequentia mea experimenta etiam quaeque ad unam muci speciem pertineant, generales nonnullas proprietates mucini his addere

*Over Sterreschot van hikvorschen. Scheikundige onderzoeken.*  
Deel I, p. 33.

(1) KEMP, *Ueber die Zusammensetzung des (Gallenblasen)Schleims*, Ann. der Chem. und Pharm. 1845. XLV. p. 115.

(2) NASSE, *Zusammensetzung des normalen Schleims der Luftwege*. Journ. f. prakt. Chem. XXIX. p. 59.

(3) SCHERER, *Chemische und mikroskopische Untersuchungen zur Pathologie*. Heidelberg 1845, p. 94.

SCHERER, *Ueber den flüssigen Schleimstoff*. Ann. der Chem. und Pharm. 1846. LVII. p. 196.

(4) VON GORUP-BESANEZ, *Ueber die Galle*. Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 129.

mihi liceat, quae mihi videntur propriae esse mucino praeparato ex omnibus fluidis quibus inveniatur.

Acido acetico diluto massa gelatinosa (ab alcaliis vel saliis mediis plerumque) in fila alba mutatur, quae acido concentrato quodammodo intumescunt, tamen temperatura communi non solvuntur; quidem vero coquendo per tertiam vel dimidiam horae partem. Alcalibus dilutissimis temperatura communi facile solvitur, tardius in solutionibus, quae majorem alcali quantitatem ( $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ ) continent, quibus flocculi non pellucidi, albi fiunt, antequam evanescant. Insuper ex solutionibus alcalinis dilutis acido acetico majore quantitate dejicitur quam e concentratis; ex his praeципitatum eodem acido quodammodo solvitur. Si mucinum minima quantitate alcali vel salis medii gelatinosum vel solutum sit, aqua, majore addita quantitate, insolubile album dejicitur. Acido tannico ex solutionibus praeincipitur. Quum ferrocyanuretum potassium mucinum ex non cocta solutione non dejicit, mucinum operationis cum acido acetico concentrato solutum ita mutantum est, ut idem sal copiosum proferat praeincipitatum.

De aliis conjunctionibus insolubilibus hic non ago, quum non satis harum origo in mucini vario modo praeparatu solutione mihi patuit, ut generales regulas absolutas de his afferre possem.

Investigationes compositionis elementaris hujus materiei nondum similes habuerunt eventus, subjecto analysi non

semper mucino puro. MULDER, KEMP, VON GORUP-BESANEZ  
et SCHERER enim sequentia invenerunt.

I. Neossine ex oesophago hirundinum	II. Sterreschot MULDER.	III. Mucus e tumore cystico SCHERER.
C. 54,81	55,05	50,53 51,03 52,41 52,01 52,10
H. 7,02	7,10	6,53 6,77 6,97 6,95 7,13
N. 11,64	11,66	9,27 9,58 12,82 12,82 12,27
O. 26,53	26,19	55,67 32,62 27,80 28,24 28,50

IV. Mucus e vesica fellea.

KEMP.	VON GORUP-BESANEZ.
C. 52,54	52,46 52,25 51,68
H. 7,95	7,64 7,85 7,06
N. 14,53	14,46 14,84 15,92
O. 25,18	25,44 25,08 28,04

His animadvertisendum est ex muci speciebus I, II et IV cellulas epitheliales non amotas esse. Mucus quo usus est KEMP, partim a vesica abrasus, temp. 100° C. jam viridis, 10% cimeris continebat, secunda species 7,6%, tertia 4,1%; in qua non aderat sulphur, cuius praesentiam indicat KEMP. (De aliena origine tertiae speciei videatur pag. 61).

Quaestionem mihi proposui a quibusnam organis vel quali sub conditione mucinum seceratur in organismo animali, cui nemo nisi HENLE (*Allg. Anat.*) respondit, statuens mucinum esse productum secretionis vel glandularum mucipararum simplicium (Drüsenbläschen) vel glandularum com-

positarum. Ut haec solvatur, primo investigandum est, quibus in corporis animalis partibus mucinum inveniatur.

Omnes indagatores consentiunt mucinum adesse vel secerni in iis membranis quae glandulis muciparis gaudent, tum simplicibus et transitoriis tum compositis permanentibus. Exinde tamen perverse conclusum est in aliis membranis non obvium esse (1). SCHERER hanc materiem in sacco oesophagii inter et tracheam invenit et SIMON in hygromate equi. Indagemus propterea nonnullos liquores animales; videamus primo quaenam sit composicio chemica fluidorum ad libram superficiem membranarum serosardum praesentium.

Si divisionem clar. HENLE sequimur, membranas habimus serosas veras et spurias. Quae contenta sunt his, bursis mucosis, parum indagata sunt; in conditione normali copia perpauca est. Nonnumquam tamen grandescunt et liquore impletur; si haec conditio locum habet cum symptomatibus inflammationis liquor omnes proprietates habet seris sanguinis vel puris. Nonnumquam mihi antea occasio data fuit, liquores tales ex hygromatibus cysticis patellarum indagare; semper omnes mihi puris obtulerunt proprietates.

Saepius tamen inveniuntur bursae impletae materie gelatinosa pellucida coloris citro-flavi. Talem ter investigavi ex bursis in poplite, in olecrano et in processo styloideo.

(1) Sie concludit MANDT (*Zeitschrift für Rationelle Medicin*, 1848, VII, p. 15) ex absentia glandularum mucipararum in vaginae mucosa, mucum, qui e genitalibus fluit, glandulis Cowperi secerni, utpote materies in blennorrhœa vaginae obvia non esset mucus sed pus.

ulnae, ope punctonis subcutanacae apertis. Hujus proprietates non fuse memoro, quum SIMON (1) ejusmodi characteres ex hygromate equi palam fecit, quibuscum investigationibus meae convenient. Continent omnes mucini magnam copiam, absente albumine. A majore aut minore quantitate alcali deducenda est proprietas cum aqua miscendi nec ne; sic materies e bursa e poplite, aqua addita, fluida fit, ita ut per filtrum colari possit, quum in aliis ut in SIMONIS specie mucinum ab aqua maxima pro parte separatur. Addito acido hydrochlorico hydrogenii sulphureti odorrem (SIMON) non observavi. In liquore matabant majores et minores cellulae epitheliales.

Harum bursarum parietes microscopice non examinavi; normales HENLE perhibet, non cellulis epithelialibus munitas esse, nisi communicent cum artielis. Huic sententiae cum oppugnant aliorum observationes, epithelii praesentia in illis quoque, quae cum articulis non communicant probabilior mihi videtur, utpote saltem hypertrrophicarum contentum cellulis epithelialibus gaudens vidi (2).

Ad has bursas mucosas referendum esse saccum interoesophagum et tracheam a SCHERER (3) memoratum, opis-

(1) Medicinische Chemie, II. p. 580.

(2) ROKITANSKY (Path. Anat. I. p. 515.) profert omnes tumores cysticos initio uno vel pluribus stratis epithelii munitos esse; in singularium descriptione speciali de his mentionem non facit.

(3) Ann. der Chem. und Pharm. 1780, centuria quodriginta et octava

nor ex analogia contentorum, quamquam accuratam hujus descriptionem non dederit. Aderant in liquore plurimae cellulae epitheliales, praeter mucinum (1), cuius analysis elementarem jam pag. 59 memoravi.

Comparationis causa ita dicta ovula NABOTII ex cervice uteri examinavi. Haec, quae secundum HENLE dicenda sint "primaire Drüschenbläschen," secundum KRAUSE tumores cystici simplices, VALENTIN vocat dilatationes glandularum simplicium vel conglobatarum. Ex plurimis uteris ea variae magnitudinis examini subjeci; semper continebant liquorem clarum gelatinosum, cum nonnullis flocculis albis non pellucidis. Aderat major aut minor copia cellularum parvarum cum contentu granuloso; magnitudinis globulorum sanguinis, porro majores non pellucidae cellulae granulosae (Körnchenzellen) praesertim in memoratis flocculis albis, majores et minores guttulae adipis fluidi, et parva quantitate cellulae epithelii strati sine nucleis. In liquore acido acetico oritur massa filiformis, majore acidi quantitate non solubilis, proprietates mucini referens. Parietem internum epithelio strato vestitum esse, me observasse puto; quum sacci minores sint, in ipsis uteri substantia sit, hoc examen tamen difficilius fuit.

Liquor ex tumore cystico ovarii pariete glabro (Hydrops)

(1) Ex alcalina solutionis reactione explicandum esse censeo quod SCHERER non observaverit, mucinum conjunctionem insolubilem infisse cum acido tannico.

folliculi Graafiani Viacnow) tenui fluidus, reactionis alcalinae, leviter flavus, nec aqua nec acido acetico turbidus fit, coctione, acido nitrico, ferrocyanureto potassium caet. praecipitata oriuntur copiosa (albumen). Microscopice observantur cellulae minores granulosae sine nucleis, insuper quaedam epitheliales ex pariete externo, cum aperiebatur tumor, fortasse fortuito admixtae. Parietis enim siccata segmenta tenuia in superficie externa (peritoneo) microscopice uno strato epithelii vestita esse videbantur, superficie interna his cellulis carente.

In eavis formatis a membranis serosis intestinorum, uno strato epithelii munitis, plerumque non invenitur liquor nisi parva in quantitate tenei aquosus cum minima copia albuminis, salium caet. In statu morboso adaueta copia, liquores secundum plurimas accuratas analyses quoad qualitatem cum sero sanguinis convenient, quam quantitas relativa albuminis, salium caet. util et aquae maxime variat. Ex nullis analysibus constat unquam observatum esse mucinum.

Sacci synoviales articulorum crassiore epithelio muniti sunt; partes siccatae sacci articuli genu examinavi; segmenta tenuia epithelium ostendebant crassitudinis 20 mads 30 m.m.m. constans ex 5 ad 6 stratis cellularum epithelialium mediae magnitudinis, cum cellulis ovalibus interjacentibus mox describendis.

In his saccis adest nota synovia. Hic liquor semper describitur solutio diluta albuminis; sic jam ante plures

annos a MARGUERIN, deinde a JOHN, et ante 20 a LASSAIGNE et BOISSEL (1). Hi omnes praesentiam accusant albuminis (JOHN 7 pCt.) quum mucinum non invenerunt. Quum in meis experimentis hanc materiem in synovia indicare potui, de hac paulo fusius agam.

Quantitas synoviae normalis quum parca sit, e plurimis articulis ad investigationem dimidiam tantum unciam med. colligere potui. Materies clara, quodammodo flava, gelatinosa tremit si movetur. Microscopii ope in ea observantur nonnullae ovales cellulae diametri 9—16 m.m.m. partim separatae, partim in una vel duabus seriebus dispositae; contentus quodammodo granulosus est, quum aqua addita viderentur in multis nuclei diametri 6—7 m.m.m. Reactio alcalina est; super aquam ebullientem liquor turbidus fit. Uno cum volumine aquae sese non miscet materies, nisi fortius cum hac moveatur aut concutiatur; liquor nunc est opacus, turbidus, microscopii ope tamen nil observatur; huic nova aquae copia addita, magis turbidus redditur; ita ut duodecim voluminibus aquae admixtis liquor perturbidus sit, quum fundum petant flocculi microscopice tenue granulosi; post nonnullas horas tamen hi denuo fere omnes solvuntur ita ut sit liquor viscosus clarior  $\alpha$ ; huic tamen si majorem quantitatem aquae addimus

---

(1) L'HERETIER (*Chimie Pathologique*, 1842) affert 2 analyses novas synoviae, unam ex fistula articuli genu, alteram ex eodem articulo amputati femoris ob gonarthrocacen, itaque haec synovia non normalis dicenda; invenit fere eadem ac LASSAIGNE.

massae albidae non cohaerentes dejiciuntur, nunc plane in aqua insolubiles (1).

Liquor  $\alpha$  coctioni submissus liquidus fit, non pellucidus, paucae cellulae quae adspiciuntur non mutatae sunt; porro adsunt corpuscula nonnulla rotunda fortiter lucem frangentia. Hic liquor nunc facilis quam ante coctionem charta colatur, filtratus nondum clarus sese manifestat; ex quo magna quantitate aquae separatur massa copiosa, deinde fortiter cohaerens, agitando ad minimum volumen reducenda, qua proprietate physica itaque differt a supra memorata massa e liquore non cocto.

In omnibus hisce liquoribus acido acetico formatur praecipitatum membranosum, majori acidi quantitate non solutus. Hinc synoviae dilutae  $\alpha$  (liquor erat 2 unciarum) addidi guttulas decem acidi acetici. Praecipitatum copiosum, agitatum bacillo vitro voluminis siebat minimi et baxilli ope facile plane amoveri poterat. Liquor nunc clarus, a particulis suspensis fere liber, nova copia acidi acetici non mutabatur. Coquendo oritur minimum praecipitatum floccosum; acido nitrico in minimo et maximo, ferrocyanureto potassii, chlorido hydrargyri, infusione gallarum liquor turbidus siebat. Aderat

(1) Haec sic explico: mucinum justa quantitate alcali vel salium solutum liquidum est, addita aqua sales et alcali extrahuntur, itaque insolubile remanet mucinum; si contra major copia alcali vel salium adsit quam opus sit solutioni, aqua addita non dejicitur.

itaque albuminis minima quantitas. Ex indagatione memoratae solutionis aquosae coctae et colatae patet etiam adesse parvam albuminis copiam alkalibus soluti, simul cum materie ab acido acetico dejicienda. Ad ulteriorem hujus materiei indagationem itaque nec cocto liquore uti possumus, nec synovia simplici vel aqua commixta, neb praesentiam cellularum et albuminis, et ob reactionem alcalinam.

Massa albida acido acetico dejecta eodem acido concentrato digeritur, quo quodammodo tumescit; deinde aqua extrahitur, ut albumen fortasse simul dejectum amoveatur, microscopice strias vel plicas nunc ostendit, fibrarum speciem referentes, quim non observantur cellulae antea indicatae.

Potassa liquida (1 p. in 8 p. aquae) massa intumescit, golatinosa fit, subtiliter granosa (striae non amplius microscopio observantur), post nonnullas horas soluta est. Alcalina haec solutio acido nitrico non mutatur, acido acetico turbida fit, non clarescens majore hujus acidi copia (materies turbida post quasdam horas in flocculos congeritur), ferrocyanureto portassii non multum adaugetur praecipitatum, quum infusione gallarum alcoholica vel aquosa contra novum copiosum oriatur. Ex eadem alcalina solutione acido hydrochlorico flocculi minimi dejiciuntur, majori acidi copia non nisi post multas horas soluti, in qua acida solutione infusio gallarum copiosum profert praecipitatum floccosum. Alcohol ex alcalina solutione diluto abluti, aqua facile solvuntur, solutione alcalina ra-

tione reagente. Haec materies itaque cum potassa jungi videtur (v. pag. 57)

Acido nitrico massa alba post nonnullas horas quodammodo flavescit, qui color ammonia paululum augetur; microscopice plicas evanuisse patet, eum granosa facta sit massa. Non nisi post nonnullos dies omnis soluta est. Acido hydrochlorico concentrato contra post dimidiam horam massa solvit, post 24 horas leviter violaceus liquor est, quum charta acetatis plumbi solutione humectata superimposita non colore mutata sit.

Acido aceticо concentrato per quartam horae partem cocta massa omnis solvit, quia in solutione infusione gallarum epiosum oritur praeципitatum, ferrocyanureti potassium minus ammonia solubile Chlorido hydrargyri fere non turbatur, neque ammonia vel carbonate ammoniae.

Haec inquisitio me itaque docuit, in synovia adesse magnam quantitatem mucini cum minima albuminis, non itaque convenit cum prioribus memoratis indagationibus. Insuper adesse solitos sales afferre non opus est, quoram accuratam investigationem institueret non potui ob minorem synoviae copiam collectam.

Neoplasmata, quae sunt sub nomine *Colloid*, maxima pro parte ex mucino constituta esse insuper mihi videntur. Propria experimentalrum de his non instituerim, hanc opinionem ex nonnullis cum publico communicatis investigationibus de tumoribus cysticis ovariorum et hujus colloido demonstrare mihi liceat.

Jam HODGSKIN (1) memorat materiem obviam in sacculis cystoidorum ovarii (videatur horum relatio ad colloidum infra pag. 79) omnibus proprietatibus gaudere muci ex ovariis Nabothi.

Sequentes proprietates gelatinae colloidii ovarii nuperrime VINCZOW (2) communicavit: »die Gallert est im Wasser vollkommen unlöslich, wird durch Aether nicht verändert, und erhält durch Alcohol höchstens ein etwas trüberes Ansehen und eine grössere Dichtigkeit. In kaustischem Kalihydrat löst sie sich auf, indem sie von den Rändern her glasartig durchscheinend wird. Sättigt man die Lösung mit Essigsäure so entsteht kein Niederschlag auch nicht bei Ueberschuss der Essigsäure. In der essigsaurer Flüssigkeit bringt Kaliumeiseneyanur keinen Niederschlag her vor, dagegen entstehen bei Behandlung mit essigsaurer Blei leicht braunliche Flocken. In concentrirter Essigsäure quillt die Gallertmasse allmählich auf und löst sich bei langerer Digestion zum Theil auf, in der Lösung entsteht mit Kaliumeiseneyanur keine Veränderung.“

Has paucas proprietates cum mucini reactionibus convénire patet, si in animo habeamus jam memoratas conditio nes, quum non indicata est densitas solutionis potassae (V. pag. 58), nec reactio in acidum aceticum dilutum et concentratum ebullientem.

(1) In LEE, *Geschwülsten der Gebärmutter*, Berlin. 1848. p. 150.

(2) Das Eyerstockscolloid in *Verhandlungen der Gesellschaft für Geburtshilfe in Berlin*. 1848. III. p. 203.

Ex contentis cystoidi ovarii (*erweicht Colloid* VIRCHOW) SCHERER (1) et ope aquae et ope acidi acetici eandem quantitatem materiei dejicere potuit, quae hoc acido non solvebatur nisi ope coctionis; si materies aqua praecipitata esset, in liquore superstite acido acetico non novum oriebatur praecipitatum; contentis primo addita solutione salis cuiusdam concentrata, aqua non turbidas fiebat liquor, quidem acido acetico. E mille partibus aqua dejiciebantur partes 27,65, acido acetico 27,60 (2).

Quoad proprietates morphologicas collodi ex observatis VIRCHOW sequitur: massam gelatinosam formari in cystis telac fibrosac, cuius parietes interni cellulis epithelialibus vestiti sunt, continua formatione fibrosam telam premi et atrophicam fieri, ita ut deinde cystae epithelio tantum separatae sint. Deinceps massa in emollitionem transit, cellulae epitheliales in adipem, omnia chemicc mutantur; cystae liquore tenui implentur; in hydropem saccatum ovarii transiit Colloid. Multarum analysis differentiae hujus hydropis institutarum a REES (3) et SCHERER nunc facile explicantur a stadio emollitionis quo liquor examinatus est, quum paulatim albuminis quantitas augebit, mucini diminuet.

(1) *Untersuchungen zur Pathologie*, p. 127.

(2) Unicam hujus materiei institutam analysis elementarin non magni faciendam esse opinor, quum materiei admixtae erant multae cellulae et quum verisimiliter albumen adhaesit, cuius aderant 86 millesimas partes.

(3) LEE, l. c.

VIRCHOW (1) insuper colloidam hepatis examinavit; sequuntur praecipuae proprietates: massa gelatinosa in aqua per plures horas posita cohaerens manebat; enixe agitata se liquori admiscebatur, ita ut hie viscidus turbidus fieret  $\alpha$ , coctione non mutabatur, quum acido acetico in minimo et maximo oriebantur praecipitata copiosa; guttula acidi nitrici valde turbidus reddebat; majore quantitate hujus acidi fermentclarus siebat; liquore cocto colligebantur flocculi flavovirides. Liquor  $\alpha$  potassa liquida non mutatur, acetate plumbi copiosum dejicitur praecipitatum, caet. Massa ipsa insuper acido nitrico turbida et alba siebat, primo acido acetico intumescebat, deinde turbida reddebat, potassa liquida etiam turbida (V. pag. 58).

VIRCHOW opinatur materiem ex colloido analogam esse illi quam MULDER indicavit in carcinomate alveolari (2). Hujus materiei proprietates cum mucini comparans, differentias notabilis invenire non possum, quae non a materiebus admixtis repetenda sunt. Clari MULDER effatum: "differt a muco propterea quod illa acido acetico solvator, mucus vero ipse, excepto muco vesicac urinariae, hoc acido insolubilis sit" inititur observatione materiem acido acetico concentrato coctione solvi; quum vero ex meis experimentis cum mucino ex variis organis pateat, hoc etiam ita solvi, quumque gelatinæ carcinomatose reactio ad acidum

(1) *Archiv für Patholog.-Anatomie und Physiologie* 1847. Bd. 1 p. 415.

(2) In BROERS, *Observ. anat. pathol.* L. B. 1856. t. 3

acetum dilutum non memorata sit, discrimen allatum fortasse nunc minoris habendum videtur. Num in formanda epidermide prius adsit mucinum, quaestio est cui non satis certo respondere possim. In duabus analysis bus liquorum e vesicis pemphigi a SIMON (1) institutis, mihi videtur non satis animum attendisse ad praesentiam mucini. In priore analysi liquor coquebatur et coagulum separabatur, quo cum fortasse parva copia mucini dejecta fuit, liquor enim jam antea turbidus erat, plures continebat cellulas epitheliales et acidæ erat reactionis. Ex secunda analysi liquoris ex eadem femina post 5 annos, dejecti SIMON materies ope alcoholi, quas albumen cum cellulis vocavit (2). EICHMOLTZ (3) ex experimentis suis concludendum esse censet, mucinum, keratinum liquidum et pynum easdem esse materies. In cutem ope vesicantium epidermide orbatam quum aquam instillaverat, flocculos oriri observabat, qui majore aquae copia rursus solvebantur, in qua solutione aderat py-

(1) Medicinische Chemie, II. p. 579. Beiträge zur Chemie und Microscopie I. p. 234.

(2) In opere docti. L'HERITIER, Chimie pathologique, p. 580 video postquam haec jam typis parata sint, illum observasse liquorem ex phlyctenis continere des proportions plus ou moins grandes d'eau, d'albumine, de sels et de matières extractives, au nombre desquels j'ai constaté deux fois la présence du mucus, de la ptyaline et des traces de graisse. (1)

(3) Rust Magazin. I. c.

inum. Proprietates mucini et hujus pyini (quod insuper secundum E. in fere omnibus organismi animalis fluidis inventur) nimis inter se differunt quam ut jam ambo eadem corpora chemica dicenda sint. Memorém tantum pyinum ex solutionibus alcalinis parvam aquae copia dejici posse, et majore iterum solvi, quum el mucinum et minima copia alcalino solutum, non nisi majore quantitate aquae precipitatur: verbo, pyinum aqua solvi, mucinum in ea insolubile esse. In indagando liquore vescicis, formatis ustione entis cruris aqua servida, collectis 24 horas post ustionem, sequentia observabam. Sequenti die in liquore aderat coagulum tenue pellucidum fibrini quo filtratione separavi (de quo v. pag. 46). Liquor colatus clarus alcalinas aqua turbidus redditur, majore aquae copia non rursus pellucidus fit. Eodem modo acido acetico albidus fit, majore quantitate acidi quodammodo clarior. Materies insolutas, quae liquorem turbidum reddebant, ad ulterius examen nec filtratione nec mora colligere potui; magna albuminis quantitas quae aderat impedivit, quominus huic scopo liquore ipso uterer. Mihi itaque non satis constat liquorem e mucino turbidum fuisse.

Ex hisce itaque patet hucusque tantum accipiendam esse praesentiam mucini in membranis mucosis, in saccis synovialibus, in bursis mucosis, in colloido, in ovarii cystoidis. Cellulae epitheliales hoc mucinum semper contantur. Membranas mucosas, saccorum synovialium parietes, colloidi cystas his munitis esse constat, bursae

mucosae ita etiam vestitae esse verisimile mihi videtur. Rationem intimam itaque accipio inter mucinum et epithelium, atque thesin poni posse opinor, mucinum vel adesse vel adfuisse ubi cellulæ epitheliales formantur. Antequam hoc pro certo habere possimus, q. mucinum adhuc accuratius indicandum est sub epidermide et in saccis serosis unico epithelii strato vestitis.

Duae hypotheses hac de re statui possunt: altera, blastema e quo varia epithelia sub conditionibus variis formantur, catenus analogum esse, quod semper mucinum contineat; altera, muciaum productum esse cellularum epithelialium.

Quamquam SIMONIS effatum, omnia epithelia ex uno chemico corpore Keratino constituta esse, falsum esse patuit, ex anterioribus investigationibus MULDER, SCHERER, VAN LAER, VOELCHER, qui differentias cornu, epidermidis, pilorum, testudinis, caet. docuerunt, has telas variis sub conditionibus praesertim ex uno corpore chemico soluto formari posse, quis est qui neget? Ob sequentia itaque priorem hypothesis accipiendam esse censeo.

Si secretio in membranis mucosis morbo adacta est, cellulæ epitheliales tantum in primo evolutionis stadio observantur, mucini tamen quantitas relativa maxime adacta est, comparata copia quae adest, si lentius formentur cellulæ; quod demonstrandum investigatione comparata v. gr. muci in catarrho bronchorum secreti et sputorum his in normali corporis statu productorum; in priori saltem

invenimus magnam copiam mucini cum multis junioribus  
cellulis epithelialibus, quum sputa normalia maxima pro-  
parte e cellulis epithelialibus adultis constant cum paucis  
junioribus et minima quantitate mucini.

Cellulas mucosas quum juniores epitheliales voco, illas  
quodammodo a corpusculis puris distinguo. Recte cum doct.  
VIRCHOW (1) profert: » Wodurch sollte man nun aber junge  
Epithelialzellen von Eiterkörperchen unterscheiden? Grösse,  
Beschaffenheit der Kerne, des Inhalts — ein ganzes Heer va-  
ger Eigenschaften der verschiedensten Art wurden vergleichlich  
hervorgesucht, differentia quaerenda est huc usque in pro-  
cessu evolutionis. Conspicuae enim jam sunt juniores epi-  
theliales in infima epidermidis parte, ut et nonnullae jam  
a membrana solatae in mucosis tenui epithelio munitis;  
grandescunt tamen in genere, planam vel cylindricam for-  
mam acquirunt et sic invicem conjunctae remanent ad illa-  
rum solutionem usque a membranis, vel ut in serosis mem-  
branis, in quibus non ita magnae sunt, retrogradiuntur. Hu-  
jus incrementi processus tamen non vi cuidam metabolicae  
adscribendus, sed compositioni chemicae blastematis. Normali  
enim sub conditione blastema exsudatum praecipue e mu-  
cino constat; si contra circulatio et exinde exsudatio adacta  
est in membrana quadam epithelio munita, cum mucino al-  
bumen multo majore quantitate quam antea exsudatur.  
Hujus praesentia impedit, quominus cellulae epitheliales

(1) *Archiv für Path. Anat. und Phys.* Bd. I, h. 2, p. 250.

omnia sua evolutionis stadia absolvant. Quod petendum est  
e majori liquoris (seri) copia et ex hujus indole.  
Corpuscula puris tamen omni ulterioris incrementi in-  
doli carent, non nisi in retrogradationem prona sunt.  
Itaque, nisi omnium juniorum cellularum in organismō dis-  
tinctionem tollere velimus, corpuscula mucosa et puris non  
eadem habenda sunt.

Observata in processu emollitionis colloidi supra me-  
morato secundum primam hypothesin facile explicantur.  
In colloido non emolliuntur cystae ex massagelatina-  
tosa, quum demum stratum unum epithelii adsit; (1)  
et mucino praexistente plures formantur cellulæ epi-  
theliales, donec omne mucinum evanuerit, cellulæ tamen  
non collectae remanent, sed cito in adipem retrogradiuntur  
et simul vel tamquam residuum decompositionis chemicae vel  
nova exsudatione oritur serum fluidum (ex aqua, albumine,  
mat. extr., adipe, salibus caet.). Illinc, ut patet ex hujus  
analysisibus jam memoratis, interdum adhuc adsunt cellulæ  
epitheliales quum mucinum jam evanuit.

(1) VIRCHOW, *Eyerstockcolloid*, I. c. tab. I. fig. 8. duo micro-  
scopio obviroz obnix te obnixatio ruris is; istano onis  
te onoma miso, etiamm obnixio misbaap surcipere in fe-  
runturaz; certe miso etiamm etiamm etiamm etiamm etiamm  
Hoc est pteresemis cellulæ amorphi, libeqm sive sive

T A N T U M.

Gelehrtenkreis der ersten primitive

V.

Wissenschaften oder zweite Triumvirate ist, so die zweiten  
Gesellschaften als in späteren Jahren die relative Entwicklung

VI.

Gesellschaften, die zweiten Gesellschaften sind weniger

III.

und die zweiten Gesellschaften, wenn die beiden Methoden

II.

der zweiten Mission ist ein historisches Mission  
wiederholung.

so die zweite Mission ist eine historische Mission

III. III. III.

---

## THESES.

### I.

Das wahre Wissen ist ein historisches Wissen.

WUNDERLICH.

### II.

Una est medicina, una sit gens medicorum.

### III.

Secreta glandularum salivalium alcalinae sunt. reactionis.

### IV.

Salivae vis in amyllum non uni alterive glandularum vel mucosae oris secreto tribuenda est, sed hisce omnibus commixtis.

### V.

Carcinomatosa dyserasia primaria non admittenda.

## VI.

Die charakterische Unterschiede der pathologischen Neubildungen sind nicht an den sich entwickelnden Zellen aufzusuchen, sondern in Beziehung auf den Typus der Entwicklung und auf die Zeit der vollendeten Entwicklung des fertigen, bleibenden Gewebes.

*ausgeführtes von einem alten Schriftsteller seinesgleichen  
VIRCHOW.*

## VII.

*Cornea regeneratur.*

## VIII.

Ophthalmiae specifcae diagnosis ex ramificatione vasorum tunicae conjunctivae fieri nequit.

## IX.

Pterygium oritur e cicatrisatione partis tunicae conjunctivae.

## X.

Diagnosis syndesmitidis catarrhalis ex microscopica indagatione secretorum fallax.

## XI.

Methodus ectrotica in syphilide primaria ut adhibetur necesse est.

## XII.

Remedia interna plerumque usitata in curanda blennorrhoea urethrae topice reagent, ex externa itaque praecis internis adhibeantur, secundum ut bestiæ sunt. Tunc **XIII.**

Febris puerperalis morbus est contagiosus.

## XIV.

Perforatio vel cephalotripsia in genere gastro-hystero-tomiae preferenda.

## XV.

Obstipatione oboccise discessio ex lumine coagulatione aseretur  
notice coagulatione fieri potest.

## XVI.

Perfusione oītū e clypeatione belli tuncmodi continet  
succus.

## XVII.

Dissolutione amalgamatae carbonatis ex microscopio inspe-  
ctione secesserunt siccari.

## XVIII.

Magnorum effectus in sulphureo liquoris in appressu  
necessas erit.

1880. 1881. 1882. 1883. 1884. 1885.

1886. 1887. 1888. 1889. 1890. 1891.

1892. 1893. 1894. 1895. 1896. 1897.

1898. 1899. 1900. 1901. 1902. 1903.

1904. 1905. 1906. 1907. 1908. 1909.

1910. 1911. 1912. 1913. 1914. 1915.

1916. 1917. 1918. 1919. 1920. 1921.

1922. 1923. 1924. 1925. 1926. 1927.

1928. 1929. 1930. 1931. 1932. 1933.

1934. 1935. 1936. 1937. 1938. 1939.

1940. 1941. 1942. 1943. 1944. 1945.

1946. 1947. 1948. 1949. 1950. 1951.

1952. 1953. 1954. 1955. 1956. 1957.

1958. 1959. 1960. 1961. 1962. 1963.

1964. 1965. 1966. 1967. 1968. 1969.

1970. 1971. 1972. 1973. 1974. 1975.

1976. 1977. 1978. 1979. 1980. 1981.

1982. 1983. 1984. 1985. 1986. 1987.

1988. 1989. 1990. 1991. 1992. 1993.

1994. 1995. 1996. 1997. 1998. 1999.