

## V.

## Studien über das Essigsäurealbuminat.

Von Dr. J. C. Lehmann,  
 Secundärarzt am Communehospital in Kopenhagen.

---

Im Centralblatt f. med. Wiss. 1864 No. 34 veröffentlichte ich die Resultate einiger Untersuchungen über das Natronalbuminat, und im Anschluss hierzu habe ich seit einiger Zeit im pathologisch-chemischen Laboratorium des Communehospital in Kopenhagen eine grössere Reihe von Versuchen über das Verhalten des Eiweisses gegen Säuren angefangen, die ich denke allmählich auf alle wichtigsten Säuren auszudehnen; vorläufig theile ich hier die Erfahrungen mit, die ich über das Verhalten des Eiweisses gegen Essigsäure gemacht habe.

Sämmtliche Versuche wurden, wenn nicht anders bemerkt ist, mit einer Hühnereiweisslösung angestellt, die ungefähr 2 pCt. wasserfreies Eiweiss enthielt, und die durch Verdünnung des geschlagenen Eiweisses mit seinem zweifachen Volumen Wasser, Ausfällung des Globulins und Alkalialbuminats mit Essigsäure, Neutralisation des Filtrats mit Natron und abermalige Filtrirung bereitet war. Die Essigsäure, mit welcher ich das Albuminat darstellte, war immer dasselbe Präparat, ein Eisessig, der 62 pCt. wasserfreie Säure enthielt (spec. Gewicht = 1,060) und theils unverdünnt, theils mit Wasser verdünnt angewandt wurde.

Wenn man Essigsäure in hinreichender Menge mit Eiweiss in Berührung bringt, gehen bekanntlich beide Stoffe eine chemische Verbindung ein, das Essigsäurealbuminat, welches ganz nach Analogie mit dem Alkalialbuminat nach der Bildung entweder in gelöstem Zustand bleiben oder einen festen Körper bilden kann; das erstere geschieht bei geringeren, das letztere bei grösseren Säuremengen. Das feste Albuminat löst sich in kaltem und noch leichter in kochendem Wasser auf, und in diesen Lösungen, wie überhaupt in allen Lösungen von Albuminaten der Essigsäure und anderen Säuren entsteht bei der Neutralisation mit Alkali ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss vom Alkali wieder löst.

Meine erste Aufgabe war nun, die niedrigste Grenze zu bestimmen, bei welcher das Essigsäurealbuminat sich überhaupt und zwar in gelöstem Zustande bilden kann. Für diesen Zweck wurde die Säure mit soviel Wasser verdünnt, dass sie nur noch 2 pCt. wasserfreier Säure enthielt. Die Gegenwart des Albuminats wurde mittelst einer  $\frac{1}{2}$ procentigen Natronlösung constatirt, die vorsichtig in einem Reagenzgläschen auf die mit der Säure versetzte Eiweisslösung gegossen wurde, so dass jene eine Schicht über dieser bildete; war das Albuminat vorhanden, geschah an der Berührungsstelle der zwei Schichten eine Ausfällung von Eiweiss, im entgegengesetzten Falle natürlich nicht; diese Reaction ist sehr empfindlich. Es ergab sich dann, dass bei gewöhnlicher Temperatur die sofortige Bildung des gelösten Albuminats mittelst dieser Lösungen noch eintrat, wenn 5 Ccm. der Eiweisslösung mit 1,5 Ccm. der verdünnten Säure gemischt wurden; dieses entspricht einem ungefähren Procentgehalt in der Gesamtmflüssigkeit von 0,3 pCt. wasserfreier Essigsäure auf 1 pCt. wasserfreies Eiweiss. Wurden die 5 Ccm. Eiweisslösung erst mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so trat die Reaction erst nach einer Stunde ein. Bei einer geringeren Menge der verdünnten Essigsäure bildete das Albuminat sich erst nach längerer Zeit. 5 Ccm. Eiweisslösung und 1 Ccm. Säure zeigten bei gewöhnlicher Temperatur erst nach  $1\frac{1}{2}$  Stunde eine sehr schwache Reaction, während diese Flüssigkeit, wenn sie bei einer Temperatur von  $40^{\circ}$  C. gestanden hatte, nach derselben Zeit einen sehr reichlichen Niederschlag mit der Natronlauge gab. 5 Ccm. der Eiweisslösung mit 0,5 Ccm. Säure zeigten die Reaction bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erst nach 20 Stunden, bei  $40^{\circ}$  nach 3 Stunden. Es stellt sich also heraus, dass eine mässige Wärme die Bildung des Essigsäurealbuminats ganz ebenso wie des Natronalbuminats beschleunigt. Ob die Fermente hier eine ähnliche beschleunigende Wirkung haben, wie bei dem Natronalbuminat, habe ich nicht untersucht; a priori lässt es sich vermuthen, da wir ja von den Verdauungsversuchen wissen, dass die Eiweisskörper bei der Magenverdauung unter dem Einflusse des Pepsins, vor ihrer Verwandlung in Peptone in Acidalbumin übergeführt werden; das sogenannte Parapepton und Metapepton ist ja nur solches unverdautes Acidalbumin.

Lösungen von Eiweiss mit viel Essigsäure versetzt erstarren,

wie Magendie\*) fand und Lieberkühn\*\*) bestätigte, zu einer gelatinösen Masse, die, wie gesagt, in kaltem und noch leichter in kochendem Wasser löslich ist. Mit Essigsäure bildet die Gelatine sich leichter wie mit Natronlauge; aus der oben erwähnten, ungefähr 2procentigen Eiweisslösung konnte ich die Gelatine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit der 62procentigen Essigsäure immer darstellen, während es mir niemals gelungen ist, mit einer concentrirten Natronlauge aus derselben Eiweisslösung eine gelatinöse Masse darzustellen. Die dazu erforderliche Menge von Essigsäure war in den verschiedenen Versuchen etwas wechselnd. Wenn ich bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina von der Eiweisslösung und der Essigsäure vermischte, wurde die Flüssigkeit gewöhnlich sofort oder wenigstens binnen einer, höchstens zwei Minuten in eine ziemlich feste Gelatine umgewandelt; bisweilen war etwas mehr, bisweilen etwas weniger Essigsäure nothwendig, um dasselbe Resultat zu erlangen. Dieses entspricht somit einer Procentmenge von ungefähr 30 pCt. wasserfreier Essigsäure auf je 1 pCt. wasserfreies Eiweiss. — Wenn ich viel mehr Essigsäure setzte, löste die Gelatine sich immer wieder in dem Ueberschusse auf, oder es bildete sich gleich ohne vorhergehende Gelatination eine wasserhelle Flüssigkeit, in der kleine Flocken umherschwebten, die ganz wie durch Essigsäure coagulirtes Mucin aussahen. Diese Flüssigkeit trübte sich nicht beim Kochen und gab keinen Niederschlag bei Verdünnung mit Wasser, dagegen einen reichlichen Niederschlag mit Ferrocyankalium, Salpetersäure und concentrirter Kochsalzlösung, welcher letztere Niederschlag in kochendem Wasser löslich, Panum's „Acidalbumin“ war. Bei Zusatz von Natron wurde, während die Reaction noch stark sauer war, alles Eiweiss ausgefällt; der Niederschlag war nicht im Ueberschuss von Natron völlig löslich, so lange er sich in derselben Flüssigkeit befand, in welcher die Ausfällung geschehen war (wegen der grossen Menge des darin enthaltenen essigsauren Natrons), löste sich dagegen leicht in  $\frac{1}{2}$ procentiger Natronlauge, wenn ich ihn abfiltrirte und mit Wasser ausspülte. — Wenn ich weniger Essigsäure, wie das gleiche Volumen zu der Eiweisslösung setzte, bildete sich bis zu einem ge-

\*) Leçons sur le sang. p. 170.

\*\*) Müller's Archiv 1848. S. 286.

wissen Grade die Gelatine immer noch beim Stehen in der Luft. 10 Ccm. Eiweisslösung mit 2 Ccm. der 62procentigen Essigsäure bildeten nach 15 Minuten eine feste Gelatine; 10 Ccm. Eiweisslösung mit 1,5 Ccm. Essigsäure fingen erst nach mehr als 1 Stunde an mehr dickflüssig zu werden und waren erst den nächsten Tag fest; 10 Ccm. Eiweisslösung endlich mit 1 Ccm. Essigsäure waren nach 24 Stunden in Consistenz ganz unverändert. — Wie die concentrirteren Eiweisslösungen sich gegen Essigsäure verhalten, wird weiter unten erwähnt.

Der Gelatination ging (in der mit Essigsäure vorher ausgefüllten und wieder neutralisirten Eiweisslösung) in allen Fällen bei dem Zusatz von Essigsäure eine Kohlensäureentwicklung und eine Bildung von kleinen mucinähnlichen Flocken voraus, die wegen der kleinen eingeschlossenen Kohlensäurebläschen an die Oberfläche der Flüssigkeit aufstiegen, und die, wie oben erwähnt, im Ueberschuss der Essigsäure nicht löslich waren. Der Zutritt der atmosphärischen Luft ist für die Gelatination nicht nothwendig; in einer Wasserstoffatmosphäre gelatinirt, wie ich gefunden habe, ein Gemisch von gleichen Theilen Eiweisslösung und concentrirter Essigsäure ebenso schnell wie in der atmosphärischen Luft, und diese Gelatine verhält sich in allen Beziehungen ganz wie die gewöhnliche.

Diejenigen Lösungen von Essigsäurealbuminat, die auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelatiniren, bilden, wie Lieberkühn schon fand, wenn man sie erwärmt, eine ähnliche lösliche Gelatine; ebenso wie die Wärme die Bildung des Säurealbuminats überhaupt beschleunigt, fördert sie also auch den Uebergang desselben aus der flüssigen in die feste Form. Auch dieses Verhalten hat jedoch eine gewisse Begrenzung, und es ist auch, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, nicht ganz richtig, wenn Lieberkühn sagt, dass diese Gelatination beim „Kochen“ der Gemenge eintritt. Hierüber habe ich eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, die auf die Weise gemacht wurden, dass ich Gemenge der 2procentigen Eiweisslösung mit verschiedenen Quantitäten der concentrirten (62procentigen) Essigsäure in einem Reagensgläschen langsam erhitze, welches in einem mit Wasser gefüllten und auf ein Sandbad gestellten Becherglase schwamm; in die in dem Reagensgläschen befindliche Flüssig-

keit tauchte ich ein Thermometer (Celsius) hinein. Ich fing an mit dem Gemenge von 10 Ccm. Eiweisslösung und 2 Ccm. Säure, das jedoch ziemlich schnell erhitzt werden musste, weil es, wie oben angegeben, bei gewöhnlicher Temperatur schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde gelatinirt, von diesem Säuregehalt ausgehend verminderte ich nun in den folgenden Versuchen die Säuremenge immer um 0,1 Ccm., während die Quantität der Eiweisslösung dieselbe blieb, und erhielt dabei die in der beigefügten Tabelle zusammengestellten Resultate; der Kürze wegen sind nicht alle die untersuchten Gemenge mitaufgenommen. Die Bildung der Gelatine fing immer mit einer schwachen Trübung an; der Anfang dieser Trübung konnte gegen einen schwarzen Hintergrund ganz genau beobachtet werden. Als „anfangende grössere Consistenz“ ist derjenige Zustand bezeichnet, wenn beim Herumrühren mit dem Thermometer die Luftbläschen in der Flüssigkeit mit einer gewissen Langsamkeit gegen die Oberfläche aufzusteigen anfangen; die Bildung der festen Gelatine wurde dann als beendet angenommen, wenn die Masse einen gewissen beträchtlichen Widerstand gegen die Bewegung des Thermometers leistete.

					Anfang der Trübung bei:	Anfangende grössere Con- sistenz bei:	Feste Gela- tine gebil- det bei:
10 Ccm. Eiw.	mit	2,0 Ccm.	Ac	—	30°	40°	
-	-	1,9	-	27°	32°	40°	
-	-	1,8	-	29°	34°	41°	
-	-	1,7	-	31°	36°	42°	
-	-	1,5	-	38°	42°	48°	
-	-	1,0	-	43°	50°	60°	
-	-	0,7	-	53°	60°	65°	
-	-	0,6	-	55°	62°	66°	
-	-	0,4	-	60°	—	68°	

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass das Essigsäurealbuminat bei einer um so niedrigeren Temperatur in die feste gelatinöse Form übergeführt wird, je grösser die darin enthaltene Säuremenge ist. Die aus den verschiedenen Gemengen erhaltenen Gelatinen hatten immer ein ziemlich ähnliches Aussehen, nur waren die mit den geringsten Säuremengen dargestellten Gelatinen etwas trübe oder wenigstens opalisirend, während die mit den grössten Säuremengen völlig hell und durch-

scheinend waren. Die Gelatine war immer in kochendem Wasser sehr leicht und völlig löslich, wenn sie nicht über die Temperatur erhitzt wurde, bei welcher sie gebildet war.

Ein Gemenge dagegen von nur 0,3 Ccm. Essigsäure mit 10 Ccm. Eiweisslösung, das auf dieselbe Weise erhitzt wurde, fing bei 58° an sich zu trüben und bildete bei 73° eine feste Masse, die so trübe war, dass der Quecksilberbehälter des darin befindlichen Thermometers fast ganz unsichtbar wurde, und selbst bei längerem Kochen mit Wasser löste sich nur eine sehr geringe Menge davon, während der überwiegend grösste Theil ungelöst blieb. 10 Ccm. Eiweisslösung mit 0,2 und 0,1 Ccm. Essigsäure erstarrten schon bei 70° ziemlich plötzlich zu einem dickflüssigen Brei, der in Wasser ganz und gar unlöslich war und bei weiterer Erwärmung etwas grobflockig wurde. Alle diese 3 Lösungen gaben vor der Erwärmung einen ausserordentlich reichlichen Niederschlag bei Neutralisation mit Natron und enthielten somit viel gelöstes Essigsäurealbuminat, welches indess bei der Erwärmung in der ersten Lösung grösstentheils, in den beiden letzten gänzlich „coagulirte“, das heisst, ihr Albumin wurde als eine in Wasser unlösliche Masse ausgeschieden. Wenn also der Säuregehalt des Essigsäurealbuminats unter eine gewisse, zwischen 1,0 und 1,5 pCt. wasserfreie Säure auf 1 pCt. wasserfreies Eiweiss liegende Grösse sinkt, dann geht es beim Erwärmen nicht mehr in die feste lösliche Form über, sondern „coagulirt“. — Zum Vergleich führe ich noch an, dass die ganz neutrale Hühnereiweisslösung bei 57° anfangende Trübung zeigt, bei 60° einen weissen Brei bildet, der bei 62° grosse Flocken ausscheidet, die wiederum bei 64° zu Boden sinken.

Dieselbe Wirkung, wie die Wärme, hat, wie ich gefunden habe, Alkohol. Ich wurde darauf aufmerksam bei den Untersuchungen, die ich anstellte über die von Lieberkühn\*) aus Eiweiss und Alkohol dargestellte Gelatine. Er benutzte dazu Hühnereiweiss, das mit seinem 2- oder 3fachen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt worden war, und gewann die Gelatine, wenn er diese Lösung mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzte; concen-

\*) l. c. S. 323—327.

trirtere Eiweisslösungen waren nicht dazu geeignet. Als ich versuchte, die Gelatine aus meiner gewöhnlichen neutralen Eiweisslösung darzustellen, wollte es mir niemals gelingen; in welcher Concentration ich auch diese verwendete, ich konnte niemals eine gelatinöse Masse bekommen, sondern erhielt immer einen flockigen Niederschlag. Es fiel mir dann ein, dass dieses daher rühren konnte, dass die von Lieberkühn angewandte Eiweisslösung alkalisch reagirt habe, und versuchte deshalb meine neutrale Lösung mit Natron schwach alkalisch zu machen; jetzt gelang es mir immer die Gelatine darzustellen, wenn ich diese Lösung mit soviel Alkohol versetzte, dass sie eben einen bläulichen Schimmer hatte, und sie schüttelte. Darauf prüfte ich, ob ich ein ähnliches Resultat erhalten könnte mittelst einer mit Essigsäure angesäuerten Eiweisslösung und fand ebenfalls dieses bestätigt. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die aus der alkalischen Eiweisslösung mit Alkohol dargestellte Gelatine nichts als festes Natronalbuminat war, ebenso wie die aus der sauren Lösung erhaltene aus festem Essigsäurealbuminat bestand. Dass auch Lieberkühn in der That nichts als Kali- oder Natronalbuminat vor sich gehabt hat, geht daraus hervor, dass seine Alkoholgelatine, wie er selbst angibt, durch eine geringe Menge Essigsäure, Weinsäure oder Phosphorsäure getrübt wurde, während mehr Säure die ursprüngliche oder noch grössere Klarheit herstellte, beim Abdampfen der Lösungen von der Alkoholgelatine bildeten sich auf der Oberfläche feine Häutchen, die sich erneuerten, wenn sie weggenommen wurden, ganz wie in den Lösungen von Alkalialbuminat; nach dem Auswaschen mit Wasser blieb in Wasser unlösliches Eiweiss zurück, ebenso wie die Kali- oder Natrongelatine, wenn sie beim Auswaschen erst mit Alkohol und dann mit Wasser vom Alkali befreit ist, einen in Wasser unlöslichen Rückstand liefert. Der einzige wesentliche Unterschied liegt darin, dass die Lieberkühn'sche Alkoholgelatine ebenso wie die von mir aus alkalischer Eiweisslösung und Alkohol dargestellte bei Erwärmung schmilzt und bei Abkühlung wieder erstarrt, eine Eigenschaft, die der gewöhnlichen Kali- oder Natrongelatine nicht zukommt. Eine zweite Eigenthümlichkeit besteht darin, dass man die Natrongelatine mittelst Alkohol nur aus sehr schwach alkalischen Lösungen darstellen kann, während die stärker alkalischen, obwohl sie noch nach dem Zusatz des Alko-

hols mit Essigsäure einen sehr reichlichen Neutralisationsniederschlag geben, mit Alkohol doch nicht gelatiniren. 1 Ccm. neutrale Eiweisslösung mit einem Tropfen 2procentiger Natronlauge versetzt, bildete mit Alkohol eine sehr feste Gelatine, die in kochendem Wasser sehr leicht löslich war, mit Säuren getrübt wurde, beim Erwärmen schmolz und beim Abkühlen wieder erstarrte. Aus stärker alkalischen Lösungen wollte es mir dagegen, wie gesagt, niemals gelingen, eine feste Gelatine darzustellen, wenn auch die Lösungen beim Alkohol etwas mehr dickflüssig wurden. — Was das Essigsäurealbuminat betrifft, so fand ich, dass diejenigen Lösungen, die beim Erwärmen „coaguliren“, mit Alkohol einen ganz ähnlichen weissen, in Wasser unlöslichen Brei liefern, während solche Lösungen, die beim Erwärmen eine lösliche Gelatine liefern, beim Zusatz von ungefähr einem gleichen Volumen Alkohol eine ganz ähnliche Gelatine geben, die sich in allen Beziehungen wie jene verhält. — Beide Arten von Gelatine, sowohl die Natron- wie die Essigsäuregelatine, scheiden bei längerem Stehen etwas alkalisch oder sauer reagirenden Alkohol aus, während das feste Albuminat selbst sich etwas verdichtet; namentlich bei der Essigsäuregelatine zeigt sich dieses deutlich. — Chloroform und Aether haben, wie es scheint, eine ähnliche Wirkung, aber in geringerem Grade, vermuthlich weil sie in Wasser so wenig löslich sind und desswegen auf das Eiweiss nur unvollständig wirken können.

Gehen wir jetzt zu einer genaueren Betrachtung der auf irgend eine der erwähnten Weisen gebildeten Essigsäuregelatine über, so beobachtet man erstens, wenn man sie zu einer höheren Temperatur erhitzt, zwei Phänomene. Es kann nämlich dann ein Schmelzen eintreten, welches schon Lieberkühn beschrieb, das aber auf die Gelatinen von einem gewissen, grösseren Säuregehalt beschränkt ist. Auch hierüber habe ich eine grössere Reihe von Versuchen mittelst des oben beschriebenen Apparates angestellt und dabei gefunden, dass diejenigen Gelatinen, die einen Säuregehalt von 0,4 bis 1,7 Ccm. der concentrirten Essigsäure auf 10 Ccm. der Eiweisslösung hatten, wenn sie auch ein wenig an Consistenz verloren, doch kein eigentliches Schmelzen erlitten; bei 100° trat eine Art von Kochbewegung in der noch ganz festen Masse ein, indem die schon von Anfang an darin enthaltenen Luftbläschen sich plötzlich erweiterten, wodurch die



ganze Masse in dem Gläschen in die Höhe stieg, aber sonst veränderten sie ihre Stellung in der Masse nicht und platzten nicht an der Oberfläche. Die Gelatinen mit 1,8 und 1,9 Ccm. Essigsäure wurden beim Erhitzen bis  $100^{\circ}$  in eine ziemlich dicke, trübe und schleimartige Masse verwandelt; die Luftbläschen fingen schon bei  $92^{\circ}$  an in die Höhe zu steigen, so dass die Masse zuletzt ganz frei von Luftbläschen wurde, aber diese platzten auch nicht an der Oberfläche. Erst bei dem Säuregehalt von 2 Ccm. concentrirter Essigsäure auf 10 Ccm. Eiweisslösung, oder einer Procentmenge von 1 pCt. wasserfreien Eiweiss auf 8 pCt. wasserfreier Essigsäure schmolz die Gelatine zu einer völlig dünnflüssigen und wasserhellen Flüssigkeit. Die Gelatinen mit einem grösseren Säuregehalt hatten, wie die beigefügte Tabelle zeigt, einen um so niedrigeren Schmelzpunkt, je mehr Säure sie enthielten. Als „Anfang der Dünnflüssigkeit“ ist der Augenblick bezeichnet, da die in der Gelatine enthaltenen Luftbläschen von selbst in die Höhe zu steigen anfangen, und als Schmelzpunkt ist der Wärme-grad angenommen, bei welchem die Gelatine ganz flüssig wie Wasser geworden war.

				Anfang der Dünn- flüssigkeit bei:	Schmelzpunkt:
10 Ccm. Eiw. mit	2 Ccm. Ac			$92^{\circ}$	$97^{\circ}$
- - - -	3 - -			—	$96^{\circ}$
- - - -	4 - -			$85^{\circ}$	$90^{\circ}$
- - - -	5 - -			$78^{\circ}$	$82^{\circ}$
- - - -	10 - -			$64^{\circ}$	$75^{\circ}$

Nach der Abkühlung gelatinirte die geschmolzene Flüssigkeit immer wieder und zwar um so langsamer, je mehr Säure sie enthielt. Die Gelatine mit 5 Ccm. Säure wurde beim Abkühlen bis  $50^{\circ}$  wieder ganz fest; bei wiederholter Schmelzung stieg der Schmelzpunkt, so dass sie bei der dritten Schmelzung erst bei  $90^{\circ}$  ganz flüssig wurde, ein Verhalten, das vielleicht jedoch nur darin seinen Grund hatte, dass eine Verflüchtigung der Essigsäure aus der geschmolzenen Flüssigkeit kaum vermieden werden konnte.

Das zweite und zwar früher nicht bekannte Phänomen, das beim Erhitzen der Gelatine beobachtet wird, besteht darin, dass diese, obwohl sie vorher in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, nun diese Löslichkeit gänzlich oder

fast vollständig verliert, wenn man sie ohne Wasser zu einer gewissen Temperatur erhitzt. Während die Fähigkeit zum Schmelzen eine Eigenschaft ist, die namentlich den Gelatinen mit einem grossen Säuregehalt zukommt, tritt dieses andere sonderbare Phänomen, das Unlöslichwerden beim Erhitzen, um so deutlicher und bei einer um so niedrigeren Temperatur hervor, je weniger Säure die Gelatine enthält, bleibt aber ganz aus, wenn die Gelatine einen gewissen Säuregehalt hat. Die aus 10 Ccm. Eiweisslösung und 4 Ccm. concentrirter Säure dargestellte Gelatine verliert beim Erhitzen nur sehr wenig an Löslichkeit, und die Gelatinen mit einem grösseren Säuregehalt bleiben beim Erhitzen bis zu jedem beliebigen Wärmegrad leicht löslich. In den Fällen, wo die Unlöslichkeit beim Erwärmen eintritt, geschieht diess bei einer Temperatur, die je nach dem geringeren oder grösseren Säuregehalt zwischen  $75^{\circ}$  und  $85^{\circ}$  C. schwankt. Die Gelatinen mit einem grossen Säuregehalt werden, wie es scheint, wieder leichter löslich, wenn die Erhitzung über  $85^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  fortgesetzt wird, was aber bei einem geringen Säuregehalt nicht der Fall ist. — Die Erklärung dieses Phänomens muss wohl in der Annahme gesucht werden, dass das Eiweiss bei den geringeren Säuremengen auch in der Gelatine bei einer höheren Temperatur in denjenigen Zustand übergeführt wird, den man gewöhnlich als den „coagulirten“ bezeichnet, während dieses bei den grösseren Säuremengen nicht der Fall ist. Hierfür spricht der Umstand, dass dieses Unlöslichwerden der Gelatinen bei einer Temperatur eintritt, die derjenigen sehr nahe steht, bei welcher die Essigsäurealbuminatlösungen, die beim Erwärmen nicht gelatiniren, „coaguliren“. In einem Entweichen der Essigsäure aus der festen Gelatine bei dem Erwärmen kann man die Erklärung gar nicht suchen; ein solches könnte höchstens an der Oberfläche, die in dem ziemlich schmalen Reagensgläschen sehr klein war, stattfinden, aber nicht in den tieferen Schichten der festen Gelatine. Auffallend bleibt es doch immer, dass diese Coagulation nicht auch dann eintritt, wenn die Gelatine mit Wasser erhitzt wird. — Auch mit einem Ueberschusse von absolutem Alkohol werden die mit einer geringeren Säuremenge durch Erwärmen oder Alkoholzusatz dargestellten Gelatinen trübe und lösen sich nachher gar nicht in kochendem Wasser, während die Gelatinen mit einem grösseren Säure-

gehalt bei derselben Behandlung vollständig löslich bleiben. Die mit Alkohol dargestellte Natrongelatine wurde ebenfalls im Ueberschuss von absolutem Alkohol trübe und unlöslich. Wenigstens zum Theil rührt dieses vielleicht jedoch nur daher, dass der Alkohol einen Theil der Säure oder des Alkalis aus der Gelatine auszieht.

In einer gewissen Analogie hiermit stehen folgende Thatsachen. Wie aus der übrigens etwas unklaren Darstellung bei Lieberkühn\*) hervorgeht, bildet das in der Hitze coagulirte Albumin nur sehr schwierig bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Essigsäure, wodurch das Eiweiss sich erst lösen muss, und nur wenn die Verhältnisse richtig getroffen sind, eine Gelatine, die dieselben Eigenschaften hat, wie die oben beschriebene, oder eine solche bildet sich gar nicht, sondern das Eiweiss quillt nur auf zu einer gallertartigen Masse, die beim Erhitzen nicht schmilzt, und die in Wasser nur unvollständig löslich ist. Es geschieht also in diesen Fällen nur eine sehr unvollständige oder fast gar keine Bildung von Säurealbuminat: „Die Gelatination ist eine Veränderung des flüssigen, die Gallertbildung eine Veränderung des festen Eiweisses“, sagt er. Dieses ist indess nicht unbedingt richtig. Es gilt nämlich nur, wie ich gefunden habe, wenn das feste Eiweiss über  $85^{\circ}$  erhitzt ist, und zwar um so mehr, je grösser die Temperatur ist, welcher das Eiweiss ausgesetzt war. Nimmt man dagegen das Eiweiss, so wie es sich aus einer schwach sauren Lösung bei  $63^{\circ}$  C. ausscheidet, dann verwandelt es sich sofort, wenn es mit einer ziemlich geringen Menge concentrirter Essigsäure in Berührung kommt, in eine gelatinöse Masse, die in gar keiner Beziehung von derjenigen Gelatine verschieden ist, die man aus der flüssigen Eiweisslösung darstellen kann; sie schmilzt wie diese zwischen  $70^{\circ}$  und  $80^{\circ}$ , gelatinirt wieder beim Abkühlen und ist in Wasser leicht und vollständig löslich. Wenn man Eiweiss nimmt, das bis  $75^{\circ}$  erhitzt ist, dann ist die Gelatination schon weniger vollständig, es bildet sich eine trübe, schleimige Masse, die jedoch bei gelindem Erwärmen leicht in eine helle Gelatine übergeführt wird, die sich jetzt wie gewöhnlich verhält. Diese Thatsachen deuten darauf hin, dass man bei der Einwirkung der Wärme auf das

\*) l. c. S. 287—288.

Eiweiss eine „Ausfällung“ oder „Ausscheidung“ von einer „Coagulation“ im engeren Sinne zu unterscheiden hat. — Lässt man das bei 62° ausgefällte Eiweiss mehrere Stunden mit einer nicht zu geringen Menge absoluten Alkohols stehen, dann bildet es nachher mit Essigsäure keine Gelatine mehr, sondern eine trübe Masse, die in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Eiweiss, das mittelst schwachen Alkohols aus einer neutralen Eiweissslösung gefällt ist, bildet mit Essigsäure eine leichtlösliche, wenn auch etwas trübe Gelatine, und dasselbe Resultat erhielt ich ebenfalls, wenn ich dieses Eiweiss selbst 40 Stunden mit absolutem Alkohol stehen liess; es verlor seine Gelatinationsfähigkeit nicht dadurch.

Was die Natur der in Wasser löslichen Gelatine anbetrifft, so müssen wir sie als die feste Form des Essigsäurealbuminats ansehen, eine Form, in welche diese, je nach der grösseren oder geringeren Säuremenge, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder auch erst bei Erwärmung oder Einwirkung von Alkohol übergeht, und welche sie überhaupt nur bei gewissen Säuremengen annehmen kann. Dass die Gelatine wirklich aus Essigsäurealbuminat besteht, geht daraus hervor, dass Stückchen davon, mit welcher Säuremenge und auf welche Weise jene auch dargestellt sein mag, in Natronlauge gebracht, sich erst an der Oberfläche trüben, nach und nach ganz durch und durch getrübt werden und sich endlich lösen, wenn ein Ueberschuss von Natron zugegen ist. Ebenso trüben kleine Stücke der Gelatine sich, wenn sie in concentrirte Kochsalzlösung gebracht werden, erst an der Oberfläche, später auch im Innern und gleichzeitig schrumpfen sie bedeutend zusammen. Beide Veränderungen entsprechen ganz der Bildung der Niederschläge, die in dem gelösten Essigsäurealbuminat bei Neutralisation und bei Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung entstehen, und die man auch in den Lösungen der Gelatine hervorrufen kann. Allerdings scheint dieses feste Essigsäurealbuminat keine sehr ausgeprägte oder stabile chemische Verbindung zu sein, da man es einerseits mittelst so vieler verschiedener Säuremengen darstellen kann, und man andererseits die Säure so sehr leicht beim Auswaschen oder Verdampfen daraus entfernen kann.

Dass das gelöste Eiweiss bei der Einwirkung der Essigsäure eine chemische Veränderung erleidet, geht aus Folgendem hervor. Wenn man die Essigsäuregelatine, auf welche Weise sie auch

dargestellt ist, auf einer Glasplatte ausgebreitet der Verdampfung an der Luft überlässt, dann ist das Residuum nach der vollständigen Verdampfung der Essigsäure, obwohl es ganz wie gewöhnliches eingetrocknetes Hühnereiweiss aussieht, in Wasser völlig unlöslich. Bei der ersten Betrachtung ist dieses eigentlich sonderbar genug, da das Verdampfungsresiduum nach dieser Behandlung wenigstens noch zum Theil dieselben Salze einschliessen muss, die in der ursprünglichen Eiweisslösung das Gelöstsein des Eiweisses bedingten. Allerdings geschieht, wie ich schon oben angegeben habe, bei der Zubereitung der Gelatine immer eine Kohlensäureentwicklung, die von einer Zersetzung der in der ursprünglichen Lösung vorhandenen kohlensauren Salze herrühren muss, und dass diese in der That dazu beitragen, das Albumin in dem Hühnereiweiss gelöst zu erhalten, scheint mir daraus hervorzugehen, dass der erwähnte Verdampfungsrückstand in Lösungen von kohlensaurem Natron etwas löslich ist. Nur zum Theil wird indess die Unlöslichkeit dieses Rückstandes in Wasser hierdurch erklärt; die vollständige Erklärung kann, wie ich meine, nur darin gesucht werden, dass das Albumin bei der Bildung der Gelatine aus seiner Verbindung mit den Salzen, die es gelöst halten, herausgerissen wird, um eine neue Verbindung mit der Essigsäure einzugehen, und nachher nicht mehr vermag, in der festen Masse eine in Wasser lösliche Verbindung mit jenen Salzen, von welchen ausserdem die kohlensauren zersetzt sind, einzugehen. Noch leichter wie in kohlensauren Salzen löst sich jenes Residuum in sehr verdünnten Natronlösungen ( $\frac{1}{2}$  pCl.), mit welchen man auch unter Umständen eine helle, lösliche Gelatine daraus darstellen kann. Spurenweise löst es sich auch in Lösungen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron und in verdünnter Essigsäure. Eine tiefer eingreifende Veränderung erleidet das Eiweiss bei der Gelatination mit Essigsäure kaum, während es bei der Gelatination mit Natron oder selbst in den verdünnten Lösungen von Natronalbuminat so viel Schwefel verliert, dass die Lösungen des Natronalbuminats bei der Neutralisation mit Säuren eine sehr reichliche durch den Geruch und durch Bleipapier erkennbare Menge Schwefelwasserstoff entwickeln. Speciell habe ich die Gelatine, sowohl die geschmolzene wie die ungeschmolzene auf Leucin und Tyrosin untersucht, aber mit negativen Resultaten.

In der obigen Darstellung von der gegenseitigen Einwirkung des Eiweisses und der Essigsäure haben wir hauptsächlich die eine Seite der Sache ins Auge gefasst, nemlich die Bedeutung der Variation der Säuremenge bei gleichbleibender Concentration der Eiweisslösung, aber auch die Concentration der Eiweisslösungen hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Resultat der gegenseitigen Einwirkung der beiden Stoffe auf einander. Lieberkühn\*) gibt an, dass eine bei 40° C. stark eingeeengte Eiweisslösung mit concentrirter Essigsäure „in hinlänglicher Menge“ keine Gelatine, sondern einen stark zusammenhängenden Niederschlag gibt, der ungefähr dieselbe Consistenz hat, wie durch Kochen coagulirtes Eiweiss, und nach dem Auswaschen in Wasser unlöslich ist. Wenn ich eine verdünnte, durch Papier filtrirte, neutrale Eiweisslösung über Chlorzink stark concentrirte und sie darauf mit einer geringen Menge der 62procentigen Essigsäure versetzte, erhielt ich dasselbe Resultat; die Eiweisslösung erstarrte zu einer festen weissgelben, bröckeligen Masse, die jedoch beim Erhitzen über der Flamme zu einer vollkommen hellen, etwas dicken Flüssigkeit schmolz, welche beim Abkühlen wieder in eine ziemlich trübe, feste Masse verwandelt wurde. Sowohl vor wie nach dem Schmelzen war diese Masse in Wasser fast unlöslich; beim Kochen mit Wasser wandelte sie sich grösstentheils in weisse Flocken um, die ganz wie durch Erhitzen coagulirtes Albumin aussahen, und im Filtrate war nur sehr wenig Eiweiss gelöst. Wenn ich dagegen schnell eine grössere Menge Essigsäure zusetzte oder einige Tropfen der Eiweisslösung in die concentrirte Essigsäure fallen liess, und dabei tüchtig schüttelte, so dass eine gleichmässige Vertheilung des Eiweisses in der Säure erlangt wurde, erhielt ich eine ziemlich helle Gelatine, die sich ganz wie die früher beschriebene verhielt, beim Erhitzen in eine helle, ziemlich dünne Flüssigkeit verwandelt wurde, wieder erstarrte, und vor wie nach dem Schmelzen in kochendem Wasser löslich war. Wenn ich die Eiweisslösung mit Wasser verdünnte, erhielt ich beim Zusatz von Essigsäure dieselben Resultate wie mit der ursprünglichen 2procentigen Eiweisslösung, dagegen war diess sonderbar genug nicht der Fall, wenn ich die Essigsäure mit 1, 2 oder 3 Theilen Wasser verdünnte; es

\*) Dieses Archiv Bd. V. S. 163.

bildeten sich dann, je nach der Concentration der Säure, gleich oder erst beim Erhitzen feste weisse Massen, die nur unvollständig geschmolzen werden konnten und beim Kochen mit Wasser nur sehr wenig löslich waren. — Hühnereiweiss, das nur mit der Scheere zerschnitten, geschlagen und durch Leinwand filtrirt war, aber sonst keine Behandlung erlitten hatte, gab auch mit seinem zweifachen Volumen der concentrirten Essigsäure keine völlig lösliche Gelatine, sondern eine Masse, die aus vielen weisslichen, in einer helleren gelatinösen Substanz vertheilten Klümpchen bestand, die beim Kochen mit Wasser ungelöst blieben. Offenbar war hier das Hinderniss für die Bildung der Gelatine wenigstens zum Theil rein physikalischer Natur, indem die Säuremoleculé nicht in eine so intime Berührung mit den Eiweissmoleculén kommen konnten, wie in der durch Papier filtrirten Lösung. Beim Erhitzen schmolz diese Masse jedoch zu einer ziemlich hellen Flüssigkeit, die bei der Abkühlung wieder erstarrte, und ein etwas trübes Gelée bildete, welches beim Kochen mit Wasser grösstentheils gelöst wurde, während doch ziemlich viele weisse Flocken zurückblieben. Selbst mit einem grossen Ueberschusse der Säure bildete sich niemals ein völlig lösliches Gelée aus dieser Eiweisslösung; beim Kochen mit Wasser blieben immer einzelne weisse Flocken zurück. — Es geht hieraus erstens hervor, dass, wie man erwarten konnte, viel mehr Säure nöthig ist, um aus einer mehr concentrirten Eiweisslösung eine lösliche Gelatine darzustellen, wie aus der zweifach verdünnten, die, wie man sich erinnern wird, für diesen Zweck höchstens ein gleiches Volumen erheischt. Zweitens geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Essigsäure unter Umständen in einer ähnlichen Weise auf das Eiweiss wirken kann, wie es die concentrirten Mineralsäuren gewöhnlich thun.

---