

25. Erich Harnack: Weitere Studien über das aschefreie Eieralbumin.

(Eingegangen am 20. Januar, mitgetheilt von Herrn A. Pinner.)

Die Arbeiten von Werigo¹⁾ und von Stohmann und Langbein²⁾ über das nach meiner Methode hergestellte aschefreie Eieralbumin sind mir theils als Bestätigung, theils als Fortführung meiner Untersuchungen³⁾ überaus dankenswerth gewesen. Vieles von dem, was namentlich der erstere der beiden genannten Autoren angiebt, habe ich unterdessen selbst zu beobachten Gelegenheit gehabt. Indess will ich hier auf das Detail der bezüglichen Beobachtungen nicht näher eingehen, sondern nur in Kürze die Ergebnisse meiner weiteren Studien referiren. Zu einer ausführlichen Mittheilung findet sich wohl später einmal an einem andern Orte Gelegenheit.

Vor Allem darf ich hier mit Genugthuung constatiren, dass die beiden oben genannten Autoren unabhängig von einander meine thatsächlichen Ergebnisse voll und ganz bestätigt haben. Wenn Stohmann, der von verschiedenen Eiweisskörpern zum Zweck seiner ernährungsphysiologischen Versuche die genauesten Aschenanalysen ausgeführt und mehrfach einen Aschegehalt von ca. 1 pro mille genau bestimmt hat, in Bezug auf das von Grübler nach meiner Methode hergestellte Präparat angiebt, dass es völlig aschefrei gewesen, so kann mir eine derartige Bestätigung, die von solcher Seite kommt, nur in hohem Grade erfreulich sein. Da das rohe entfettete Eieralbumin nach Stohmann's Analyse über 6 pCt. Asche enthielt, so ist der Unterschied augenfällig genug.

Desgleichen ist Stohmann bei den Bestimmungen des Schwefels im aschefreien Albumin genau zu dem gleichen Resultate wie ich gelangt. Stohmann hat überhaupt, was sehr dankenswerth ist, die ganze Verbindung analysirt und die folgende Zusammensetzung gefunden:

C	50.69 pCt.	N	14.51 pCt.
H	6.68 „	S	1.89 „
O	23.67 „	Cl	2.56 „

Lassen wir zunächst den Chlorgehalt unberücksichtigt, so ergeben sich für die übrigen Bestandtheile die folgenden Werthe:

C	52.02 pCt.	N	14.89 pCt.
H	6.86 „	S	1.94 „
O	24.29 „		—

¹⁾ Werigo, Pflüger's Archiv, 48, 127.

²⁾ Stohmann und Langbein, Journ. f. prakt. Chemie. N. F. Bd. 44, 1891, pag. 336.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3046 und XXIII, 40, 3745.

Das entspricht ziemlich genau der procentischen Zusammensetzung des Albumins; jedenfalls sind die Abweichungen von den bisher für das letztere erhaltenen Durchschnittswerthen nur geringe: die Zahl für Sauerstoff ist etwas hoch, die für Kohlenstoff etwas niedrig, doch ist auf solche Differenzen nicht allzu viel zu geben.

Desgleichen ist Werigo fast genau zu der von mir berechneten Moleculargewichtszahl gelangt. Die Frage nach der nothwendigen Verdoppelung oder Vervielfältigung derselben mag zunächst offen bleiben.

Die Thatsachen stehen demnach vollkommen fest, wir haben einen Eiweisskörper mit folgenden frappanten Eigenschaften, die in dieser Combination meines Wissens noch nie an einem Eiweisskörper beobachtet wurden: nahezu die procentische Zusammensetzung des Albumins, namentlich der unverändert hohe Schwefelgehalt des letzteren, aus wässriger Lösung durch Alkohol, Aether, Gerbsäure etc. nicht fällbar, und doch jedenfalls ein genuiner Eiweisskörper, beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassend!

Ob wir ihn nun »Albumin« nennen dürfen oder wie wir sonst ihn zu nennen haben, das ist die weitere Frage.

Werigo wie Stohmann haben, wie oben bemerkt, in dem nach meinen Angaben hergestellten Präparate ein gewisses Quantum Salzsäure in Verbindung mit dem Eiweiss gefunden. Nach Stohmann's Analysen betrug die Menge desselben sogar ca. $2\frac{1}{2}$ pCt. Hieraus wird der Schluss gezogen, das nach meiner Methode gewonnene Präparat sei ein »Acidalbumin«. Werigo dagegen spricht die Vermuthung aus, es handle sich um eine mit Salzsäure nach Art des Acidalbumins verbundene Alkalialbuminat-artige Eiweisssubstanz, und zwar sei das ursprüngliche Eieralbumin bereits durch das verwendete Metallsalz (Kupfersalz) in dieser Weise verwandelt worden.

Die Berechtigung dieser Schlussfolgerungen vermag ich vorläufig nicht anzuerkennen. Allerdings ist die Thatsache richtig, dass beim Ausfällen der Alkalilösung meines Eiweisses¹⁾ mit Salzsäure eine Verbindung des aschefreien Albumins mit Salzsäure ausgefällt wird, die selbst durch wochenlanges Auswaschen mit Wasser nicht vollständig zerlegt wird. Ich habe zwar selbst²⁾ auf die Möglichkeit einer lockeren Verbindung des Albumins mit Salzsäure hingewiesen, indess a priori nicht geglaubt, dass das aschefreie Albumin ein gewisses Quantum Salzsäure so fest binden werde, dass die Verbindung sich nicht durch Auswaschen mit Wasser zerlegen liesse, zumal ja die Löslichkeit meines frisch gefällten Albumins in Wasser stieg, je mehr die Salzsäure auf den Filter weggewaschen wurde. Ich

1) Es sei der Kürze wegen diese Bezeichnung gestattet.

2) Diese Berichte XXIII, 3750.

habe an meinen Präparaten grossentheils wochenlang gewaschen, bis das Waschwasser keine Spur einer Chlorreaction mehr zeigte. Mit den frappanten Eigenschaften meines Präparates, der Aschefreiheit und der Unfällbarkeit durch Alkohol, Aether etc. vorzugsweise beschäftigt, habe ich (wie ich bereitwillig einräume) auf die Möglichkeit einer derartig festen Verbindung des aschefreien Albumins mit Salzsäure zu wenig Rücksicht genommen, was immerhin begreiflich ist, zumal mir bekannt war, dass die Salzsäureverbindungen der Amidosäuren (z. B. des Glycocoll's) zum Theil durch Wasser zerlegt werden, und zumal meine Ergebnisse mit den von Aronstein-Schmidt¹⁾ bei der Dialyse des rohen Eialbumins gemachten Beobachtungen so vollständig übereinstimmten. Unmöglich konnte aber bei der Dialyse des Eiereiweisses ein Acidalbumin, eher schon ein Alkalialbuminat entstanden sein, wie man es ja auch in der That angenommen hat. Auch auf die Idee, dass bei meiner Darstellung des aschefreien Albumins sich »Acidalbumin« bilde, konnte ich unmöglich kommen. Das hätte den Vorstellungen, die wir bisher über die Bedingungen der Bildung von Acidalbumin gewonnen haben, nicht recht entsprochen. Zwar scheint die Leichtigkeit, mit welcher verschiedene Eiweisskörper sich in Acidalbumine überführen lassen, eine verschieden hochgradige zu sein, aber im Allgemeinen wissen wir doch, dass sich Acidalbumin bildet, wenn entweder in der Wärme oder bei Anwesenheit eines Fermentes Säuren auf das Eiweiss einwirken. Jedenfalls braucht doch die Fällung des Eiweisses durch eine Säure noch nicht eine Umwandlung in Acidalbumin einzuschliessen.

In meinem Falle wurde die von Globulinen befreite und mit Sodalösung vermischte Albuminlösung durch Kupfersulfatlösung gefällt, der abfiltrirte Niederschlag wiederholt in wenig Alkali gelöst und sofort durch Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure wieder gefällt, endlich der Niederschlag mit starker Kalilauge versetzt, die so entstandene Lösung nach 24 Stunden mit überschüssiger Salzsäure gefällt und der Niederschlag dann ausgewaschen. Wie ich²⁾ von Anfang an betont habe, war a priori bei meiner Darstellungsmethode viel eher der Uebergang des Albumins in Alkalialbuminat denkbar, da das Eiweiss 24 Stunden mit starker Kalilauge (allerdings in der Kälte) in Berührung blieb. Freilich zeigte mein Albumin durchaus nicht die Eigenschaften des Alkalialbuminates, und diese Annahme musste mir erst recht als unmöglich erscheinen, sobald sich der

¹⁾ Die Zuverlässigkeit einzelner von Aronstein gemachter Angaben ist mir allerdings nach privaten Mittheilungen, die ich Prof. Alex. Schmidt verdanke, nachträglich zweifelhaft geworden, da Schmidt selbst durch unrichtige Anbgaen von A. getäuscht worden ist.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3046.

Schwefel-Gehalt meines Präparates als der des Albumins (ca. 1.9 pCt.) ergab. Eben deshalb habe ich so genaue Schwefel-Bestimmungen auszuführen mich bemüht; denn aus ganz geringen Abweichungen der sonstigen procentischen Zusammensetzung, wie sie die Eiweissanalysen ergeben, lässt sich so gut wie nichts schliessen. Alkalialbuminate und Acidalbumin sind meines Wissens etwas Kohlenstoff-reicher als Eialbumin. Ich war bisher der Ansicht, dass das Albumin bei Ueberführung in Alkalialbuminat stets Schwefel-ärmer wird, also wesentliche Aenderungen des Moleküles erleidet, und ähnlich auch bei Ueberführung in Acidalbumin. Ein Alkalialbuminat mit 1.9 pCt. Schwefel ist mir bisher nicht bekannt geworden, gewöhnlich enthalten Alkalialbuminate noch unter 1 pCt., und das als Syntonin bezeichnete Acidalbumin enthält nach Stohmann's Analysen¹⁾ auch nur ca. 1 pCt. Schwefel.

Wer also mein Eiweiss eine Art von Acidalbumin oder Alkalialbuminat nennt, der muss beweisen, dass es die Haupteigenschaften des Acidalbumins etc. besitzt, oder wir müssen die mit den Worten »Acidalbumin« und »Alkalialbuminat« bisher verbundenen Begriffe total ändern, resp. eine durchaus neue Categorie von Eiweisskörpern aufstellen. Mein aschefreies Eiweiss besitzt, wenn auch etwas Salzsäure enthaltend, die charakteristischen Eigenschaften des Acidalbumins durchaus nicht, wie die nachstehende vergleichende Zusammenstellung erweist. Wer hat vor allem bisher ein durch Alkohol, Aether etc. nicht fällbares Acidalbumin hergestellt??

	Acidalbumin.	aschefreies Albumin.
In Wasser	nicht löslich	löslich
In verdünnter Salzsäure	löslich	nicht löslich
Aus der Lösung durch Alkohol, Aether etc.	fällbar	nicht fällbar
Aus der Lösung durch überschüssige Salzsäure	nicht gefällt	gefällt
Aus der Lösung durch Neutralsalze . .	theilw. gef.	gefällt.

Die Uebereinstimmung besteht nur darin, dass beide in Alkalien löslich sind, was ziemlich für alle Eiweisskörper gilt, und dass beide durch Siedhitze nicht coagulirt werden, was ja allerdings wichtig ist, aber immerhin an sich noch nichts beweist.

Nun könnte man ja meinen, die Differenz in den Eigenschaften beruhe darauf, dass mein Präparat eben ein aschefreies Acidalbumin resp. Alkalialbuminat sei, was man bisher nicht gekannt hätte. Etwas Derartiges scheint Werigo anzunehmen. Allein zu

¹⁾ Stohmann u. Langbein, loc. cit., 356.

einer solchen Auffassung liegt meines Erachtens vorläufig kein genügender Grund vor. Es ist ja wohl möglich, dass sich diese Auffassung einmal als richtig erweisen wird, aber alsdann müssen wir eben unsere Begriffe von Acidalbumin u. s. w. total verändern oder aber, wie schon betont, eine ganz neue Kategorie von Eiweisskörpern (aschefreie Acidalbumine mit der procentischen Zusammensetzung des Albumins) aufstellen. Vorläufig scheint es mir noch richtiger, das aschefreie Eiweiss, wie ich es bisher beschrieben habe, als eine Verbindung des von Aschebestandtheilen (anorgan. Basen u. s. w.) befreiten Albumins mit 1 bis 2 pCt. Salzsäure, aber nicht als ein Acidalbumin aufzufassen, was eben durchaus nicht dasselbe zu sein braucht. Die Eigenschaften meines Albumins stimmen mit keinem der bisher bekannten Eiweisskörper, relativ am meisten noch mit der sogenannten Hemialbumose Kühne's überein. Dass das Albumin sich, analog den Amidosäuren, mit Säuren zu vereinigen vermag, ohne dabei sein Molekül zu verändern, ist doch sehr wohl denkbar.

Was den Gehalt an Salzsäure anlangt, so habe ich in dem wiederholt gelösten und gefällten, völlig ausgewaschenen Präparate schliesslich gefunden: 1.4 pCt. Chlor, was 2 Mol. Salzsäure auf 3 Atome Schwefel im Albumin-Moleküle entsprechen würde. Wahrscheinlich vermag sich also das Albumin mit der Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden.

Ich bin nun bemüht gewesen, dieser Verbindung die Salzsäure auf dem Wege der Dialyse zu entziehen. Die Thatsachen, welche ich dabei beobachtete, theile ich hier vorläufig mit, die weitere Feststellung und Erforschung derselben der Zukunft überlassend. Es zeigte sich, dass es in der That gelingt, die Salzsäure durch Dialyse bis auf unwägbar Spuren fortzuschaffen. Dabei lässt sich Folgendes beobachten: die wässrige Lösung meines aschefreien Albumins auf dem Dialysator zeigt eine allmählich eintretende Scheidung des Eiweisses vom Wasser, je vollständiger ersteres die Salzsäure verliert. Nach dem Verluste der Salzsäure bildet das Eiweiss eine durchsichtige Gallerte, die aber kein Bestreben hat, sich mit Wasser zu einer filtrirbaren Lösung zu vereinigen.

Erwärmt man die in Wasser suspendirte Gallerte zum Sieden, so tritt äusserlich eine Veränderung ein, sie wird compact, weiss und nimmt entschieden krystallinisches Aussehen und Beschaffenheit an, namentlich auch beim Eintrocknen. Ganz ähnlich wirkt die Behandlung der Gallerte mit Alkohol. Das auf solche Weise gewonnene krystallinische Pulver löst sich nicht in reinem Wasser, aber sofort bei Zusatz einer Spur von Salzsäure, worauf die Lösung die Eigenschaften meines in Wasser gelösten aschefreien Albumins zeigt. Hieraus folgt, dass das aschefreie Albumin erst durch die Vereinigung mit einer kleinen Menge von Salzsäure in Wasser löslich wird, während

es aus dieser Lösung durch grössere Mengen von Salzsäure gefällt wird und andererseits bei völliger Entziehung der Salzsäure seine Löslichkeit in Wasser einbüsst. Das dialysirte aschefreie Albumin löst sich selbstverständlich auch durch eine Spur freien Alkalis. Die beim Sieden eintretende Veränderung scheint also lediglich aus dem Uebergang der colloïden in die krystallinische Modification zu bestehen. Ob dem in der That so ist, oder ob nicht doch das Eiweissmolekül Veränderungen erlitten hat, wird eine genauere Untersuchung des Präparates zu erweisen haben. Es wäre mir sehr dankenswerth, wenn auch andere Fachgenossen sich wieder an diesen Untersuchungen beteiligten. Die bisher bekannten Eiweisskörper in krystallisirtem Zustande scheinen allesammt sehr aschearm zu sein; der aus Kürbissamen gewonnene ist Stickstoff-reicher, Schwefel-ärmer als das Albumin. Es wird auch von Interesse sein, zu entscheiden, in welchem Verhältniss der von mir gewonnene Eiweisskörper zu den von Hofmeister¹⁾ hergestellten Eiweisskrystallen steht, die auch als aschefrei bezeichnet werden. Dass die letzteren, worauf H. selbst hinweist, kein unverändertes Albumin sein können, ergibt sich schon aus ihrem relativ sehr geringen Schwefel-Gehalte.

Welche Schwierigkeiten bei der Erforschung der Eiweisskörper zu überwinden sind, das lernt man um so mehr erkennen, je eingehender man sich mit diesen Substanzen bekannt macht, deren alte Bezeichnung »Proteïue« man fast von ihrer Proteus-Natur abzuleiten versucht sein könnte. Aber das Ziel ist der Arbeit werth; denn mit der Erforschung des Eiweisses gewinnen wir erst den richtigen Boden zur Aufführung des Gebäudes der physiologischen Chemie.

Halle, im Januar 1892.

26. Eduard Hoffmann und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Benzoylverbindungen.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In jüngster Zeit hatten wir mehrfach Gelegenheit, die Schotten-sche Methode der Benzoylirung anzuwenden, und wurden dadurch zu dem Versuche angeregt, wie sich wohl die einfachsten benzoylirbaren Amine, vor allem das Ammoniak selbst, bei der Reaction verhalten möchten. Wir behandelten daher verdünntes wässeriges Ammoniak mit Benzoylchlorid — wir wählten ein zufällig zur Verfügung stehen-

¹⁾ Hofmeister, Zeitschr. für physiolog. Chemie XVI, 187.