

Der durch die Fällung mit Alkohol gebildete, weissflockige Niederschlag wird nach Absetzen und Abgiessen des Alkohols auf das Filter gebracht, nach Ablaufen des Alkohols nochmals in wenig kaltem Wasser, worin er leicht löslich ist, gelöst, und die Lösung noch einmal mit Alkohol gefällt und in gleicher Weise behandelt. Der Niederschlag ist behufs der Untersuchung auf Dextrin in Wasser zu lösen. Diese wässrige Lösung wird durch Tannin und auch mit basisch-essigsurem Bleioxyd stark gefällt, aber von der Kupferprobe-lösung nicht roth reducirt. Wird die wässrige Lösung mit Barythydrat versetzt, so entsteht eine weissliche Trübung von phosphorsaurem Baryt, Kalk und Magnesia. Wenn man diese Trübung abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach sauer macht und mit basisch-essigsurem Bleioxyd fällt, so entsteht ein weisser Niederschlag einer organischen Substanz und ist dieser Niederschlag im Ueberschuss von Essigsäure leicht löslich.

Aus den vorerwähnten chemischen Reactionen der wässrigen Lösung geht hervor, dass die organische Substanz, obgleich aus wässriger Lösung mit Alkohol wie Dextrin fällbar, dennoch kein Dextrin ist.

Von mehreren meiner Untersuchungsmethoden, wodurch ich auf verschiedenen Wegen stets zu denselben Resultaten gelangt bin, habe ich die vorstehend beschriebene als die zweckmässigste Methode gefunden und zwar aus Gründen, die ich bei der Untersuchung der ungekeimten Gerste angeben werde.

Ausser dem krystallisirenden Zucker habe ich übrigens noch einige andere organische Körper, unter denen auch eine organische Säure, in den gekeimten und ungekeimten Cerealien gefunden. Auf dieselben werde ich später zurückkommen, bei welcher Gelegenheit ich auch die Ursache des Vorkommens des krystallisirenden Zuckers in den gekeimten Cerealien angeben werde.

59. W. Kühne: Ueber Indol aus Eiweiss.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die interessante Abhandlung im vorigen Hefte dieser Berichte von M. Nencki¹⁾ über die Bildung von Indol bei der Pankreasverdauung veranlasst mich, einige Erfahrungen über die Beziehungen dieses wichtigen von Baeyer aus dem Indigblau erhaltenen Körpers zu den Eiweissstoffen an dieser Stelle mitzuthemen.

Cl. Bernard²⁾ bemerkte zuerst die schön rothe Färbung, welche der Zersetzung überlassener Pankreassaft mit salpetrige Säure enthal-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1593.

²⁾ Supl. aux. Compt. rend. T. 1, 1856.

tender Salpetersäure annimmt, und ich beobachtete die gleiche Reaction wieder zur Zeit, als Baeyer¹⁾ sie als charakteristisch für das Indol erkannte. Es gelang mir auch durch Destillation von zersetztem Pankreassekrete oder von Verdauungsmischungen des Infuses der Drüse mit Eiweissstoffen, sowie durch Extraction mit Aether aus den nach Indol riechenden Massen die bekannte milchige, mit undeutlichen Krystallplättchen erfüllte Wasserlösung des Indols zu erhalten. Diese Lösungen gaben dagegen nicht die von Tiedemann und Smelin²⁾ entdeckte Färbung mit Chlor- (oder Bromwasser), welche sofort nach der Zersetzung des Albumins durch die Pankreasfermente bemerklich wird, während sie einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn erst kirschroth, endlich dunkel braunroth färbten. An der Verdauungslösung beobachtete ich oft, dass Erwärmen auch mit Schwefelsäure, Salzsäure, selbst Essigsäure die rothe Färbung hervorrief. Wie sich später zeigte, rührt dies von einem zuweilen nicht unbeträchtlichen Gehalte an Nitriten her, da die Lösungen dann auch mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumstärke intensiv bläuten. Endlich bemerkte ich, dass die Färbung beim Erwärmen mit Kaliumnitrit und HCl stets am intensivsten und mehr zum Purpur neigend ausfiel, während reine salpetrige Säure nur eine gelbe Färbung hervorbrachte, die durch Salpetersäure, Schwefelsäure, selbst Essigsäure sofort in Roth, durch HCl in dunkles Violett umschlug. Letztere Reaction gab auch die, wie angegeben, isolirte Substanz und bei intensiveren Färbungen entstanden entsprechend farbige Niederschläge.

Sollten nun alle diese Reactionen auch für die Anwesenheit des Indols sprechen, das man auf diesem Wege kaum in hinreichenden Mengen rein für die Analyse zu gewinnen hoffen kann, so würden dieselben doch keineswegs die Entstehung des Indols aus dem Eiweiss beweisen, denn es finden sich noch zwei andere Quellen, denen der Körper entstammen könnte. Diese sind die Pankreasfermente selbst, woran die Lösungen reich sind und welche von den Eiweissstoffen sehr wesentlich abweichen und ferner niedere Organismen, meist Bacterien, welche niemals fehlen, wo die Indolreactionen eintreffen. Aus den ungeformten Fermenten könnte das Indol entstehen, weil sie nachweislich durch die organisirten verändert werden, und aus den Leibern der Organismen (Bacterien), weil deren Masse oft gross genug ist, um ihnen die winzige Produktion an Indol wohl zutrauen zu dürfen. Aber auch da, wo die sichtbaren Organismen nur in Spuren angetroffen werden, verdienen sie Berücksichtigung, weil sie nur den jeweils lebendigen Bestand entstehender und wieder schwindender Generationen vorzustellen brauchen. Ein Produkt der Pankreasver-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Supl. 7, S. 59.

²⁾ Die Verdauung etc. Heidelberg 1831. S. 31 u. 32.

daung ist das Indol sicher nicht, denn es ist mir mittelst vieler Methoden gelungen, die Eiweissstoffe der Wirkung sämmtlicher Pankreasfermente, und zwar nur dieser unter absoluter Fernhaltung aller organisirten Fermente, bei den für die Zersetzung günstigsten Verhältnissen wochenlang zu unterwerfen, ohne dass sich Spuren von Indol gebildet hätten. Da man die Eiweisszersetzung durch organisirte Fermente als Fäulniss bezeichnet, so fällt die Indolbildung bei der Pankreasverdauung in die Klasse der Fäulnisserscheinungen und als solche ist sie bereits von Bopp¹⁾ angedeutet, der unter den Produkten der Caseinfäulniss einen Körper fand, welcher nach unseren jetzigen Erfahrungen unzweifelhaft identisch war mit der hier von Nencki erörterten Substanz.

Da Bopp²⁾ schon hemerkte, dass beim Schmelzen von Albuminstoffen mit Aetzkali ein wie Faeces riechender, in seinem ganzen Verhalten mit dem bei der Caseinfäulniss erhaltenen übereinstimmender Körper aufträte, eine Beobachtung, welche Hinterberger³⁾ bei gleicher Behandlung der Harnsubstanzen bestätigte, so schien es mir, trotz aller Vorsicht in der Deutung der Indolbildung bei den Pankreasversuchen, doch sehr wahrscheinlich, dass das Indol ein Spaltungsprodukt des Albumins sei. Aus allen Eiweisskörpern kann man nun wirklich in beträchtlicher Menge ein Destillationsprodukt mit allen für das Indol erwähnten Reactionen erhalten. Statt das trockene Albumin (mit Alkohol und Aether gewaschenes, coagulirtes Albumin des Blutserums¹⁾, Fibrin, auch käufliches Albumin), wie Bopp vorschrieb, mit gleichen Theilen Aetzkali zu schmelzen, habe ich mindestens das achtfache Gewicht des letzteren genommen und das Ganze stark befeuchtet in eisernen Schalen, denen eine abgesprengte Glasretorte als Helm aufgegypt wurde, äusserst langsam bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man vermeidet so das heftige Schäumen und Uebersteigen der Masse und kann überdies ein nur nach Indol riechendes Destillat auffangen, nachdem schon manche andere vorangegangen sind, was dann geschieht, wenn der Retorteninhalt gelb geworden und in feinblasigem Schäumen begriffen ist. Nach dem Erkalten wird derselbe mit viel Wasser versetzt, von neuem destillirt und, um die letzten Antheile des Indols zu erhalten, endlich mit Wasser und Aether ausgeschüttelt. Je 25 Grm. Fibrin z. B. so behandelt, gaben, überall in den Röhren haftend, reichliche Mengen jener an Benzoesäure erinnernden Krystalle ausser der milchig trüben, stark alkalischen, wässrigen Lösung. Der Schmelzpunkt der Krystalle war indess so hoch, dass ich vorläufig noch an ihrer Identität mit dem

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 69, S. 31.

²⁾ Desgl. S. 21.

³⁾ Desgl. 71, S. 78.

nach Baeyer bei 52° schmelzenden Indol zweifeln muss, obwohl Beimengungen immerhin die Ursache davon sein können. Die so erhaltene, farblose Substanz, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, gab jedoch alle, für das Indol charakteristische Reactionen. Sie zerfloss mit Spuren von Aetherdämpfen, war leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser und verflüchtigte sich mit Wasserdämpfen; mit Alkohol und salpetriger Säure gab sie tief rothe Lösungen, welche beim Verdunsten prachtvolle, rothe, nadelförmige Krystalle hinterliessen. Das Verhalten zu salpetriger Säure in Gegenwart anderer Säuren war wie das des bei der Fäulniss erhaltenen Körpers, und die sich allmählig absetzenden, rothen Niederschläge lösten sich leicht in Alkohol, ebenso in conc. Schwefelsäure, in letzterer mit gesättigter Mennigfarbe¹⁾. Ein Versuch aus dem nach Baeyer durch verdünnte rauchende Salpetersäure erhaltenen Körper mit Alkalien beim Erwärmen wieder Indolgeruch und Kaliumnitrit zu erhalten, gelang übrigens nicht. Erhitzen mit HCl zersetzte offenbar, ganz wie Baeyer es vom Indol bemerkte, das Destillationsprodukt: die Lösung wurde eigenthümlich hellbraun. Vielleicht gelangt man mittelst derselben zur empfindlichsten Reaction auf Indol, da sich diese Lösungen mit Spuren reiner salpetriger Säure tief violett färben.

Nach dem Mitgetheilten wird ein dem Indol jedenfalls sehr nahe stehender Körper, wenn nicht die Muttersubstanz des Indigblaus selbst, bei der Eiweissfäulniss und aus dem Eiweiss durch schmelzendes Aetzkali gebildet. Dabei entstehen, wie bekannt, zugleich Leucin und Tyrosin, dieselben Körper, welche ohne Indol bei der Pankreasverdauung dann aber in Begleitung eines Nebenproduktes, das mit Cl und Br dunkelviolett wird, auftreten.

Zersetzt man Eiweiss mit siedenden Säuren, so treten Leucin und Tyrosin auf, wieder in Begleitung farbiger, violetter bis dunkelblauer Körper. Alle drei Zersetzungsweisen führen endlich immer zur vorgängigen Bildung von Peptonen. Ich habe mich überzeugt, dass bei längerem Sieden von Eiweiss mit überschüssigem Aetzkali neben sog. Proteintrioxyd (Mulder) stets Peptone erhalten werden, welche von den mit Magen-, Pankreas- und Darmsaft bei 40° C. und von den mit siedenden, mässig verdünnten Säuren erhaltenen nicht zu unterscheiden sind.

Dass Radziejewsky²⁾ Indolreactionen mit dem Inhalte des Dünndarms, sowie mit den Destillaten oder Aetherextrakten der Faeces erhielt, kann trotz des Unvermögens des Pankreassaftes (und des Darmsaftes) Indol zu bilden nicht auffallen, weil beim Menschen und dem Fleischfresser in der Regel der ganze Darm mit grossen Mengen

¹⁾ Vergl. Nencki a. a. O. S. 1597.

²⁾ Archiv v. du Bois Reymond u. Reichert 1870, S. 43.

niederer Organismen gefüllt ist, noch weniger weil, wie Hr. Tiegel¹⁾ im hiesigen Laboratorium fand, das Pankreas bei gesunden Hunden eine Hauptstation für die vermuthlich von ausserhalb bezogenen Bacterien ist.

Heidelberg, Physiologisches Institut, 10. Febr. 1875.

60. A. Bauer: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei.
(Eingegangen am 12. Februar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

R. Hasenclever hat kürzlich einige Erfahrungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehr oder weniger reines Blei publicirt, welche mich veranlassten, diesem Gegenstande eine nähere Untersuchung zu widmen, mit welcher sich Hr. Peter v. Mertens beschäftigte und deren Resultate, die sich vorläufig nur auf Säure von 66° Bé. beziehen, ich in folgendem mittheile.

Zum Behufe dieser Untersuchung wurde eine Reihe von Bleilegirungen durch Zusammenschmelzen von reinem Blei mit den betreffenden Metallen dargestellt, die Zusammensetzung der Legirungen durch die Analyse festgestellt, dieselben dann in Platten von gleicher Dicke ausgewalzt, in einem geeigneten Apparate mit Schwefelsäure von 66° Bé. übergossen, erhitzt und die Temperatur beobachtet, bei welcher die Einwirkung stattfindet.

Der Apparat bestand in einem Kolben, welcher einige Centimeter über dem Boden eines Luftbades festgehalten wurde, dessen Seitenwände durch einen Glaszylinder gebildet waren. Die Erhitzung des Kolbens geschah somit durch die auf den Boden des Luftbades wirkende Gasflamme ganz gleichförmig; die Temperatur wurde durch ein in die im Kolben befindliche Schwefelsäure tauchendes Thermometer bestimmt.

Bei jedem der Versuche wurde ein gleich grosses Gewicht der betreffenden Legirung und eine gleich grosse Menge Schwefelsäure angewendet.

Die Beobachtung zeigte, dass die Einwirkung auf verschiedene Bleilegirungen in verschiedener Weise erfolgt. Auf einige derselben findet dieselbe langsam und stetig unter Entwicklung von Wasserstoff und schwefliger Säure statt, auf andere jedoch plötzlich und stürmisch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasserstoff nebst Schwefelabscheidung, wie dies auch von Hasenclever für reines Blei beobachtet wurde.

Auf die Art der Einwirkung sowohl, wie auf die Temperatur, bei welcher sie stattfindet, ist nach den vorliegenden Untersuchungen

¹⁾ Virchow's Archiv 60, S. 453.