

Zur Chemie des Glutins.

Von

H. Welske.

(Aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)
(Der Redaction zugegangen am 16. April 1883).

Zur Bestimmung der Glutinnengen, die sich beim Kochen mit Wasser aus Knochenstücken, welche einen verschiedenen Mineralstoffgehalt besitzen, innerhalb gewisser Zeit bilden, wurde der Femur eines Rindes nach vorheriger sorgfältiger Reinigung von accessorischen Bestandtheilen in eine grössere Anzahl gleich grosser Stücke zersägt und diese in verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter öfterem Erneuern der letzteren gelegt. Nach 24 Stunden nahm man die ersten, nach 2 mal 24 Stunden die zweiten Knochenstücke aus der verdünnten Säure heraus u. s. w.; die letzten dieser Knochenstücke hatten 12 mal 24 Stunden in der verdünnten Chlorwasserstoffsäure gelegen. Alle Knochenstücke, deren Mineralbestandtheile durch die angegebene Behandlungsweise entweder theilweise und zwar in verschiedenem Masse, oder vollständig in Lösung übergegangen waren, wurden hierauf wiederholt so lange mit destillirtem Wasser behandelt, bis dasselbe keine Spur einer sauren Reaction mehr zeigte und auf Zusatz von Silberlösung nur noch eine schwache Opalisirung eintrat. Als hierauf diese Knochenstücke jedes für sich in gleicher Weise mit Wasser gekocht wurden, zeigte sich, dass sich das Collagen um so reichlicher in Glutin verwandelte, je mineralstoffärmer es war; zugleich ergab sich aber auch regelmässig, dass nach dem längeren Behandeln mit verdünnter

Chlorwasserstoffsäure und nach dem möglichst vollständigen Entfernen der Mineralstoffe beim Kochen eine Glutininlösung entstand, die sich von dem gewöhnlichen Glutin dadurch unterschied, dass sie auf Zusatz von Gerbsäure nicht, wohl aber dann gefällt wurde, wenn man gleichzeitig einen Tropfen einer Salzlösung (NaCl , CaCO_2 , CaSO_4 etc.) zufügte. Im Uebrigen zeigte diese Lösung, auch in Bezug auf das Gelatinierungsvermögen, dasselbe Verhalten, wie eine gewöhnliche Glutininlösung.

Bekanntlich entsteht, wie bereits Gmelin, Kühne u. A. gezeigt haben, beim Kochen des Glutins unter hohem Druck, sowie bei Gegenwart von Säure oder Alkali ein peptonartiger Körper, der indess durch Gerbsäure gefällt wird und sein Gelatinierungsvermögen eingebüsst hat. Auch das von Tiedemann und Gmelin, Blondlot, Frerichs, Etzinger u. A. in Folge der Einwirkung von Magensaft dargestellte Leim besitzt kein Gelatinierungsvermögen mehr und gibt mit Gerbsäure einen Niederschlag. Ebenso verhält sich nach Nencki der durch Fäulniss oder durch Einwirkung von pancreatischen Saft auf Glutin gebildete peptonartige Körper. Mit allen diesen Substanzen konnte demnach das auf oben beschriebene Weise gewonnene Glutin nicht identisch sein, und auch die von Hofmeister durch 30stündiges Kochen des gut gereinigten Glutins mit Wasser gebildeten und von ihm als «Semiglutin» und «Hemicollin» bezeichneten Substanzen zeigten insofern ein anderes Verhalten, als sie mit Gerbsäure Fällung gaben.

Wurden Knochenstücke, welche längere Zeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelegen hatten, ohne vorher die in ihnen noch befindlichen Reste von Säure auszuwaschen, mit Wasser gekocht, so lösten sie sich leicht auf und die filtrirte, eingedampfte und 8 Stunden bei 130°C . getrocknete Substanz zeigte folgendes Verhalten: Durch Wasser trat bereits in der Kälte leicht Lösung ein, die Lösung gelatinirte nicht und besass eine stark saure Reaction. Durch Gerbsäure, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, gesättigte Kochsalz- oder schwefelsaure Magnesium-

Lösung trat Fällung ein: dagegen gaben Silber- und Bleilösung, Alkohol, Essigsäure und Ferrocyankalium, Salpetersäure etc. keinen Niederschlag. Mit Millon's Reagens trat stets schwache Rothfärbung ein und durch Kupferlösung und Kalilauge entstand starke Biureaction.

Mehrere der 10—12 Tage in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelegenen und mit destillirtem Wasser möglichst vollständig ausgewaschenen Knochenstücke wurden jetzt 2 mal je ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit destillirtem Wasser gekocht, die betreffenden Flüssigkeiten beidemale rein abgegossen, und nun, nachdem zum drittenmal eine grössere Quantität Wasser zugefügt war, so lange gekocht, bis sich das Collagen zum grossen Theil gelöst hatte. Die heiss filtrirte, stark verdünnte Flüssigkeit, gelatinirte beim Erkalten wie gewöhnliche Glutininlösung; diese Gallerte löste sich beim Erwärmen leicht auf. Die Lösung gab mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag; mit Gerbsäure entstand nur Opalisirung, bei gleichzeitigem Zusatz von einem Tropfen Salzlösung trat aber sofort Fällung ein. Diese Fällung durch Gerbsäure und Salzlösung war, sofern genügende Mengen des betreffenden Fällungsmittels zugesetzt wurden, so vollständig, dass Phosphorwolframsäure im Filtrat keinen Niederschlag weiter hervorbrachte. Alkohol erzeugte Trübung, die aber auf Wasserzusatz wieder verschwand; Silberlösung gab keine Reaction.

Die durch Abdampfen auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingeeengte Glutininlösung, welche nach dem Erkalten zu einer gummiähnlichen, gallertartigen Masse erstarrte, wurde jetzt in dünne Streifen geschnitten und diese bei ca. 35° C. im Exsiccator getrocknet. Die auf diese Weise dargestellte trockene Substanz repräsentirte eine spröde, gelbe, durchscheinende Masse, die sich in heissem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand, der mit Millon's Reagens intensive Rothfärbung beim Kochen gab, löste und die bereits oben angeführten Reactionen der ursprünglichen Lösung zeigte. Die Aschebestimmung dieser trockenen Substanz ergab im Mittel 0,62%; eine ähnliche Menge Asche fand Hof-

meister in dem von ihm dargestellten möglichst reinen Glutin. In gewöhnlichem Leim fand ich 3,12% und in reiner käuflicher Gelatine 2,43% Asche.

Die Asche des gereinigten, mineralstoffarmen Glutins enthielt Spuren von Eisen, und phosphorsaurem Calcium, dagegen waren Magnesia, Schwefelsäure oder Schwefelmetall nicht nachzuweisen. Von der Asche des gewöhnlichen käuflichen Leims und der Gelatine unterschied sie sich insofern wesentlich, als hier nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure starker Schwefelwasserstoff-Geruch auftrat und die salzsaure Lösung reichlich Schwefelsäure enthielt.

Aus alledem scheint hervorzugehen, dass die Nichtfällbarkeit dieses von mir dargestellten Glutins durch Gerbsäure in einem Mangel an Mineralstoffen liegt, und dass sich demnach zwischen gewöhnlichem aschehaltigen und sehr mineralstoffarmen Glutin im Verhalten gegen gewisse Reagentien ein ähnlicher Unterschied bemerkbar macht, wie dieses u. A. von Aronstein für gewöhnliches aschehaltiges und sehr mineralstoffarmes Eier- und Serumalbumin und von Külz für gewöhnliches aschehaltiges und sehr mineralstoffarmes gut gereinigtes Glycogen nachgewiesen worden ist.

Von dem käuflichen aschehaltigen Leim und der Gelatine sowie von dem sehr mineralstoffarmen Glutin wurde jetzt je 1,0 gr. abgewogen, in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 cc. gebracht; ferner wurde eine 1%ige Gerbsäurelösung dargestellt. Je 10 cc. der «Leim-», «Gelatine» und «Glutinlösung» wurden mit 1, 5, 10, 20, 30, 50 cc. der 1%igen Gerbsäurelösung versetzt. 5 cc. dieser Gerbsäurelösung genügten bereits, um die Leim- und Gelatinelösung vollständig auszufällen, so dass in dem vollständig klaren Filtrat weiterer Zusatz von Gerbsäure keinen Niederschlag mehr erzeugte. Dagegen entstand in der Glutinlösung auch nach Zusatz von 50 cc. Gerbsäurelösung nur etwas stärkere Opalisation, aber selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag; letzterer trat aber sofort auf, wenn einige Tropfen Gypslösung etc. zugesetzt wurden, und zwar genügten dann ebenfalls 5 cc. der

betreffenden Gerbsäurelösung, um vollständige Ausfällung herbeizuführen.

Bisweilen wurde beobachtet, dass eine Lösung des sehr mineralstoffarmen Glutins, welche längere Zeit an einem kalten Orte (bei 1—3° C.) gestanden hatte, mit Gerbsäure einen gelatinösen, durchscheinenden Niederschlag gab, dass dieser Niederschlag aber ausblieb und das ursprüngliche Verhalten eintrat, wenn die kalt gestandene Lösung zuvor einige Zeit auf ca. 20° C. erwärmt worden war.

Da das bisher von mir dargestellte Glutin immer noch etwas Asche enthielt, so wurde schliesslich, um vollständig mineralstoffreies Glutin zu gewinnen, eine Anzahl dünner Knochenscheiben so lange mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis die Flüssigkeit keine Spur einer Phosphorsäure- oder Kalkreaction mehr gab. Hierauf wurden diese Knochenscheiben vier Wochen lang täglich mit neuem destillirten Wasser übergossen; trotzdem hierbei schliesslich weder mit Methylanilinviolett, noch mit weinsaurem Eisen-Rhodan ammonium Spuren von freier Säure nachzuweisen waren, gab dies nach 24-stündigem Stehen von den Knochenscheiben abgossene Wasser doch noch immer mit Silberlösung eine schwache Opalisation, die auch nicht schwand, als ich zum Auswaschen statt des kalten Wassers solches von ca. 50° C. anwendete. Auch als die Knochenscheiben durch Extrahiren mit Alkohol und mit Aether zuvor vollständig entfettet worden waren, zeigte sich, dass selbst nach sehr langem Auswaschen mit Wasser das letztere auf Zusatz von Silberlösung schwach opalisirte, wiewohl diese Reaction jetzt wohl schwerlich von noch vorhandener Chlorwasserstoffsäure oder von Chlorcalcium herrühren konnte. Hierauf kochte ich die von Mineralstoffen befreiten Knochenscheiben 2mal ca. 1 Stunde lang mit Wasser, goss jedesmal die Lösung, welche Gelatinirungsvermögen besass, ab, dampfte dieselbe im Wasserbade ein und trocknete den Rückstand bei circa 100° C. Den durch Kochen ungelöst gebliebenen Theil der Knochenscheiben kochte ich jetzt ca. ½ Stunde lang mit Wasser im Papin'schen Topf bei 130° C., wobei sich Alles

(bis auf einen ganz unbedeutenden Rückstand) zu einer nur wenig opalisirenden Flüssigkeit auflöste, welche gleichfalls eingedampft und bei ca. 100° C. getrocknet wurde. Die erstere Substanz enthielt trotz obiger Behandlungsweise immer noch 0,30% weisse, hauptsächlich aus Kalk und Phosphorsäure bestehende Asche; die letztere hinterliess beim Einäschern 0,33% ziegelrothen, viel Eisenoxyd enthaltenden Rückstand. Beide Substanzen, welche im trockenen Zustande dem Gummi arabicum ähnlich aussahen, lösten sich selbst beim längeren Kochen nur theilweise in Wasser; der hierbei verbleibende aufgequollene, gelatinöse Rückstand gab beim Erwärmen mit Millon's Reagens intensive Rothfärbung, löste sich beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien auf, doch gab die Lösung mit Essigsäure und Ferrocyankalium keinen Niederschlag. Der in Lösung übergegangene Theil der durch Kochen bei gewöhnlichem Druck entstandenen Substanz gab nur nach Zusatz von Salzlösung einen Niederschlag mit Gerbsäure; derjenige der durch Kochen im Papin'schen Topf bei 130° C. gebildeten Substanz wurde durch Gerbsäure unvollständig, gelatinös gefällt. Beide bei ca. 100° C. getrockneten Körper zeigten also ein etwas anderes Verhalten als das früher dargestellte, bei niedriger Temperatur im Exsiccator getrocknete mineralstoffarme Glutin. Hiermit in Beziehung steht vielleicht die Beobachtung Mulder's und Hofmeister's, nach welcher aus Hirschhorn oder Knochen dargestelltes Glutin durch Trocknen bei 130° C. in Collagen (Glutinanhydrid) zurückverwandelt wird, das sich erst nach 15–20 stündigem Kochen mit Wasser zu einer gelatinirenden Flüssigkeit löst; während Glutin aus Hausenblase, welches nach Hofmeister's Beobachtung beim Trocknen bei 130° C. ebenfalls Collagen bildet, auch nach sehr langem Kochen mit Wasser nicht wieder in gelatinirenden Leim umgewandelt werden kann.