

wurde der Würfel in Combination mit dem Dyakisdodekaëder beobachtet. Sicher ist damit die Zahl der Combinationsformen nicht erschöpft.

Eine Analyse der möglichst von fremden Beimengungen befreiten Krystalle ergab, dass dieselben 46.27 pCt. resp. 46.34 pCt. Eisen und 53.54 pCt. resp. 53.31 pCt. Schwefel enthielten. Die Formel  $\text{FeS}_2$  verlangt 46.64 pCt. Eisen und 53.36 pCt. Schwefel.

Breslau, im December 1889.

Laboratorium der Könighchen Oberrealschule.

### 5. Erich Harnack: Ueber den Schwefelgehalt des aschefreien Albumins.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner im 16. Hefte der Berichte von 1889 enthaltenen Mittheilung habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des »aschefreien« Albumins beschrieben: auf eine allseitige analytische Untersuchung desselben habe ich vorläufig verzichtet, da ich schon früher Analysen des reinen Kupferalbuminates ausgeführt habe <sup>1)</sup>. Dieselben waren jedoch nach einer Richtung hin noch unzulänglich, nämlich in Hinsicht der Schwefelbestimmungen. Gegen diese erhoben Loew <sup>2)</sup> und später auch Bunge <sup>3)</sup> den Einwand, dass die dazu verwendeten Mengen meiner Eiweissverbindung zu geringe waren und ich daher auf zuverlässige Resultate in dieser Hinsicht nicht rechnen durfte. Die Berechtigung dieses Einwandes muss ich durchaus anerkennen, zumal ich niedrigere Zahlen erhalten hatte, als sie früher von Lieberkühn gewonnen waren und später auch von Loew gefunden wurden. Ich habe mich daher bemüht, möglichst sorgfältige Schwefelbestimmungen mit genügend grossen Quantitäten meines aschefreien Albumins auszuführen. Dazu hatte ich um so mehr Veranlassung, als die Mengen, welche Loew bei seinen Analysen benutzt hat, immer noch etwas kleine sind, ausserdem aber unterdessen durch die eingehenden Versuche von Bunge und Zinoffsky <sup>4)</sup> festgestellt worden ist, dass zu

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. V, S. 198 ff.

<sup>2)</sup> Loew, Pflüger's Archiv, Bd. 31, S. 393 ff.

<sup>3)</sup> Bunge, Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Chemie. Leipzig. 1887. S. 57.

<sup>4)</sup> Zinoffsky, über die Grösse des Hämoglobinmoleküls. Diss. Dorpat. 1885. — Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, S. 16.

Schwefelbestimmungen für Eiweisskörper nur die alte Methode der Schmelzung mit Aetzkali und Salpeter unter Beobachtung der erforderlichen Cautelen geeignet ist, eventuell mit der von Hammarsten <sup>1)</sup> angegebenen Modification (vorhergehendes Zerstören mit concentrirter Salpetersäure).

Letzteres war für meine Zwecke entbehrlich; ich ging daher so zu Werke, dass ich das fein gepulverte Eiweiss im Silbertiegel mit Aetzkali (1 : 3) und einigen Tropfen Wasser verrührte, dann die Masse mit Salpeter (7) vermischte und langsam erhitzte. Man kann dabei jede stürmische Reaction vermeiden und braucht den Tiegel nicht einmal zu bedecken; die Masse bläht sich aber stark auf, so dass man einen sehr geräumigen Tiegel wählen oder immer dazwischen wieder erkalten lassen muss. Im Uebrigen habe ich alle erforderlichen Cautelen benutzt, die Lösung des restirenden Salzgemisches 5—6mal mit Salzsäure abgedampft, in der Siedhitze mit abgewogener Menge von Chlorbaryum gefällt, vollständiges Absitzen abgewartet u. s. w. Jede Bestimmung nimmt daher ziemlich viel Zeit in Anspruch. Uebrigens hat sich mir das mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschene Filtrirpapier No. 590 von Schleicher und Schüll vorzüglich bewährt: es hält richtig behandeltes Baryumsulfat ganz zuverlässig zurück und gestattet zugleich ein rasches Filtriren. Selbstverständlich waren die Reagentien auf ihre Reinheit geprüft worden. Es empfiehlt sich durchaus, das aus Kalium hergestellte Aetzkali zu wählen: ein früher bezogenes, gut aussehendes Natronhydrat (alcohole depuratum) erwies sich als stark schwefelhaltig. Von meiner Substanz nahm ich jedesmal soviel, dass das Gewicht des erzielten Baryumsulfates durchschnittlich mindestens 0.3 g betrug. Auf diese Weise wurden nun folgende Resultate gewonnen:

- I. 2.1054 g Albumin lieferten 0.3070 g Baryumsulfat = 0.0420 g Schwefel  
= 1.99 pCt. Schwefel.
- II. 2.1973 g Albumin lieferten 0.2972 g Baryumsulfat = 0.0402 g Schwefel  
= 1.83 pCt. Schwefel.
- III. 5.3011 g Albumin lieferten 0.7281 g Baryumsulfat = 0.1001 g Schwefel  
= 1.91 pCt. Schwefel.
- IV. 2.2986 g Albumin lieferten 0.3437 g Baryumsulfat = 0.0472 g Schwefel  
= 2.05 pCt. Schwefel.
- V. 1.8010 g Albumin lieferten 0.2350 g Baryumsulfat = 0.0323 g Schwefel  
= 1.79 pCt. Schwefel.

Bei Angabe der Substanzmenge ist der winzige Aschegehalt, der sich in meinem Albuminpräparat noch vorfindet (ca. 1 mg auf 1.0 g Substanz), in Abrechnung gebracht, obschon dies auf das Resultat gar keinen Einfluss hat.

<sup>1)</sup> Hammarsten, ebendasselbst, Bd. VII, S. 257.

Recapitulation	Schwefel
I.	1.99 pCt.
II.	1.83 »
III.	1.91 »
IV.	2.05 »
V.	1.79 »
	<hr/>
	1.91 pCt. im Mittel.

Aus diesem Resultate ergibt sich, dass ich bei meinen früheren Analysen zu niedrige Werthe bekommen habe; es bestätigt sich vielmehr die von Lieberkühn und später auch von Loew gewonnene Zahl, nach welcher das Eieralbumin zu den schwefelreichsten Albuminaten gehört. Unter Berücksichtigung des von mir und in ähnlicher Weise auch von Loew berechneten denkbar kleinsten Moleculargewichtes für das Albumin von etwa 4700 bis 4800 berechnen sich für ein Molekül Albumin drei Atome Schwefel und nicht zwei, wie ich früher berechnet hatte. In der kupferärmsten Verbindung des Albumins mit dem bezüglichen Metalle (mit 1.35 pCt. Kupfer) müssen demnach auf ein Atom Kupfer drei Atome Schwefel kommen.

Die Resultate der Schwefelbestimmungen sind aber noch nach einer anderen Richtung hin bemerkenswerth, nämlich um den Beweis zu unterstützen, dass mein aschefreies Albumin wirklich Albumin ist. Man könnte nämlich vermuthen, dass bei meinem Herstellungsverfahren das Eiweiss durch die lange dauernde Einwirkung des Alkalis, ob schon dieselbe nur in der Kälte vor sich ging, eine Umwandlung erfahren habe. Dann aber würde das gebildete Product höchst wahrscheinlich schwefelärmer sein, und es müsste sich Schwefel als Natron-sulfhydrat abgespalten haben, wie man das in der That bei Einwirkung von Alkalien auf Eiweisskörper beobachten kann. Natürlich kommt es auf Temperatur u. s. w. dabei an. In unserem Falle ist aber eine Abspaltung von Schwefel nicht möglich, weil das Präparat den unveränderten hohen Schwefelgehalt des Albumins in der That besitzt. Uebrigens habe ich ja in meiner ersten Mittheilung bereits hervorgehoben, dass mein Präparat, mit Salzen in Verbindung gebracht, wieder die Eigenschaften des ursprünglichen salzhaltigen Albumins gewinnt (Gerinnbarkeit durch die Siedhitze, Fällbarkeit durch Alkohol etc.). Dadurch ist doch eigentlich schon der Beweis geliefert, dass eine chemische Umwandlung nicht stattgefunden hat. Höchstens könnte man noch zweifeln, ob es sich nicht um ein Gemenge verschiedener Eiweisskörper handelt. Nach dem Resultate meiner Schwefelbestimmungen ist das nicht oder doch nur insofern wahrscheinlich, als überhaupt das, was wir Albumin nennen, möglicher Weise noch ein Gemenge ist. Die Frage wird sich am besten durch Herstellung krytallisirter Verbindungen des Albumins entscheiden lassen, und solche

zu gewinnen wird voraussichtlich keine Schwierigkeiten machen. Ob es freilich gelingen wird, das Albumin selbst zur Krystallisation zu bringen, lässt sich gegenwärtig noch nicht voraussagen.

Die sichere Aufstellung einer empirischen Formel für das Albumin ist zur Zeit noch nicht möglich. Loew ist der Ansicht, dass die von Lieberkühn aufgestellte Formel ( $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ ) zu verdreifachen sei; noch besser stimmt vielleicht die Formel:



mit den bisher erhaltenen Zahlen überein, die ein Moleculargewicht von 4730 ergeben würde. Aus dieser Formel würde sich ein Schwefelgehalt von 2.03 pCt. berechnen (gefunden im Mittel 1.91 pCt.). Die gesammten Procentwerthe sind nach dieser Formel die folgenden:

C	53.27 pCt.
H	6.97 »
N	15.40 »
O	22.33 »
S	2.03 »

in Summa 100.00

Es spricht so Manches dafür, dass das obige Moleculargewicht annähernd das richtige sei, aber sicheren Aufschluss über diese Fragen werden wir erst durch das eingehende Studium der Zersetzungsproducte des chemisch reinen Albumins gewinnen können.

Zwei Atome Schwefel müssen bekanntlich wenigstens in je einem Moleküle Eiweiss angenommen werden, weil der Schwefel des Eiweisses sich in verschiedener Bindung befindet, indem ein Theil sich beim Erhitzen mit Alkalien als Sulfid, der andere als Sulfat abspaltet. In hohem Grade bemerkenswerth ist aber die bedeutende Differenz in dem relativen Schwefelgehalte der verschiedenen Eiweisskörper. Nach den bisher vorliegenden Analysen kommt im

Eialbumin: ein Schwefelatom auf ca. 70 Kohlenstoffatome,

Globulin (aus Kürbissamen): ein Schwefelatom auf circa 146 Kohlenstoffatome,

Hämoglobin: ein Schwefelatom auf ca. 356 Kohlenstoffatome.

Sollte es ein Zufall sein, dass diese Zahlen sich fast genau wie 1 : 2 : 5 verhalten? Das alles sind noch Räthsel, deren Auflösung vielleicht in weiter Ferne liegt. Die Hoffnung auf ihre endliche Lösung brauchen wir nicht aufzugeben: langsam zwar, aber doch stetig schreitet die Wissenschaft auch in der Ergründung der Eiweisssubstanzen fort.

Halle, im December 1889.