

Hierbei wurden verbraucht 13.2—13.3 ccm, im Mittel also 13.25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung pro 5 ccm der ursprünglichen Lösung.

Berechnung für 10 ccm ursprünglicher Lösung:

$SCN' + CN' + Cl = 9$ ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat,

$SCN' + Cl' = 6.65$ ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat,

$CN' = 9 - 6.65 = 2.35$ ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 100.85 pCt.,

$SCN' = 26.5$ ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 99.5 pCt.,

26.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 3.3125 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat pro SCN' ,

$Cl = 6.65 - 3.3125 = 3.337$ ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 100.2 pCt.

der angewandten Mengen.

Ueber die titrimetrische Trennung des Rhodanwasserstoffs von Ferrocyanwasserstoff und die Jodometrie des Letzteren wird demnächst berichtet werden.

Freiburg i. B. Chem. Universitäts-Laborat. (philos. Abth.).

355. C. Paal: Ueber die Einwirkung ätzender Alkalien auf Eialbumin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.

C. Neuberg.)

Eine vor längerer Zeit erfolgte Mittheilung W. Fahrion's¹⁾ über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweiss- und Leim-gebenden Substanzen gab mir Veranlassung, mich mit dem Verhalten der Proteinstoffe gegen ätzende Alkalien zu beschäftigen, nachdem ich schon vorher die gemässigte Einwirkung von Salzsäure gegen Gelatine und Albumin untersucht und dabei die Bildung alkohollöslicher Pepton- und Proteosen-Chlorhydrate beobachtet hatte²⁾. W. Fahrion behauptete, durch Einwirkung von Salzsäure auf die mit alkoholischer Natronlauge zersetzten Proteinstoffe eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{16}N_2O_8$ erhalten zu haben, die er »Proteinsäure« nannte. In Gemeinschaft mit W. Schilling konnte ich zeigen³⁾, dass die Fahrion'sche Proteinsäure aus Gelatine und Eialbumin nichts anderes als die alkohollöslichen Glutin- bzw. Albuminpepton-Chlorhydrate darstelle. Diese Salze enthalten je nach der Dauer der

¹⁾ Chemiker-Zeitung 19, 1000 [1895].

²⁾ Diese Berichte 25, 1202 [1892]; 27, 1827 [1894]; 31, 956 [1898].

³⁾ Chemiker-Zeitung 19, 1487 [1895].

Säurewirkung 8—16 pCt. gebundener Salzsäure, welche Fahrion entgangen war.

Es lag nahe, die durch Behandlung mit Salzsäure aus Eialbumin entstehenden Spaltungsproducte mit den durch alkalische Hydrolyse gebildeten zu vergleichen. In der That zeigte sich eine gewisse Analogie in dem Verhalten des Eialbumins gegen Säuren einerseits, gegen ätzende Alkalien andererseits. Bekanntlich wird Albumin durch gemässigte Einwirkung verdünnter Mineralsäuren in der Wärme nur ungefähr zur Hälfte in wasserlösliche Producte (Salze der Albumosen und Peptone) umgewandelt, zur anderen Hälfte bildet sich ein unlösliches, hochmolekulares Spaltungsproduct (Antialbumid, Hemialbumin), das erst bei energischer Behandlung mit Säuren in lösliche Verbindungen übergeht. In ähnlicher Weise wird durch verdünnte, ätzende Alkalien in der Wärme das Eialbumin, wie aus den Untersuchungen von Danilewsky¹⁾, Schmiedeberg²⁾, Blum und Vaubel³⁾ und Maas⁴⁾ hervorgeht, zwar bis auf einen unbedeutenden Rest völlig gelöst, beim Ansäuern scheidet sich aber ein erheblicher Theil der vorher als Alkalisalze in Lösung befindlichen Spaltungsproducte wieder aus. Dieser Niederschlag widersteht, wie ich gefunden habe, einer tiefergreifenden Spaltung in erheblichem Maasse, und es gelingt kaum, ihn selbst bei lange dauernder Einwirkung wässriger Natronlauge vollständig in wasserlösliche Producte umzuwandeln. Es scheint, dass der im Eiweissmolekül enthaltene, gegen eingreifende Spaltung durch Säuren widerstandsfähige Complex sich auch gegen ätzende Alkalien ähnlich beständig erweist.

Neben dieser bei der alkalischen Hydrolyse auftretenden, durch Säuren ausfällbaren Substanz, die bisher hauptsächlich Gegenstand der Untersuchung von Seite der oben genannten Forscher war, entsteht auch in reichlicher Menge ein in Wasser lösliches Product, das Danilewsky in seiner ausführlichen Arbeit nur kurz erwähnt (l. c.). Blum und Vaubel erhielten dieses Spaltungsproduct durch Fällen des Filtrats von dem durch Essigsäure erzeugten Niederschlage mittels Alkohol (l. c.). Die Substanz wurde jedoch nicht eingehender untersucht.

Bekanntlich lassen sich die Albumosen und Peptone durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol nur unter grossem Verlust an Material und meist auch dann nicht völlig von unorganischen Salzen befreien. Um die bei der Spaltung von Eiweiss mit

¹⁾ Arch. des sciences phys. et naturelles (3) 5, 305, 431: s. a. Beilstein's Handbuch (3) 4, 1641.

²⁾ Arch. f. experim. Pathologie und Pharmakologie 39, 57.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 57, 378.

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 61.

ätzendem Alkali entstehenden Producte in möglichst aschefreiem Zustande zu gewinnen, habe ich die Dialyse gegen Wasser angewendet. Auf diese Weise gelingt es nach dem unten anzugebenden Verfahren sowohl den durch Säuren in der alkalischen Lösung entstehenden Niederschlag, als auch die im Filtrate verbleibende, wasserlösliche Substanz und die Salze dieser Spaltungsproducte frei von anderen Beimengungen zu erhalten.

Wenn ich schon jetzt, obwohl die Untersuchung dieser Substanzen noch keineswegs abgeschlossen ist, darüber berichte, so geschieht dies wegen des eigenartigen Verhaltens ihrer Schwermetallsalze (s. d. folgn. Mitthlgn). Während bei den durch hydrolytische Spaltung mittels Salzsäure aus Eiweiss entstehenden Albumosen und Peptonen der basische Charakter überwiegt (l. c.), zeigen umgekehrt die durch alkalische Hydrolyse gewonnenen Körper, obwohl sie sich auch mit Säuren zu Salzen zu vereinigen vermögen, doch mehr die Eigenschaften von Säuren. Das Hervortreten der Säurenatur bei letzteren Substanzen hängt jedenfalls damit zusammen, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Proteinstoffe Ammoniak abgespalten wird, somit eine theilweise Abtrennung von basischem Stickstoff während der Hydrolyse stattfindet.

Zur einfacheren Bezeichnung nenne ich das nach der Behandlung des Eialbumins mit Alkalien durch Säuren ausfällbare Product Protalbuminsäure, in Anlehnung an die Protalbuminstoffe Danilewsky's (l. c.) und mit Rücksicht auf ihren ausgesprochen sauren Charakter. Die Namen Albuminsäure und Desamidoalbuminsäure (Schmiedeberg, l. c.) können nicht in Betracht kommen, da diese Namen Körpern gegeben wurden, die andere Eigenschaften bezw. andere Zusammensetzung (niedrigerer Stickstoffgehalt) besitzen. Was die in Wasser lösliche, im Filtrat von der Protalbuminsäure verbleibende, albumosenartige Substanz betrifft, so ist sie sicher nicht identisch mit den Albumosen, wie sie z. B. durch Pepsin-Salzsäure aus Eialbumin entstehen, da diese einen erheblich höheren Stickstoffgehalt wie jene zeigen. Ich bezeichne das durch alkalische Hydrolyse entstehende, albumosenartige, wasserlösliche Product, das ebenfalls Säureeigenschaft zeigt, vorläufig als Lysalbuminsäure.

Darstellung der Protalbuminsäure und Lysalbuminsäure.

In die in einem Kolben befindliche Lösung von 15 Th. Aetznatron in 500 Th. Wasser werden 100 Th. Albumin in kleinen Antheilen eingetragen und durch Schütteln eine gleichmässige Vertheilung des Letzteren bewirkt. Hierauf wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis alles mit Ausnahme eines geringen flockigen Restes gelöst ist, was bei Anwendung von 100 g Albumin ungefähr eine Stunde dauert. Während des Erhitzens macht sich eine stetige Entwicklung

von Ammoniak bemerkbar. Der ungelöste Rückstand, von dem die Lösung abfiltrirt wird, enthält nach Blum und Vaubel (loc. cit.) wesentlich anorganische Substanzen. Das alkalische Filtrat versetzt man hierauf in einer geräumigen Schale so lange mit verdünnter Essigsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Die während des Ansäuerns stark schäumende Masse entwickelt reichlich Schwefelwasserstoff. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hat sich die Protalbinsäure theils in feinen Flocken, theils in grösseren, weissen Klumpen abgesetzt, die auf dem Filter gesammelt und mit wenig Wasser gewaschen werden. Man verreibt hierauf den Filtrerrückstand mit Wasser zu einem dünnen Brei und unterwirft denselben der Dialyse gegen Wasser. Bei täglich zweimaligem Wechsel des Aussenwassers ist nach drei Tagen der Dialysatorinhalt so gut wie aschefrei. Die Säure besitzt ein sehr hohes Molekulargewicht, daher ist der durch Diffusion entstandene Verlust unbedeutend. Die Ausbeute beträgt je nach der Dauer des Erhitzens mit Alkali und der angewandten Menge des Letzteren 35—50 pCt. vom Gewicht des Eialbumins.

Zur Gewinnung der freien Lysalbinsäure wird aus der ursprünglichen, alkalischen Lösung die Protalbinsäure nicht mit Essigsäure, sondern mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat hiervon wird dann mit Natronlauge neutralisirt, auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade eingedampft, mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure (1:1) versetzt und gegen Wasser dialysirt, wodurch Natriumsulfat, Schwefelsäure und einfachere, dem Eiweiss entstammende Spaltungsproducte entfernt werden.

Da die Lysalbinsäure, wenn auch langsam, diffundirt, ist ein Verlust unvermeidlich. Zur Zerlegung des im Dialysator verbleibenden Sulfats der Lysalbinsäure wird die Flüssigkeit in der Wärme mit möglichst reinem Barytwasser versetzt, bis sich in einer Probe des Filtrats weder Baryt noch Schwefelsäure nachweisen lassen. Der durch Barytwasser erzeugte Niederschlag bestand wesentlich aus Baryumsulfat, enthielt aber auch noch ein nicht näher untersuchtes, schwer lösliches, organisches Baryumsalz. Das die freie Lysalbinsäure enthaltende Filtrat wurde auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeeengt und unter heftigem Schütteln in das mehrfache Volumen Alkohol eingetragen, wobei die Substanz in weissen, käsigen Flocken ausfiel. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20—30 pCt. vom Gewicht des angewandten Albumins.

I. Protalbinsäure.

Die durch Diffusion gereinigte Säure befand sich im Dialysator in wässriger Suspension (s. o.). Ein geringer Theil der Substanz hatte sich während der Dialyse in Wasser gelöst. Die auf dem Filter gesammelte Säure trocknet an der Luft oder im Exsiccator zu einer

gelblichen, spröden, hornartigen Masse ein. Trägt man aber das noch feuchte Product in viel absoluten Alkohol ein, der in der Kälte nur wenig davon löst, und trocknet nach vollzogener Entwässerung die abfiltrirte Substanz über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, so erhält man sie als weisses, grobkörniges Pulver, das sich leicht zu einer staubfeinen Masse zerreiben lässt. In feuchtem Zustande ist die Säure bis auf einen kleinen Rest in 50—60-procentigem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich, noch leichter in wässrigem Aceton und in Essigsäure. Die Substanz zeigt, wie angegeben, die Eigenschaften einer Säure. Sie löst sich leicht und vollständig in wässrigen, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und bildet damit schäumende Flüssigkeiten. Aus diesen Lösungen wird sie durch Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren gefällt, von einem Ueberschuss der Letzteren aber unter Salz-bildung grösstentheils wieder gelöst. Vollkommen löslich ist die Fällung in überschüssiger, concentrirter Salzsäure. Die alkalischen Lösungen zeigen die Biuretreaction. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet.

I. Das Präparat war durch Fällung mit verdünnter Salzsäure gewonnen und durch Dialyse gereinigt worden.

0.9588 g Sbst.: 0.0004 g Rückstand, 0.04 pCt. Asche. — 0.2582 g Sbst.: 0.0024 g AgCl, 0.24 pCt. HCl. — 0.18 g Sbst.: 0.364 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 740 mm).

Gef. C 55.15, H 7.10, N 13.46.

Die Procent-Zahlen von C, H und N beziehen sich auf asche- und salz-säure-freie Substanz.

II. Aus dem Ammoniumsals (s. u.) dargestellt.

0.5522 g Sbst.: 0.0004 g Rückstand, 0.07 pCt. Asche. — 0.1944 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.1254 g H₂O. — 0.189 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 742 mm). — 0.4054 g Sbst.: 0.0398 g BaSO₄.

Gef. C 53.07, 53.85, H 7.17, 7.65, N 14.10, S 1.35.

III. Aus dem Baryumsals dargestellt (s. u.).

0.5686 g Sbst.: 0.0028 g Rückstand, 0.49 pCt. Asche. — 0.1774 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 20.7 ccm N (10°, 734 mm).

Gef. C 54.05, H 7.73, N 14.01.

(Die Zahlen beziehen sich auf aschefreie Substanz.)

IV. Aus dem Baryumsals dargestellt.

0.6202 g Sbst.: 0.0019 g Rückstand, 0.30 pCt. Asche. — 0.1303 g Sbst.: 0.254 g CO₂, 0.086 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 739 mm).

Gef. C 53.33, H 7.35, N 14.58.

(Auf aschefreie Substanz berechnet.)

Die Protalbinsäure enthält, wie aus Analyse II ersichtlich, festgebundenen Schwefel.

Salze der Protalbinsäure.

Die nachfolgend zu beschreibenden Salze, die z. Th. in Gemeinschaft mit Dr. W. Stüber dargestellt wurden, gewannen wir, soweit sie wasserlöslich sind, durch Auflösen der rohen oder gereinigten Protalbinsäure in ätzenden Alkalien bezw. Erdalkalien. Zur Reinigung und zur Entfernung der überschüssigen Basen wurden die Salzlösungen gegen destillirtes Wasser dialysirt, wobei ein nebenswerther Verlust an organischer Substanz, ihrer geringen Diffusibilität wegen, nicht zu befürchten ist.

Das Verhalten der wässrigen Lösungen von protalbinsauren Alkalien und Erdalkalien weist darauf hin, dass in der Protalbinsäure eine colloïdale Substanz mit Säureeigenschaft vorhanden sein muss. Unter noch nicht näher erkannten Bedingungen verwandeln sich die Alkalisalze in trockenem Zustande zuweilen in eine in Wasser aufquellende Masse, die erst auf Zusatz von verdünnten, ätzenden Alkalien in der Wärme wieder gelöst wird. Eine ähnliche Hydrogelbildung beobachtet man beim Eindampfen wässriger Lösungen der Erdalkalisalze zur Trockne, wobei ein Theil des Salzes in eine unlösliche, gelatinöse Masse übergeht. Aus dem optischen Verhalten der wässrigen Salzlösungen ergibt sich ebenfalls deren colloïdale Beschaffenheit. Sie zeigen deutlich diffuse Zerstreuung eines in die Lösung eindringenden Lichtbündels. Auch die bereits erwähnte, starke Schaumbildung beim Schütteln wässriger Salzlösungen deutet auf deren colloïdale Beschaffenheit hin.

Die in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen Schwermetallsalze wurden durch Umsetzung eines protalbinsauren Alkali- oder Erdalkali-Salzes mit den betreffenden Metallsalzen in wässriger Lösung gewonnen.

Das Ammoniumsalz der Protalbinsäure lässt sich durch Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak und Entfernung des Ammoniaküberschusses mittels Dialyse erhalten.

Beim Einengen der Lösung tritt theilweise Dissociation des Salzes ein. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt, während die übrigen Salze in absolutem Alkohol fast oder ganz unlöslich sind.

Das Natriumsalz wurde durch Auflösen der rohen Protalbinsäure, wie sie beim Ansäuern des mit Natronlauge behandelten Albumins entsteht, in Aetznatron und nachfolgende Dialyse gewonnen. Die so gereinigte Lösung wurde eingeengt und das feste Salz entweder durch Fällung mit Alkohol oder durch Verdunsten des Wassers im evacuirten Exsiccator erhalten. Es resultirt so in Form eines weissen amorphen Pulvers oder einer gelben, spröden, blasigen

Masse. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt gegen Lakmus alkalisch. Das trockne Präparat ist kaum hygroskopisch.

0.2982 g Sbst.: 0.0202 g Na_2SO_4 . — 0.2474 g Sbst.: 0.0164 g Na_2SO_4 .
Gef. Na 2.19, 2.14.

Das Kaliumsalz wurde wie das Natriumsalz dargestellt. Weisses, amorphes Pulver von schwach alkalischer Reaction.

0.3678 g Sbst.: 0.0463 g K_2SO_4 . — 0.2125 g Sbst.: 0.0257 g K_2SO_4 . —
0.3044 g Sbst.: 0.037 g K_2SO_4 .
Gef. K 5.64, 5.42, 5.45.

Calciumsalz. Rohe Protalbinsäure wurde in überschüssiger Kalkmilch gelöst und gegen Wasser dialysirt. Der durch Abgiessen und Filtration von festen Bestandteilen getrennte Dialysatorinhalt stellte eine gelbe, etwas opalisirende Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction dar. Sie wurde auf dem Wasserbade vorsichtig concentrirt und mit Alkohol gefällt. Das Salz bildet ein wasserlösliches, weisses, amorphes Pulver. Dampft man die Salzlösung vollständig ein, so wird ein Theil der Substanz in eine in Wasser unlösliche, gelatinöse Form übergeführt.

0.2988 g Sbst.: 0.0162 g CaO. — 0.282 g Sbst.: 0.0119 g CaO.
Gef. Ca 3.87, 3.02.

Baryumsalz. Zu seiner Darstellung wurde frisch gefällte, rohe Protalbinsäure unter gelindem Erwärmen in Barytwasser gelöst und die Lösung mittels Dialyse gereinigt. Die Lösung enthielt fein vertheiltes Baryumcarbonat, von dem sie durch Absetzenlassen getrennt wurde. In fester Form wurde das Salz durch Füllen mit Alkohol und nachfolgendes Trocknen als wasserlösliche, weisse, zerreibliche Masse gewonnen.

0.2824 g Sbst.: 0.053 g BaSO_4 . — 0.3194 g Sbst.: 0.0544 g BaSO_4 . —
0.247 g Sbst.: 0.045 g BaSO_4 . — 0.2465 g Sbst.: 0.0398 g BaSO_4 . — 0.3701 g
Sbst.: 0.0538 g BaSO_4 .

Gef. Ba 11.03, 10.01, 10.71, 9.49, 8.55.

Das Zinksalz wurde durch Umsetzung einer erwärmten Lösung von protalbinsaurem Baryum (Präparat V) mit Chlorzinklösung gewonnen. Letztere wurde so lange zugesetzt, als noch Fällung eintrat. Das Salz schied sich in weissen, käsigen Flocken ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Der gut ausgewaschene Niederschlag war frei von Chlor und Baryum. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so fällt das Zinksalz als voluminöse, schwer auswaschbare Masse aus. Nach dem Trocknen stellte das Salz eine weisse, amorphe, zerreibliche Substanz dar.

0.2466 g Sbst.: 0.0124 g ZnO. — 0.1285 g Sbst.: 0.241 g CO_2 , 0.0787 g
 H_2O . — 0.1457 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 730 mm).

Gef. Zn 4.19, C 51.15, H 6.86, N 14.20.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die freie Protalbinsäure, wobei die dem Metallgehalt äquivalente Menge Wasserstoff in Rechnung gebracht wurde: C 53.35, H 7.18, N 14.98.

Das Eisenoxydsalz wurde durch Fällung der heissen, wässrigen Lösung des Ammonium- und Baryum-Salzes mit der eben nöthigen Menge Eisenchlorid dargestellt. Damit eine möglichst neutrale Lösung des Letzteren erhalten wird, wurde sublimirtes Eisenchlorid angewendet. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da sich das Eisensalz darin theilweise wieder löst. Das protalbinsaure Eisen fällt als hellrothfarbiger Niederschlag aus, der, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und dann in vacuo getrocknet, als amorphes, hellgelbbraunes Pulver gewonnen wurde.

0.3634 g Sbst.: 0.0142 g Fe_2O_3 . (aus dem Ammoniumsalz).

0.3084 g Sbst.: 0.0194 g Fe_2O_3 . } (aus Baryumsalzen verschiedener Dar-

0.284 g Sbst.: 0.0175 g Fe_2O_3 . } stellung).

Gef. Fe 2.73, 4.40, 4.31.

Das Kupfersalz wurde durch Fällung eines Baryumsalzes (Präp. V) mit Kupfernitratlösung dargestellt. Getrocknet bildet es eine amorphe, blaue, zerreibliche Masse.

0.375 g Sbst.: 0.0218 g CuO . — 0.175 g Sbst.: 0.3253 g CO_2 , 0.1083 g H_2O . — 0.146 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 729 mm).

Gef. Cu 4.64, C 50.65, H 6.87, N 14.23.

Daraus berechnet sich für die freie Protalbinsäure:

C 53.12, H 7.20, N 14.95.

Quecksilberoxydsalz. Mischt man die wässrige Lösung eines protalbinsauren Alkali- oder Erdalkali-Salzes mit Quecksilberchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht keine Fällung. Erwärmt man die Mischung, so bildet sich eine weisse Gallerte des Quecksilbersalzes. Damit das Salz in auswaschbarer Form erhalten wird, werden die Alkalisalz- und Sublimat-Lösung heiss gemischt, worauf das Quecksilbersalz in voluminösen, weissen Flocken ausfällt. Mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet, bildet es ein weisses, amorphes Pulver, das sich, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, oberflächlich grau färbt. Das Salz enthält, wenn ein Ueberschuss von Sublimat zur Fällung angewendet wird, geringe Mengen chemisch gebundenes Chlor, von dem es sich auch durch langes Auswaschen nicht völlig befreien lässt.

0.3613 g Sbst.: 0.0628 g HgS . — 1.1306 g Sbst.: 0.0772 g AgCl .

Gef. Hg 14.97, Cl 1.68.

0.3881 g Sbst.: 0.0589 g HgS . — 0.132 g Sbst.: 0.226 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.1224 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 730 mm).

Gef. Hg 13.07, C 46.69, H 6.37, N 12.67.

Auf freie Protalbinsäure berechnet:

C 53.55, H 7.30, N 14.70.

Dass bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das protalbinsaure Natrium völlige Umsetzung stattfindet und alles Natrium durch Quecksilber ersetzt wird, beweist folgende Aschenbestimmung von protalbinsaurem Quecksilber:

1.068 g Sbst.: 0.0002 g Rückstand = 0.019 pCt. Asche.

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der auf 60—70° erwärmten Lösung des Natrium- oder Baryum-Salzes als schwerer, fast weisser, käsiger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen zu einem feinen, amorphen, gelblichen Pulver zerfällt, das sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol gar nicht löst. Es färbt sich am Licht oberflächlich grau.

0.348 g Sbst.: 0.0512 g Ag. — 0.1337 g Sbst.: 0.2259 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 20.4 ccm N (25°, 748 mm).

Gef. Ag 14.71, C 46.08, H 6.08, N 12.41.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der freien Protalbinsäure zu:

C 53.99, H 7.29, N 14.54.

0.5003 g Sbst.: 0.0579 g Ag. — 0.1402 g Sbst.: 0.2429 g CO₂, 0.084 g H₂O. — 0.163 g Sbst.: 18.7 ccm N (16°, 732 mm).

Gef. Ag 11.57, C 47.25, H 6.65, N 12.87.

Freie Protalbinsäure:

C 53.42, H 7.53, N 14.55.

0.2854 g Sbst.: 0.0334 g Ag. — 0.1585 g Sbst.: 0.2727 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.2174 g Sbst.: 24.6 ccm N (17°, 730 mm).

Gef. Ag 11.79, C 47.52, H 6.51, N 12.65.

Freie Protalbinsäure:

C 53.88, H 7.33, N 14.29.

II. Lysalbinsäure.

Die Darstellung derselben aus Eialbumin ist schon beschrieben worden (s. o.). Die durch Eintragen der concentrirten, wässrigen Lösung in überschüssigen Alkohol gefällte Säure stellt nach dem Trocknen ein feines, weisses Pulver dar, das sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol löst und nicht merklich hygroskopisch ist. Die wässrige Lösung färbt Lakmus roth und giebt die Biuretreaction. Für die Analyse wurden die Säure und ihre Salze bei 100° in vacuo getrocknet.

0.5186 g Sbst.: 0.004 g Rückstand = 0.77 pCt. Asche. — 0.2498 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.152 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 734 mm).

Gef. C 50.86, H 6.97, N 15.11.

0.3864 g Sbst.: 0.0141 g Rückstand = 3.64 pCt. Asche. — 0.1826 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.107 g H₂O. — 0.071 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 741 mm). — 0.6049 g Sbst.: 0.0297 g BaSO₄.

Gef. C 51.23, H 6.76, N 15.66, S 0.67.

(Die Procentzahlen beziehen sich auf aschefreie Substanz.)

Wie aus den Analysen zu ersehen ist, enthalten die Präparate anorganische Substanz. Eine Untersuchung ergab, dass sie aus fast reinem Calciumsulfat bestand. Der Calciumgehalt stammt aus dem bei der Darstellung der Lysalbinsäure benutzten Barythydrat, das stets kalkhaltig ist und sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollständig vom Kalkhydrat befreien lässt.

Die Lysalbinsäure besitzt auch basische Eigenschaften. Wird ihre concentrirte, wässrige Lösung mit Alkohol gefällt und etwas concentrirte Salzsäure zugegeben, so löst sich der Niederschlag unter Bildung eines Chlorhydrats.

Die Löslichkeit der Lysalbinsäure in Wasser ermöglichte die Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen.

Es schien nicht ohne Interesse, auf diese Weise wenigstens einen annähernden Einblick in die Grössenordnung der Moleküle dieses Eiweisspaltungsproductes zu erhalten.

Die Bestimmung geschah nach der kryoskopischen Methode in wässriger Lösung.

Zur Anwendung kam das Präparat No. I mit einem Gehalt von 0.77 pCt. Asche, die aus Calciumsulfat bestand.

Für den ersten Versuch wurde exsiccatorrockne Substanz benutzt:

Gewicht des Lösungsmittels:	Gewicht der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
15 g H ₂ O	0.2714 g	0.045°	764.
15 g »	0.3424 g	0.058°	747.

Eine weitere Bestimmung wurde mit demselben Präparat, das vorher bei 100° in vacuo getrocknet worden war, ausgeführt:

Gewicht des Lösungsmittels:	Gewicht der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.
15 g H ₂ O	0.2550 g	0.031°	1042.
15 g »	0.5851 g	0.072°	1029.

Wie ersichtlich, zeigt sich ein erheblicher Unterschied in den erhaltenen Molekulargewichtszahlen, je nachdem die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet worden war. Wahrscheinlich tritt in letzterem Falle eine partielle Anhydrisirung der Substanz unter Zusammentritt zweier Moleküle ein.

Was den Aschengehalt der Säure betrifft, so muss derselbe zweifellos die Versuchsergebnisse in dem Sinne beeinflussen, dass für das Molekulargewicht etwas zu niedrige Zahlen gefunden werden. Wie erwähnt, besteht die Asche fast nur aus Calciumsulfat. Unter der Annahme, dass das Calciumsulfat in der wässrigen Lösung vollständig in Ca- und SO₄-Ionen zerfallen sei, lässt sich der dadurch ent-

standene Fehler nach der Gleichung: $t^{\circ} = \frac{100 \cdot p \cdot K}{M \cdot L}$ berechnen, wobei t° die durch das dissociirte Calciumsulfat in der Lösung hervor-

rufene Temperaturerniedrigung, p das Gewicht der in der angewandten Lysalbinsäure vorhandenen Asche, $K = 19$, M das halbe Molekulargewicht des Calciumsulfats und L das Gewicht des Lösungsmittels bedeuten. Bringt man die durch das dissociirte Calciumsulfat hervorgerufene, nach vorstehender Formel berechnete Temperaturerniedrigung von den in obigen Versuchen ermittelten Temperaturdepressionen in Abzug, so ergeben sich folgende, corrigirte Molekulargewichtszahlen:

1. Für das exsiccatorrockne Präparat: 838, 818.
2. » » bei 100° in vacuo getrocknete » : 1187, 1171.

Natriumsalz der Lysalbinsäure. Zur Darstellung dieses Salzes geht man zweckmässig nicht von der freien Säure, sondern vom Albumin aus, das durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in protalbinsaures und lysalbinsaures Alkali gespalten wird. Nach Ausfällung der Protalbinsäure mit einer verdünnten Mineralsäure wird das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt, die Flüssigkeit etwas eingengt, nach dem Erkalten mit überschüssiger Natronlauge versetzt und so lange gegen Wasser dialysirt, bis im Aussenwasser kein anorganisches Salz mehr nachweisbar ist. Bei täglich zweimaligem Wechsel des Aussenwassers ist die Dialyse gewöhnlich nach 3 Tagen beendigt. Der wenn nöthig filtrirte Dialysatorinhalt wird dann auf dem Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft und dieser schliesslich im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Man erhält so das Natriumsalz als spröde, blasige, gelbliche Masse, die sich leicht in Wasser löst. Auch durch Fällern der concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol lässt sich das Salz in fester Form erhalten, doch bleibt ein Theil davon in der Mutterlauge gelöst und muss durch Eindampfen gewonnen werden.

0.4169 g Sbst.: 0.0539 g Na_2SO_4 . — 0.3565 g Sbst.: 0.0506 g Na_2SO_4 . — 0.5155 g Sbst.: 0.0616 g Na_2SO_4 .

Gef. Na 4.19, 4.59, 3.87.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes schäumt beim Schütteln und zeigt das Verhalten optisch trüber Lösungen. Sie enthält demnach ein organisches Colloïd, allerdings in viel geringerer Menge als die protalbinsauren Salze.

Das Eisenoxydsalz wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes mit sublimirtem Eisenchlorid in wässriger Lösung dargestellt. Da in der Kälte das Eisensalz schleimig und schwer filtrirbar ausfällt, wurde die Natriumsalzlösung auf 70 – 80° erwärmt und nun das Eisenchlorid unter Vermeidung eines Ueberschusses, der lösend wirkt, zugegeben. Das Salz stellt nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol in trockenem Zustande ein hellrostfarbiges, amorphes Pulver dar.

0.2306 g Sbst.: 0.0616 g Fe_2O_3 . — 0.2149 g Sbst.: 0.0179 g Fe_2O_3 . — 0.242 g Sbst.: 0.0224 g Fe_2O_3 .

Gef. Fe 5.76, 5.83, 6.48.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur auf 40—50° erwärmten Lösung des Natriumsalzes in schweren, käsigen, gelben Flocken aus, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Da das Salz in Wasser etwas löslich ist, wird die Ausbeute niemals quantitativ. In trockenem Zustande erscheint das Salz als amorphes, gelbes Pulver.

0.325 g Sbst.: 0.0663 g Ag. — 0.2005 g Sbst.: 0.297 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.2659 g CO₂, 0.087 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 737 mm). — 0.6393 g Sbst.: 0.1261 g Ag. — 0.2914 g Sbst.: 0.0659 g Ag.

Gef. Ag 20.40, 19.72, 22.61, C 40.39, 40.24, H 5.30, 5.31, N 12.52.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der freien Lysalbinsäure zu:

C 50.75, 50.55, H 6.66, 6.73, N 15.72.

356. C. Paal: Ueber colloïdales Silberoxyd.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1902.)

Die in der vorstehenden Mittheilung angeführten Schwermetallsalze der Protalbinsäure und Lysalbinsäure zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in ätzenden und kohlen-sauren fixen Alkalien zu lösen. In diesen Lösungen ist das Schwermetall durch die üblichen analytischen Reagentien nicht nachweisbar. Dieses eigenartige Verhalten findet sich auch bei verschiedenen nativen Eiweissstoffen, die sich mit Schwermetallsalzen zu in Wasser unlöslichen Schwermetall-Eiweissverbindungen umsetzen. Letztere lösen sich in wässrigen Alkalien, und das in Lösung befindliche Schwermetall kann nun durch die gebräuchlichen Fällungsmittel nicht abgeschieden werden, eine Eigenschaft, die in neuerer Zeit auch praktische Anwendung zur Darstellung von Eisen und Silber enthaltenden Arzneimitteln gefunden hat.

Zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens der Schwermetall-Alkali-Verbindungen der Proteinstoffe nahm man an, dass das Schwermetall im Proteïn-molekül in sogenannter »organischer Bindung«, also in nicht ionisirbarer Form enthalten sei, wie dies bei den zahl-reichen, wohldefinierten, metallorganischen Verbindungen der Fall ist.

Das eingehende Studium meiner Präparate hat mich zu einer anderen Auffassung der Form geführt, in der das Schwermetall in den alkalischen Lösungen der Protalbin- und Lysalbin-Säure und in alkalihaltigen Lösungen der Proteinstoffe im allgemeinen enthalten ist.