

Beitrag zur Kenntniss einiger Eigenschaften des Glutins.

Von

Carl Th. Mörner in Upsala.

(Der Redaction zugegangen am 30. August 1899.)

Nicht nur die chemische Constitution des Glutins — im eigentlichen Sinne dieses Ausdrucks — ist eine Frage, deren endgültige Entscheidung wir wegen ihrer überaus complicirten und die Forschung erschwerenden Beschaffenheit wohl erst in ferner Zukunft erhoffen dürfen; auch gewisse andere auf diesen Stoff bezügliche Fragen mehr unmittelbarer Natur, die Isolirungstechnik, die elementare Zusammensetzung, die Färbungs- und Fällungsreactionen, die Gelatinirung u. dergl. betreffend, harren noch einer genaueren Erörterung. Hinsichtlich mehrerer dieser, bei dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft keineswegs unergründbaren Verhältnisse waltet indes gegenwärtig eine so offenbare Unsicherheit ob, dass man z. B. bei dem Studium der in den letzten Jahren erschienenen Lehrbücher der physiologischen Chemie Schwierigkeiten hat, sich hierin eine bestimmte Auffassung zu bilden.

Angesichts dieser Sachlage habe ich das Glutin zum Gegenstand einer Untersuchung in einigen oben angedeuteten Beziehungen gewählt. Nachstehend gebe ich eine Darstellung der gewonnenen Ergebnisse.

1. Isolirung.

Bei der Isolirung des Glutins sind besondere Massregeln nöthig zur Entfernung von Stoffen, welche — gewöhnlich zu mehreren — regelmässig in jedem ursprünglichen Collagen-

material vorkommen und, falls die erforderliche Umsicht ausser Acht gelassen wird, auch in das Glutinpräparat übergehen. Unter diesen natürlichen Verunreinigungen des Glutins sind anzuführen Eiweiss-, Proteid- (in erster Reihe Mucin-) und Nuklein-Substanzen, ferner Chondroitinschwefelsäure. Hierbei stehen zwei Wege offen; die hauptsächlichste Reinigung kann entweder schon bei dem Collagen selbst oder erst bei dem fertigen Glutin vorgenommen werden, mit anderen Worten, entweder vor oder nach jener Procedur, durch die das Kollagen in Glutin übergeführt wird. Im Anschluss an van Name (Z S. 119) hege ich die Ueberzeugung, dass das erstere Verfahren das rationellste ist, da es am sichersten zum Ziele führt, und zwar ist es ganz entschieden dann vorzuziehen, wenn die Darstellung möglichst reinen Glutins aus einem gegebenen Kollagenmaterial bezweckt wird. Andererseits ergibt meines Erachtens auch das letztere Verfahren ein durchaus befriedigendes Resultat, was ja bei solchen Arbeiten sehr erwünscht ist, für die eine grössere Menge Glutins erforderlich ist, da man für diesen Fall irgend eins der im Handel billig zu erhaltenden und mit kräftigem Gelatinirungsvermögen ausgerüsteten «Gelatine»-präparate verwenden kann.

Im Allgemeinen bedient man sich bei der Reinigung der Gelatine nur des Wassers¹⁾ als Auswaschungsflüssigkeit, bisweilen ausserdem einer Kochsalzlösung.²⁾ Obschon diese Flüssigkeiten die obenerwähnten, verunreinigenden Substanzen zu lösen im Stande sind, wirken sie doch in dieser Hinsicht nicht so kräftig, dass sie ein reines Präparat garantiren. Weit- aus zuverlässiger wäre eine alkalische Extractionsflüssigkeit.

Durch die Angaben der Lehrbücher, dass das Glutin in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich sei,³⁾ beeinflusst, er-

1) Lehmann, T S. 374; Fr. Hofmeister, P S. 302; Chittenden u. Solley, D; Dastre u. Floresco, E S. 706; Hammarsten, N S. 48.

2) Neumeister, Ä S. 47.

3) Kühne äussert z. B. (S S. 357): «In kaltem Wasser quillt der trockene Leim auf, ohne sich zu lösen. Sehr geringe Mengen von Alkalien [vom Verf. cursivirt] oder Säuren dem Wasser zugesetzt, bewirken jedoch die Lösung schon in der Kälte».

wartete ich Anfangs von einem solchen Verfahren nichts, da ich befürchtete, dass das Glutin dem Beispiel der Verunreinigungen folgen, d. h. sich lösen würde. Demgemäss bediente ich mich bei meinem ersten diesbezüglichen Versuche einer 0,025%igen Kalilauge, wobei das Auslaugen überdies bei einer wenig über 0° C. betragenden Temperatur und während der Dauer von nur 24 Stunden stattfand. Der Versuch fiel indes glücklich aus: die Gelatine hatte sich nicht merklich gelöst. Weitere Versuche ergaben, dass das Glutin einer nicht unerheblichen Resistenz gegen die Einwirkung von Kalilauge fähig ist, so dass nicht nur deren Stärke bis auf 0,2–0,5% gebracht, sondern das Auslaugen sogar bei Zimmertemperatur geschehen und die Dauer auf ein paar Wochen ausgedehnt werden konnte. Obgleich nun aber das Ergebniss dieser Alkalibehandlung insofern ein gutes war, als das freilich stark gequollene Glutin grösstentheils ungelöst verblieb und unschwer gesammelt werden konnte, so lag immerhin die Befürchtung nahe, dass das Glutin doch wohl vielleicht in chemischer Beziehung irgendwie habe verändert werden können. Diese Befürchtung wurde jedoch aufgehoben, da Gelatinierungsversuche ergaben, dass das mit Alkali behandelte Glutin dieselbe vorzügliche Gelatinierungsfähigkeit besass, wie die ursprüngliche Gelatine: 1%ige Lösungen lieferten in beiden Fällen feste Gallerte. Eine chemische Veränderung würde sich nothwendiger Weise durch eine geschwächte oder verloren gegangene Gelatinierungsfähigkeit zu erkennen gegeben haben, da eben diese Eigenschaft des Glutins bei verschiedenartigen chemischen Eingriffen bekanntlich frühzeitig zu Grunde geht.¹⁾

1) Dass keine chemische Veränderung eingetreten war, wurde übrigens durch das Ergebniss der Schwefelbestimmungen erhärtet, welche an Glutinpräparaten ausgeführt wurden, die, aus demselben Gelatinmaterial stammend, einer weit verschiedenen Kalibehandlung unterzogen worden waren. Drei Glutinpräparate, für deren Herstellung resp. 0,1% Kalilauge während 1 Tages, 0,2% Kalilauge während 20 Tage und 0,5% Kalilauge während 10 Tage verwendet worden, ergaben den gleichen Schwefelgehalt: 0,20% (siehe S. 478). Eine etwaige chemische Veränderung des Glutins sollte Variationen des Schwefelgehaltes bei dem Endprodukte hervorgerufen haben.

Zwecks effektiver Reinigung der Gelatine schlage ich demnach folgendes Verfahren vor:

Die Gelatinescheibchen werden während einiger Tage mit ätherhaltigem destillirtem Wasser¹⁾ ausgewaschen, dann mit Kalilauge (von 1 bis ein paar Zehntel ‰) während einiger Wochen, oder bis die Gallerte so locker geworden, dass bei ihrem Durchsieben ein nennenswerther Verlust eintritt, darnach mit destillirtem Wasser, sehr verdünnter Essigsäure und schliesslich wieder mit destillirtem Wasser. Das Auswaschen findet bei Zimmertemperatur statt; die Erneuerung der Extraktionsflüssigkeit — 1 Liter pro 25—50 g Gelatin — geschieht täglich oder jeden zweiten Tag, wobei die Gallerte z. B. vermittels eines porzellanenen Siebes gesammelt wird. Nachdem die stark gequollene Gallerte mit Alkohol gehärtet worden,²⁾ erhält man die Glutinmasse in erstarrtem Zustande; dieselbe kann, falls der specielle Zweck dies benöthigt, wiederum durch Lösen in warmem Wasser, Filtriren, Ausfällen mit Alkohol, Trocknen, Pulverisiren, Extrahiren mit Aether u. s. w. behandelt werden. Als Endprodukt erhält man bei diesem Verfahren ein Glutin, welches eine beachtenswerthe Garantie für die Abwesenheit nahezu jeder denkbaren Verunreinigung darbietet — ausgenommen einen gewöhnlich nicht hochgradigen (0,25—0,75 ‰) Gehalt an mineralischen Bestandtheilen — und welches zugleich keiner chemischen Veränderung unterzogen worden.

Wünscht man das demgemäss von organischen, fremden Stoffen befreite Glutin möglichst aschearm darzustellen³⁾, so

1) Der Zusatz des Aethers hat ausschliesslich antiseptischen Zweck. Wenn in der Folge destillirtes Wasser bei Extraktionsversuchen erwähnt wird, ist ätherhaltiges gemeint.

2) Gewöhnlich ist 2—3malige Erneuerung des Alkohols von Nöthen, um die bedeutende Menge imbibirten Wassers zu extrahiren.

3) Es dürfte nahezu unmöglich sein, durch direkt unternommene protahirte Wasserextraktion der nach beendeter Alkalibehandlung stark gequollenen und bei dem — behufs Erneuerns der Flüssigkeit nöthigen — Durchsieben in immer kleinere Stückchen zerfallenden Gallerte einen höheren Grad von Aschefreiheit zu gewinnen, und zwar aus dem Grunde, dass das Material in Folge des Verlustes beim Durchsieben gleichsam unter den Händen schwindet. Die Härtung im Alkohol bezweckt eben, die Substanz der weiteren Handhabung zugänglich zu machen.

wird in der Wärme eine starke (10—15%) wässrige Lösung bereitet und behufs Gelatinirens abseits gestellt. Die Gallerte wird in dünne Scheibchen zerschnitten, welche Wochen hindurch mit reichlichem, oftmals erneuertem (ätherhaltigem) destillirtem Wasser ausgewaschen werden. Der Gehalt an Asche wurde hierdurch bei zwei Darstellungen — von 1,87% in der ursprünglichen Gelatine — auf 0,16 bezw. 0,13% im Glutinpräparate herabgesetzt.

Nachtrag. Nachdem die experimentellen Arbeiten für diese Abhandlung bereits beendet waren, habe ich erfahren, dass auch in einem anderen Falle behufs Reinigens von der Gelatine eine alkalische Extractionsflüssigkeit zur Verwendung gelangte. In seiner 1898 erschienenen Inaugural-Dissertation (G S. 6) theilt nämlich Faust mit, dass er (ausser Wasser, verdünnter Essigsäure und Chlornatriumlösung) verdünntes Ammoniak verwendete. Diese Anwendung verdünnten Ammoniaks ist zweifelsohne ein Fortschritt; es dürfte jedoch, insbesondere bei nur eintägigem¹⁾ Gebrauch, hinsichtlich des Effects nicht der andauernden (10—20 Tage langen) Extraction mit fixem Alkali (Kali- oder Natronlauge) gleichkommen, da letzteres in der Fähigkeit, Proteinstoffe zu lösen, das Ammoniak beträchtlich übertrifft, ein Unterschied, der — um auf einen bestimmten Fall hinzuweisen — in Bezug auf die Albumoidsubstanz der Linsenfaser zu Tage tritt (Verf. V S. 74).

2. Schwefelgehalt.

Die Frage nach dem Schwefelgehalt des Glutins (resp. des Collagens) ist von verschiedenen Forschern sehr abweichend beurtheilt worden. Einige vertreten z. B. die Ansicht, dass das chemisch reine Glutin ein schwefelfreier Körper sei, mit andern Worten, dass der Schwefel ein dem Glutininmolekül fremdes Element sei, welches einer zufälligen Verunreinigung zu verdanken sei, wenn man es im Glutinpräparate vorfände.

1) « — — — dann das Wasser abgegossen, frisches zugegeben, etwas Ammoniak zugesetzt und nach 24stündigem Stehen [cursiv. vom Verf.] mit — — — Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. » (Faust loc. cit.)

In diesem Sinne äussern sich, direkt oder indirekt, die älteren Forscher¹⁾ insgemein, aber auch bei späteren stösst man auf indirekte diesbezügliche Aussagen (Schützenberger u. Bourgeois, F' S. 262; Fr. Hofmeister, P S. 322) oder ohne irgend welchen Vorbehalt angeführte Citate (Hjelt u. Aschan, O S. 952).

Kein heutiger²⁾ Chemiker, welcher die Sache selber geprüft hat, dürfte indes Anlass finden, den Schwefelgehalt des reinen Glutins anzuzweifeln. Nur in Bezug auf die Grösse dieses Schwefelgehalts hat das Urtheil noch nicht die erwünschte Festigkeit erlangt.

Verdeil (H S. 322) fand im Hausenblasecollagen 0,69⁰/₀ Schwefel; Schlieper (D' S. 379) in demselben Material 0,56⁰/₀; Chittenden u. Solley (D S. 23) in gereinigter Gelatine 0,71⁰/₀; Verf. (W S. 135) im Fischschuppenglutin 0,52⁰/₀; Faust (G S. 7 ff.) in gereinigter Gelatine 0,49⁰/₀, in Gelatine, die aus der Kopfhaut des Kalbes hergestellt war, 0,48⁰/₀ und im Hausenblaseglutin 0,46⁰/₀. Aehnlich verhalten sich die in den Lehrbüchern allgemein vorkommenden Angaben: 0,56⁰/₀ Schwefel geben Gorup-Besanez (I S. 142) und Hammarsten (N S. 46) an; 0,6⁰/₀ findet man bei Kühne (S S. 357) und Neumeister (Ä S. 46).³⁾

1) Berzelius, A S. 812; Scherer, B' S. 46; Godoever; J S. 63; Mulder, Y S. 206. — Ausnahmen sind jedoch vorhanden (Verdeil, H' S. 322; Schlieper, D').

2) Es scheint ganz besonders bezeichnend für die älteren Forscher zu sein, dass sie durchgehends die Bedeutung des Schwefels als eines wichtigen kennzeichnenden Constituenten des Moleküls der meisten Proteinstoffe unterschätzt haben. Das Mucin wird beispielsweise noch im Lehrbuch von Gorup-Besanez aus dem Jahre 1878 (I S. 133), wo er sich auf die Untersuchungen Scherer's (C' S. 199), Eichwald's (F S. 192) und Obolensky's (Ö S. 591) stützt, als schwefelfrei aufgeführt; und das Elastin wurde erst ganz neulich in Folge der Arbeiten von Chittenden u. Hart (C S. 371) und vor Allem derjenigen von Schwartz (G' S. 505) als schwefelhaltiger Körper anerkannt. Diese den Schwefel verkennende Richtung wurde auch von der bekannten Mulder'schen Proteintheorie innegehalten (X S. 138).

3) Neumeister gibt mit den Worten: « Seine Zusammensetzung beträgt nach den Analysen von Franz Hofmeister (Ueber die chem.

Einem ganz anderen Typus gehören die aus einigen anderen Untersuchungen gewonnenen Schwefelwerthe an. Im Glutin (und Collagen) der Rinderhornhaut fand Verf. (V S. 225) 0,30 %; van Name (Z S. 124) erzielte aus dem Sehnenglutin des Rindes 0,25 %, und Verf. letzthin aus gereinigter Gelatine 0,20 %.

Ueber die letztere, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung mag hier näher berichtet werden. Um das Verhalten des Glutinschwefels bei der Oxydation zu studiren, benötigte ich eines grösseren Quantums möglichst reinen, besonders von Sulfaten und sonstigen schwefelhaltigen Verunreinigungen freien Materials. Da ich bemerkt hatte, dass jede käufliche Gelatine grössere oder geringere Sulfatmengen¹⁾ enthält, nahm ich eine orientirende Prüfung vor mit 11 im Handel erhältlichen Sorten, um zu ermitteln, welche von diesen den geringsten Sulfatgehalt besitze; zugleich wurde vergleichende Prüfung der Gelatinirungsfähigkeit der einzelnen Sorten ausgeführt. Nachdem durch dieses Verfahren eine Gelatinesorte²⁾ (— mit Rücksicht auf ihren relativ geringen Sulfatgehalt die beste der 11 Proben und mit Rücksicht auf ihre gute Gelatinirungsfähigkeit die drittbeste der 11 Proben) ausgewählt war, wurde daraus bei einem

Structur des Collagens, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. II, 1879, S. 322) im Mittel: 50,75 % C, 6,47 % H, 17,86 % N, 24,32 % O und 0,6 % S. » den Schwefelgehalt 0,6 % als von Hofmeister dargethan an. Dem ist jedoch nicht ganz so, da dieser Forscher in der citirten Arbeit des Schwefelgehalts des Collagens (bezw. Glutins) mit keinem einzigen Wort erwähnt, somit indirekt seine Auffassung des Glutins als eines schwefelfreien Körpers kundgebend. Der von Hofmeister selbst angegebene Werth für O beträgt 24,92 % — nicht wie Neumeister ihn angibt 24,32 % —, und wenn man ihn zu den C-, H- und N-Werthen addirt, wird die Summe denn auch genau 100 %.

1) Grösstentheils aus dem bei der Fabrikation verwendeten Wasser stammend.

Vor ein paar Jahren fand ich ein dem Aussehen nach schönes und hinsichtlich seiner Freiheit von fremden organischen Stoffen untadeliges Gelatinepräparat, das infolge starker Verunreinigung durch Sulfat Schwefelwerthe lieferte, welche sogar über 1 % hinausgingen (bei 2 Analysen 1,02 bezw. 1,05 %).

2) Handelsmarke: «WH Nr. 1866. Qualität Extra Gelatine» (Golddruck.)

anfänglichen Versuche ein Glutinpräparat (Nr. I) durch 24stündiges Auslaugen mit 0,1%iger Kalilauge und 7tägiges Auswaschen mit destillirtem Wasser resp. verdünnter Essigsäure dargestellt. Die Analyse ergab 0,19% Schwefel.¹⁾ Dieser auffallend niedrige Werth legte anfänglich die Vermuthung eines Analysenfehlers²⁾ nahe, seine Richtigkeit wurde jedoch von zwei weiteren Bestimmungen, die 0,20% ergaben, bestätigt. Unwillkürlich warf sich die Frage auf, ob dasselbe Gelatinematerial bei grösserer Energie der Kalibehandlung wohl noch schwefelärmere oder vielleicht gar gänzlich schwefelfreie Glutinpräparate liefern möchte. Um dies zu ermitteln, wurden 5 Versuche mit verschiedenartiger Intensität der Kalieinwirkung angestellt. Aus jedem Versuche ging ein Glutinpräparat hervor (Nr. II—VI), das auf seinen Schwefelgehalt hin analysirt wurde. Die Anordnung des Reinigungsverfahrens nebst den Ergebnissen der Analyse sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

| Nr. des Glutinpräparates | Auswaschung während insgesamt (Tage) | Auswaschung mit Kalilauge während (Tage) | Concentration der Kalilauge (%) | Schwefelgehalt des Glutins (%) |
|--------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| I | 8 | 1 | 0,1 | 0,20 |
| II | 12 | 4 | 0,1 | 0,20 |
| III | 12 | 8 | 0,1 | 0,18 |
| IV | 26 | 20 | 0,1 | 0,20 |
| V | 26 | 20 | 0,2 | 0,20 |
| VI | 16 | 10 | 0,5 | 0,20 |

1) Hier und in der Folge werden die Analysenresultate auf aschefreie Trockensubstanz berechnet angegeben. Bei sämtlichen Schwefelbestimmungen bediente ich mich der von Hammarsten (L S. 283 ff.) auf ihre Fehlerquellen hin so sorgfältig kontrollirten Liebig'schen Methode. Von dem Untersuchungsmaterial wurden per Analyse etwa 2,0 g, in keinem Falle weniger als 1,8 g verbraucht. (Als weniger angemessen ist zu bezeichnen, dass Faust (G) bei Schwefelbestimmungen in Bezug auf ein so schwefelarmes Material, wie das Glutin es ist, sich öfters mit einer Quantität von 0,5—0,6 g, ja einmal mit nur kaum 0,4 g per Analyse, begnügt.)

2) Die obenwähnte, in einer neuen amerikanischen Zeitschrift erschienene Arbeit van Name's war mir damals nicht bekannt. Erst nach Abschluss der einschlägigen Laboratorienarbeiten erfuhr ich von

Gleichzeitig wurde ein Auswaschungsversuch nur mit destillirtem Wasser während 12 Tage gemacht; das erhaltene Glutinpräparat (Nr. VII) enthielt 0,22 % Schwefel.¹⁾ Die Untersuchung des diesen Glutinpräparaten zu Grunde liegenden Materials (Gelatine),²⁾ das notorisch sulfathaltig war, ergab einen Schwefelgehalt von nur 0,49 %.

Was ist nun aus diesen Versuchen zu folgern?

1. Dass in den gegebenen Fällen der für das Glutin allgemein angenommene Schwefelgehalt von 0,5—0,6 % unter keinerlei Umständen zu erreichen war.

2. Dass der in diesem Fall beobachtete niedrige Gehalt an Schwefel nicht auf das Reinigungsverfahren (Kalibehandlung) zurückzuführen war, da im Grossen und Ganzen schon durch die einfache Extraction mit Wasser derselbe Schwefelwerth erzielt wurde, dass es mit anderen Worten in diesem Falle des Verfahrens mit alkalischer Extractionsflüssigkeit nicht bedurfte, um ein von fremden, organischen schwefelhaltigen Substanzen (Eiweissstoffen u. A.) freies Präparat zu gewinnen.

3. Dass demnach im Handel zufällig Gelatine von solcher Beschaffenheit angetroffen wird, dass sie nach einfacher Extraction mit Wasser einen ebenso niedrigen³⁾ Schwefelgehalt ergibt, wie er überhaupt bisher bei irgend einem mit der grössten Sorgfalt gereinigten Glutin hat erzielt werden können.

4. Dass der hier gefundene niedrige Gehalt an Schwefel — da er den äusserst verschiedenen Intensitätsgraden der

ihrer Existenz; der gütigen Vermittlung der Herren Prof. Zuntz und Dr. Loewy verdanke ich die Beschaffung des fraglichen Heftes jener im hiesigen Lande nicht zugänglichen Zeitschrift.

1) Die Präparate I—VII zeigten dieselbe vorzügliche Gelatinirungsfähigkeit, wie die ursprüngliche Gelatine, und zwar bei der Prüfung von resp. 1 %igen Lösungen.

2) Als Präparat Nr. VIII beziffert.

3) Die Aussage van Name's (Z S. 126): «In the content of sulphur however, there is a wide difference [from commercial gelatin], pure gelatin from tendons containing only 0,25 per cent of this element» ist freilich im Grossen und Ganzen richtig, auf jeden einzelnen Fall aber nicht zutreffend.

Alkalieinwirkung gegenüber gar keine entsprechende Schwankung andeutet — nicht auf rückständige schwefelhaltige Verunreinigungen zurückzuführen ist, sondern im Glutin selbst fest gebunden ist und demnach das Vorhandensein eines schwefelfreien Glutins entschieden verneint.

Bei einem Blick auf die bisher betreffs des Schwefelgehalts des Glutins mitgetheilten Werthe fällt es in die Augen, dass die bei verschiedenen Gelegenheiten und an verschiedenem Materiale beobachteten Schwefelwerthe sich auf zwei verhältnissmässig abgegrenzte Gruppen vertheilen, deren eine etwa $\frac{1}{4}$ ‰, die andere den doppelten Betrag, $\frac{1}{2}$ ‰, darweist.

Ebenso gewiss, wie das Vorhandensein jenes niedrigeren Schwefelgehaltes (etwa $\frac{1}{4}$ ‰) nachgewiesen worden (von van Name und Verf.), ebenso unmöglich ist es, die Gültigkeit des höheren Gehalts (etwa $\frac{1}{2}$ ‰) mit der Muthmassung von der Hand zu weisen, dass das infolge der Analyse zu der letzteren Kategorie zu rechnende Glutin nach sorgfältigerem Reinigen Schwefelwerthe des niedrigeren Typus gezeigt haben würde. Um beispielsweise das vom Verf. (W) studirte Fischschuppenglutin zu erwähnen, so sei daran erinnert, dass dieses einen durchschnittlich 0,52 ‰ betragenden Schwefelwerth enthaltende Glutin aus einem Material dargestellt wurde, welches in seiner physikalischen Beschaffenheit (äusserst dünne Lamellen) ganz besonders günstige Bedingungen für effectives Auswaschen des Collagens vor dessen Glutinwandelung darbietet, und dass ein sorgfältiges Auswaschen ihm denn auch thatsächlich bei der Herstellung des Analysenmaterials zu Theil wurde (l. c. S. 128). Betreffs der Mehrzahl der oben (S. 476) citirten Glutinschwefelwerthe (annähernd 0,6 ‰), welche aus nur mit Wasser gereinigtem Material gewonnen wurden, mag wohl anzunehmen sein, dass sie bei sorgfältigerem Reinigen, z. B. mit der oben vorgeschlagenen Alkalibehandlung, ein wenig niedriger geworden sein möchten und sich also dem Werthe 0,5 ‰ etwas mehr genähert hätten; dass sie aber durch ein weiteres, an dem Materiale — dem ursprünglichen Collagen oder dem fertigen Glutin — angebrachtes Reinigungsverfahren bis auf die Zone der niedrigeren Werthe hätten reducirt werden können,

scheint mir bei reiflicher Ueberlegung undenkbar.¹⁾ Es erübrigt nun noch, jene letzthin von Faust (loc. cit.) veröffentlichten Schwefelwerthe in Erwägung zu ziehen, welche, nur mit wenigen Hundertstel Procent unter 0,5% hinabgehend, bei der Analyse ausserordentlich sorgfältig gereinigter Präparate verschiedener Herstammung gewonnen worden sind. In diesen Werthen (0,49, 0,48 bezw. 0,46), einschliesslich des vom Verf. für das Fischschuppenglutin erzielten Werthes, 0,52%, glaube ich einen ungefähr exacten Ausdruck für die höheren Glutinschwefelwerthe erblicken zu dürfen.

Kurz, der Thatsache, dass die bisher nachgewiesenen Werthe des Glutinschwefels im Ganzen sich einem der beiden Werthe $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ % anschliessen, während dazwischen eine, freilich recht begrenzte, freie Zone gelegen ist, entnehme ich den Anlass, die Hypothese aufzustellen, dass es in Bezug auf die Grösse des Schwefelgehalts zwei Typen Collagen bezw. Glutin gibt, die sich von einander dadurch unterscheiden, dass der eine 1 Atom Schwefel im Molekül gegenüber 2 Atomen bei dem anderen, oder vorsichtiger ausgedrückt, nur halb so viele Schwefelatome wie der andere enthält. Insofern

1) Anderer Meinung ist offenbar van Name (Z S. 124), der, nachdem er das Vorhandensein eines Glutins mit 0,25 % Schwefelgehalt nachgewiesen, hieraus folgert: «Undoubtly the small percentage of sulphur, as contrasted with those in the older analyses [0,6 %] is due to the more complete removal of mucin [vom Verf. cursiv] in these preparation, for, as been recently found, the sulphur-content of mucin from tendons is quite high, 2,32 per cent.»

Gegen eine solche Deutung der Thatsachen muss ich jedoch Einspruch erheben. Man bedenke, dass eine durch Verunreinigung mit organischer, schwefelhaltiger Substanz bewirkte Steigerung des Schwefelgehalts eines Glutinpräparats von dem als das Richtige supponirten Werthe 0,25 bis auf 0,6 % — gesetzt, dass die Verunreinigung sogar den hohen Schwefelgehalt von 2,3 % besässe — immerhin etwa 17 % der fremden Substanz erheischen müsste, und dass eine so hochgradige Verunreinigung sich natürlich nicht der Entdeckung sollte haben entziehen können bei der Untersuchung der qualitativen Reactionen des Präparates. (Prüfung der Fällbarkeit Säuren gegenüber, auf bleischwärenden Schwefel, auf reducirende Substanz nach Kochen mit verdünnter Mineralsäure u. s. w.).

erscheint diese Annahme ansprechend, als mit ihrer Guttheissung der Widerspruch zwischen den auf diesem Gebiete bisher gemachten Beobachtungen wesentlich vermindert wird. Falls diese Zerlegung sich als zutreffend erweist, wäre die durch eine Untersuchung gut gereinigten Glutins mit bekanntem Ursprung zu gewinnende Feststellung des Verbreitungsgebietes jedes dieser zwei Typen von Interesse.

Wenn künftige Untersuchungen nun auch bestätigen sollten, dass man mit Recht zwischen — um eine alterthümliche Ausdrucksweise zu gebrauchen — «einfach geschwefeltem» und «doppelt geschwefeltem» Glutin unterscheiden könne, so ist daraus aber nicht zu folgern, dass die Schwefelatome der letzteren Art in ihrer Bindungsform untereinander verschieden sein müssen. Im Gegentheil sprechen alle bisher bekannten Verhältnisse dafür, dass der Schwefel bei jedem gut gereinigten Glutin, ganz abgesehen davon, ob er in dem $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ 0/0 näher liegenden Betrage darin vorkommt, in sogen. fester¹⁾ Bindung vorhanden ist, da die Prüfung mit alkalischer Bleilösung — in Bezug hierauf waltet völlige Einigkeit in der Litteratur — stets negativ ausgefallen ist.

Als experimentellen Beweis der ausserordentlich festen,

1) Der «fest»gebundene Schwefel, der eine geraume Zeit lang auch als «oxydirter» bezeichnet wird — im Gegensatz zu dem «lose» gebundenen Schwefel, welcher, obschon eine Collectivbezeichnung mehrerer verschiedener Bindungsarten ausmachend, dennoch den Beinamen «unoxydirter» für sich beanspruchen könnte —, sollte nicht mehr mit diesem Adjectiv («oxydirt») vereint werden, da es nunmehr immer offener geworden, dass hier (in Bezug auf Proteinstoffe überhaupt) von keinem an Sauerstoff gebundenen Schwefel die Rede ist, sondern von der Bindung dieses Elements innerhalb der Merkaptangruppe, einer Bindungsform, die mit den Sauerstoffverbindungen des Schwefels die Eigenschaft gemeinsam hat, dass sie mit alkalischer Bleilösung nicht reagirt.

Wenn van Name (Z S. 125) in dem Satze «Further the above samples of gelatin give no reaction for mercaptan-sulphur with plumbic acetate and potassium hydroxide» jene Schwefelbindungsform, welche mit alkalischer Bleilösung reagirt, als Merkaptanschwefel bezeichnet, so ist dies wohl nur als eine unabsichtliche Verwechslung des Ausdrucks zu betrachten.

organischen Bindung des Schwefels im oben erwähnten, 0,20% Schwefel enthaltenden Glutin sei beiläufig das Ergebniss einiger Oxydationsversuche erwähnt.¹⁾

| Versuchsnummer | Oxydationsmittel | Gewonnene Menge BaSO ₄ g | Oxydirt er Schwefel % |
|----------------|--|--|--------------------------|
| 1. | Conc. Salpetersäure (Spec. Gew. 1,39) | 0,007 | 0,019 |
| 2. | Rauch. Salpeters. (Spec. Gew. 1,50) | 0,0045 | 0,012 |
| 3. | Conc. Königswasser (= 1 Vol. rauch. Salpeters. + 3 Vol. conc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19) | 0,0065 | 0,018 |

Trotz der wohlbekannten Energie der benutzten Reactionsmittel, die sogar in reichlichem Ueberschuss und unter Erhitzung zur Verwendung kamen, war also nur ein geringer Bruchtheil des Glutinschwefels zu Schwefelsäure oxydirt worden: von den ursprünglichen 0,20% entzogen sich 0,18—0,19% einer solchen Einwirkung. Eine andere Frage wirft sich auf, welches Schicksal die Hauptmasse des Schwefels in Folge der bei jener energischen Behandlung unvermeidlichen Destructio des Glutinmoleküls erlitten hat. Obgleich meine daraufhin

1) Bei jedem Versuche gelangte eine so grosse Menge des Glutinpräparats Nr. I zur Verwendung, dass sie genau 5 g aschefreier Trockensubstanz entsprach. In einem mit einem Uhrglase überdeckten Glasbecher wurde jede solche Portion mit 75 ccm. der betreffenden Oxydationsflüssigkeit behandelt — die zur Verwendung gelangenden Salpeter- und Salzsäuren waren durch Umdestilliren von jeder Verunreinigung mit Schwefelsäure befreit —, zuerst 24 Stunden in Zimmertemperatur, dann im Sandbade 2 oder mehr Tage (davon ein Weilchen mit der Mischung in vollem Sieden). Je nachdem die Concentration des Inhalts eintrat, wurden die Becher ins Wasserbad gebracht, wo die Verdampfung der Reactionsmischung so lange andauerte, bis ein fester Rückstand gewonnen wurde. Nachdem der Rückstand in der Wärme des Wasserbades mit Salzsäure abgeraucht, wurde unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln die Menge des während des beschriebenen Verfahrens zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels bestimmt.

unternommenen Versuche wegen der technischen Schwierigkeiten bei der Isolirung des schwefelhaltigen Endproduktes noch keinen Abschluss gefunden, und man demnach nicht behaupten darf, dass das Resultat endgültig festgestellt sei, will ich indes auf meine bisherigen Beobachtungen gestützt, als höchst wahrscheinlich erklären, dass der Glutinschwefel nach einem Oxydationsverfahren obiger Art hauptsächlich als Methylsulfonsäure, CH_3HSO_3 , wiederzufinden ist.

Anlässlich einer im Lehrbuch Neumeister's (Ä S. 47) vorkommenden Angabe, dass das Glutin, obschon es «den leicht abspaltbaren Schwefel der Eiweisskörper» nicht besitze, bei der Zersetzung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff abgebe, habe ich das Glutinpräparat Nr. I daraufhin geprüft, habe aber ein völlig negatives Resultat erhalten. In einem Glaskolben wurde das Glutin mit concentrirter Salzsäure (specifisches Gewicht 1,19) übergossen, und durch den in das lebhaft kochende Wasserbad hinabgesenkten Kolben wurde ein Luftstrom geleitet, der dann durch eine Absorptionsflasche mit Kalilauge hindurchgelassen wurde. Nach einigen Stunden wurde der noch immer alkalische Flascheninhalt mit einem Zusatz von Bleiacetat resp. Nitroprussidnatrium geprüft, ohne dass dadurch eine Sulfidreaction erzielt wurde. Obgleich dieser nur an einem Glutinpräparate ausgeführte Versuch streng genommen nur beweist, dass die Behauptung Neumeister's nicht auf jedes Glutin zutrifft, hege ich dennoch Zweifel, dass es überhaupt gelingen sollte, an irgend einem von fremden, organischen Schwefelverbindungen gut gereinigten Glutin, es möge dem schwefelreicheren oder dem schwefelärmeren Typus angehören, ein entgegengesetztes Resultat zu erlangen.

3. Verhalten zu Millon's Reagens.

Betreffs des Verhaltens des Glutins zu diesem bei physiologisch-chemischen Untersuchungen so fleissig benutzten und in vielen Fällen werthvollen Reagens begegnet Einem allgemein¹⁾ in Specialarbeiten und Lehrbüchern die Angabe, dass eine schwache

1) Eine isolirte Stellung behauptet in dieser Frage W. Krukenberg (R S. 174), der Einzige, welcher über ein von ihm untersuchtes

Rothfärbung eintrete, mit anderen Worten, ein positiver Ausfall, wenn schon ein erheblich schwächerer als der von der Prüfung z. B. echter Eiweissstoffe bekannte. Bisweilen wird diese Angabe ohne jedweden Commentar angeführt (Weiske, I' S. 462; F. Hoppe Seyler, Q S. 271), öfters mit einer zurückhaltenden Bemerkung gegenüber der Bedeutung des positiven Ausfalls. Hierbei beobachtet dieser oder jener Autor (Hammarsten, K S. 306; Kühne, S S. 358) eine gewisse Vorsicht, beispielsweise die Möglichkeit oder gar Wahrscheinlichkeit muthmassend, dass der positive Ausschlag nicht dem Glutine selbst angehöre, sondern auf eine Verunreinigung mit anderen Proteinstoffen zurückzuführen sei, während Andere (Neumeister, Ä S. 47;²⁾ Salkowski, A' S. 267)³⁾ mit Bestimmtheit für die Richtigkeit dieser Annahme eintreten.

Dieser unter den wissenschaftlichen Forschern weitverbreiteten Anschauungsweise tritt letzthin van Name (Z S. 128) ganz entschieden entgegen, indem er sich auf die Ergebnisse stützt, welche seine Untersuchungen des vorerwähnten, umsichtig gereinigten, schwefelarmen Glutins geliefert. Er schliesst seine Abhandlung mit folgender, hier in wörtlicher Uebersetzung wiedergegebener Aussage: «Die Reaction fällt allzu kräftig aus, um auf Spuren verunreinigenden Eiweisses bezogen zu werden, wie man sie im Allgemeinen hat deuten wollen. Viel mehr wahrscheinlich ist die Annahme, dass die Atomgruppen — monohydroxylierte Benzolkerne — welche sich durch Rothfärbung mit Millon's Reagens kundgeben, und welche im Eiweissmolekül so reichlich vertreten sind, im Molekül des Glutins verhältnissmässig sparsam vorkommen».

Glutin berichtet, das bei der Prüfung mit dem erwähnten Reagens keine Färbung ergeben haben sollte. Die Darstellung eines so beschaffenen Glutins lässt er auf der lang andauernden Extraction des Collagens mit 5—10%iger Natronlauge und nachfolgendem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser beruhen.

2) «. gibt der Leim noch eine schwache Millon'sche Reaction, welche nicht auf das Glutin, sondern auf beigemishtes Eiweiss zu beziehen ist.»

3) «Die geringe Rothfärbung ist auf Beimischung von Albumosen oder Pepton zu beziehen.»

Ogleich ich in einigen anderen auf das Glutin bezüglichen Fragen nicht ganz mit van Name übereinstimme, muss ich ihm in diesem Punkte entschieden beipflichten, und zwar nicht nur deswegen, weil ich schon während früherer Untersuchungen von Glutin verschiedener Herkunft veranlasst gewesen, die Richtigkeit der obwaltenden Meinung anzuzweifeln, sondern besonders deshalb, weil die Prüfungen meiner oben beschriebenen Glutinpräparate mich zu der gleichen Auffassung geführt haben. Folgender diesbezüglicher Versuch war dabei entscheidend.

Von den Glutinpräparaten Nr. I—VI (mit Kali behandelt), Nr. VII (nur mit Wasser extrahirt) und Nr. VIII (die ursprüngliche Gelatine) wurde — indem der Gehalt an Wasser und Asche jedes einzelnen Präparates berücksichtigt worden — eine Quantität abgewogen, welche in warmem Wasser gelöst eine 50 ccm. betragende Lösung mit einem Gehalt an 4% organischer Trockensubstanz ergab. Diese betreffs der Concentration demnach auf einer Stufe stehenden Lösungen wurden unter gleichartigen Verhältnissen mit dem Millon'schen Reagens geprüft. In verschiedenen Probenröhren wurden 10 ccm. jeder Lösung mit dem gleichen Volumen eines sehr verdünnten Reagens gemischt und dann die acht Probemischungen gleichzeitig ins Wasserbad hereingesenkt. Innerhalb des Bruchtheils einer Minute erschien in sämtlichen Proben eine bestimmt wahrnehmbare Rothfärbung, die während der nachfolgenden Minuten etwas gesteigert wurde. Sowohl als die Probemischungen nach 5 Minuten dem Wasserbade entnommen wurden, als später, nach dem Abkühlen, war die Färbung in allen Proben von derselben Stärke; weder Verf. noch zwei andere mit derartigen Beobachtungen vertraute Personen waren trotz ernstern Bemühens im Stande, eine der Proben in Bezug auf den Färbungsgrad von den anderen auszuscheiden.¹⁾

1) Auch bei der Prüfung mit der Xanthoproteinsäurereaction, die ja betreffs Proteinstoffe im Allgemeinen mit der Millon'schen parallel verläuft, ergab sich, besonders bei Uebersättigung mit Ammoniak, bei allen acht Lösungen ein durchaus deutlicher positiver Ausschlag, und zwar hier ebenfalls ohne einen bemerkbaren Unterschied bezüglich des Färbungsgrades der verschiedenen Proben.

Wenn das positive Verhalten des Glutins der Millon'schen Reaction gegenüber thatsächlich nur das Vorhandensein unvermeidlicher, accessorischer Beimischungen (Eiweissstoffe, Mucin u. A.) anzeigen sollte, hätten Glutinpräparate, welche einer in Bezug auf die Entfernung solcher Beimischungen so differenter Behandlung unterzogen waren, wie es im vorliegenden Falle geschehen, nothwendiger Weise wenigstens eine Abstufung im Reactionsresultate ergeben müssen; eine solche konnte jedoch, wie eben erwähnt worden, nicht einmal bei der Vergleichung der extremen Proben beobachtet werden: der Präparate Nr. V und VI (d. h. der am kräftigsten mit Kali behandelten) gegenüber den Präparaten Nr. VII und VIII (der nur mit Wasser extrahirten, bezw. der ursprünglichen Gelatine).¹⁾

Der zuerst von van Name ausgesprochenen und auch von mir gehegten Ueberzeugung steht besonders die Angabe W. Krukenberg's (siehe oben S. 484, Fussnote) in bestimmtem Widerspruch gegenüber. Da ich indes beobachtet habe, dass je nach der Art und Weise, wie mit der Millon'schen Reaction verfahren wird, dasselbe Glutinmaterial das eine Mal eine deutliche und bleibende, ein anderes Mal aber nur eine rasch vorübergehende Färbung darweist, dass mit anderen Worten bei ungeeigneter Anordnung ein positiver Ausfall sich der Beachtung entziehen kann, so wage ich in diesem Umstande eine Erklärung der Entstehung jener von keinem Anderen bestätigten Krukenberg'schen Angabe zu erblicken. Wenn man dem Uebersehen eines etwaigen positiven Ausschlages bei der Prüfung des Glutins mit dem Millon'schen Reagens vorbeugen will, sollte man nur eine ganz geringe Menge des Reagens zusetzen oder sich eines im Voraus stark verdünnten Reagens bedienen, denn ein Ueberschuss bewirkt, dass die Färbung — auch wenn sie wenige Augenblicke zum Vorschein kommt — schnell und zwar de-

1) Dass nicht einmal die ursprüngliche Gelatine eine kräftigere Färbung lieferte, als die übrigen Präparate, wird dadurch erklärt, dass hier zufällig eine aussergewöhnlich reine Handelssorte verwendet wurde.

finitiv verschwindet.¹⁾ Die nachstehenden Versuche theilen hierüber Näheres mit.

Von aus den Präparaten Nr. I—VIII hergestellten 2⁰/₁₀igen Glutinlösungen wurden je 10 ccm. abgemessen und diese Proben auf 2 Serien, A und B, vertheilt. Den Proben der Serie A wurden je 10 ccm. vom unverdünnten Millon'schen Reagens zugefügt, denen der Serie B die gleiche Menge eines mit 8—10 Volumina destillirten Wassers verdünnten Reagens. Die Proben wurden ins Wasserbad eingesenkt.

Serie A: Während der ersten $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute, d. h. ehe die Probemischung die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hatte, erschien eine Rothfärbung, die aber fast augenblicklich verschwand und während der bis auf die Dauer von 10 Minuten fortgesetzten Erhitzung nicht wieder bemerkbar wurde, sondern von einer schwachen Gelbfärbung (= Xanthoproteinsäurereaction) ersetzt wurde.

Serie B: Nach und nach zeigte sich die Rothfärbung, die, nachdem sie binnen weniger Minuten ihr Maximum erreicht, während der weitere 10 Minuten lang dauernden Erhitzung unverändert blieb.

Die eben besprochenen Versuche geben leicht zu verstehen, dass, falls man sich des in der Serie A benutzten Reagenszusatzes bedient hätte, und wenn man — nachdem die Probengläser in ein gewöhnliches, undurchsichtiges Wasserbad gebracht worden — sie erst nach etwa einer Minute zwecks Beobachtens wieder herausgenommen hätte, jene flüchtige Färbungserscheinung nothwendiger Weise gänzlich übersehen worden wäre.

1) Die Vorschrift Salkowski's (A' S. 267): « zweckmässig erhitzt man zuerst die Leimlösung zum Sieden, tropft einige Tropfen [vom Verf. cursiv.] Millon's Reagens hinzu und erhitzt dann weiter », lässt Einen ganz deutlich zwischen den Zeilen lesen, dass S. die gleiche Erfahrung gemacht hat.

4. Verhalten zu Ferrocyankalium und Essigsäure.

a) Einleitung.

Sogar in so später Zeit wie Anfangs dieses Jahrzehnts hatte das Verhältniss des Glutins zur obengenannten Reagentiencombination noch keine streitigen Auffassungen veranlasst. Allgemein war die Angabe, dass Glutin von Ferrocyankalium + Essigsäure (bezw. Salzsäure) nicht gefällt werde.¹⁾ Ja, man meinte sogar in diesem Umstande ein Unterscheidungsmittel zwischen dem Glutin und der Mehrzahl der Eiweissstoffe zu besitzen. Den ersten Stoss versetzte Hammarsten dieser damals so verbreiteten Ansicht in seinem 1891 erschienenen Lehrbuche (M S. 32) mit den Worten: «Von gelbem Blutlaugensalz kann eine mit Essigsäure angesäuerte Leimlösung bei vorsichtigem Zusatz des Reagens gefällt werden». In dem zwei Jahre später erschienenen Lehrbuche von F. Hoppe-Seyler (Q S. 271) findet man dieselbe Auffassung und neulich (1897) hat van Name (Z S. 129) sich ihr angeschlossen. Andererseits hat die ältere Auffassung sich in den verhältnissmässig neuerschiedenen Lehrbüchern Neumeister's (Ä S. 47) und Salkowski's (A' S. 266) — beide im Jahre 1893 veröffentlicht — unverändert bewahrt.

Dieser Sachlage gegenüber fragt man sich unwillkürlich: was mag der Anlass sein, dass eine scheinbar so einfache Frage so diametral verschieden beantwortet worden, und was mag vor Allem bewirkt haben, dass von den sich mit ihr beschäftigenden Forschern nur wenige, und zwar erst jüngst, mit der betreffenden Reagentiencombination positive Resultate verzeichnen haben können? Der Grund ist ganz gewiss darin zu erblicken, dass diese für das Glutin durchaus charakteristische Fällungsreaction gegen einige bei dem Ausführen zur Wirkung kommende Nebenumstände, deren jeder einzelne das Eintreten der Reaction behindern kann, äusserst

¹⁾ Lehmann, T S. 373; Gerhardt, H S. 510; Gorup-Besanez, I S. 141; Hammarsten, K S. 306; Verf., U S. 232.

(Bei Gerhardt und Gorup-Besanez ist das Ansäuern der Flüssigkeit nicht direkt angegeben.)

empfindlich ist, und dass man diesen Umständen bisher nicht die gebührende Aufmerksamkeit zugewandt hat.

Eine wichtige Fehlerquelle hat bereits Hammarsten hervorgehoben, nämlich die Löslichkeit des Niederschlags im Ferrocyankaliumüberschuss, woraus zu folgern ist, dass eine unvorsichtige Zugabe dieses Reagens das Nichteintreten des Niederschlags nach sich ziehen kann. Eine diesbezügliche Warnung bringen denn auch Hoppe-Seyler und van Name.

Es finden sich aber, nach dem, was ich durch eingehenderes Studiren dieser Reaction ermittelt habe, noch andere verschiedene Ursachen des Misslingens der Reaction. Dieser Fehlerquellen wird in der nächsten Abtheilung Erwähnung gethan.

b) Eigene Versuche.

a) Methodik.

1. *Glutmaterial.* Verwendet wurden theils Präparat Nr. VIII mit einem Gehalt an Asche von 1,87%, theils ein daraus durch energisches Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und destillirtem Wasser dargestelltes Präparat (Nr. IX) mit einem Aschengehalt von 0,22%.

Die Stärke der benutzten Glutinlösungen wurde mit Bezugnahme auf den Gehalt der Präparate an Feuchtigkeit und Asche berechnet, und die nachstehenden Glutinwerthe beziehen sich also auf aschefreie Trockensubstanz. Bei den Hauptversuchen kamen Concentrationen von 1, 2, 4 bezw. 8% zur Verwendung.¹⁾

2. *Reagenlösungen.* Verwendet wurden 10%ige Wasserlösungen von krystallisirtem Ferrocyankalium, Essigsäure und Chlornatrium.

1) Mit dem Procentgehalt einer Lösung ist überall in dieser Abhandlung die Gesamtzahl der betreffenden Substanz in 100 ccm., nicht in 100 g der Lösung gemeint. Dieses Bezeichnungsverfahren ist zwar theoretisch nicht ganz correct, veranlasst jedoch keinerlei Irrthum, wenn es consequent angewandt wird, und bei Arbeiten der vorliegenden Kategorie ist es mit erheblichem praktischen Vortheil verknüpft.

3. *Allgemeine Anordnung.* In Probenröhren wurden je 10 ccm. der fraglichen, kurz zuvor dargestellten und bis auf Zimmertemperatur abgekühlten Glutininlösung gegossen. Ohne Verzug wurde in einen kleinen Messcylinder die berechnete Menge Essigsäure gegeben — in gewissen Versuchen ausserdem die berechnete Menge Chlornatriumlösung — nebst soviel destillirtem Wasser, dass die ganze Mischung (aus Essigsäure, destillirtem Wasser, eventuell Chlornatriumlösung) 10 ccm. minus die berechnete Menge der Ferrocyankaliumlösung ausmachte. Diese Mischung wurde in die Glutininlösung gegossen und mit ihr gemischt, worauf die berechnete Menge der Ferrocyankaliumlösung aus einer feingraduirten Pipette zugesetzt wurde. Das gesammte Volumen der Reactionsmischung belief sich demnach für jede Probe auf genau 20 ccm.¹⁾

Nach sofortiger Vermischung des Proberohrinhalts begann die Beobachtung, die — falls der Niederschlag nicht schon früher zum Vorschein kam — $\frac{1}{2}$ Minute lang fortgesetzt wurde. Als positives Ergebniss wurde jede Probe verzeichnet, in der ein deutlicher, flockiger Niederschlag während der erwähnten Zeit beobachtet wurde; als negative die übrigen, in denen nach jener Periode die Flüssigkeit entweder klar blieb oder nur eine Opalescenz oder — in einzelnen Fällen — eine unbestimmte, nicht flockige Trübung darwies. In den Versuchsprotokollen bezeichnet « $+ 15^{\circ}$ C.» die jedesmalige Zimmertemperatur, in diesem Falle $+ 15^{\circ}$ C. oder ein wenig höher, bis höchstens $+ 18^{\circ}$ C. Bei den mit bestimmter Temperatursteigerung bis $+ 30^{\circ}$ C. angestellten Versuchen wurden sowohl die Glutininlösung, die Reagenzlösungen und das zu verwendende destillirte Wasser, als auch die Mess- und Beobachtungsgefässe in ein Wasserbad von der betreffenden Gradzahl versenkt.

Der Uebersichtlichkeit halber werden nachstehend nicht die bei den Versuchen direkt verwendeten Reagenzlösungs-

1) Der Glutiningehalt in der Reactionsmischung war demnach genau halb so gross wie derjenige der betreffenden Glutininlösung.

mengen sondern die mit ihrer Hülfe berechneten Procentzahlen der fraglichen Substanz (krystallisirtes Ferrocyankalium, Essigsäure u. s. w.) in der Reactionsmischung angegeben, welches Berechnungsverfahren auch in Bezug auf das Glutin selbst (und dessen Aschenbestandtheile) angewandt wird.

In jeder besonderen Versuchsgruppe (insgesammt 48 St.) wurde verwendet:

Von Ferrocyankalium («Fck») 0,015; 0,03; 0,06; 0,125; 0,25; 0,5 bez. 1,0^{0/0};

Von Essigsäure («Ä») 0,03; 0,06; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 bezw. 4,0^{0/0.1)}

In jeder Versuchsserie (insgesammt 12 St.; je 4 Gruppen umfassend) wurde verwendet:

Von Glutin 0,5; 1,0; 2,0 bezw. 4,0^{0/0.2)}

Die Protokolle verzeichnen nur diejenigen Reagenscombinationen, welche positive Ergebnisse lieferten; mit Hülfe der obigen, in jeder Versuchsgruppe geprüften Reagensmengen ist indes die Vervollständigung der negativ ausfallenden Reagenscombinationen leicht zu bewerkstelligen, auch wenn sie z. Th. der Raumersparniss halber nicht direkt angeführt worden.

1) Wenn in den Protokollen ein Bindestrich zwei die Essigsäuremenge angegebende Ziffern verbindet, z. B. 0,25—4,0, sind die dazwischen liegenden Mengen einbegriffen. Also in dem angeführten Exempel: 0,5; 1,0 und 2,0.

2) Da die Zifferangaben der Versuchsprotokolle sammt und sonders ^{0/0} bezeichnen, wird auf das jedesmalige Hinzufügen des ^{0/0}-Zeichens verzichtet.

Die den Glutinmengen 0,5; 1,0; 2,0 und 4,0 entsprechenden Versuchsgruppen jeder Serie werden in den Protokollen als Gruppe 1, 2, 3 bezw. 4 aufgeführt, sodass die Glutinconcentration einer «Gruppe 1» immer 0,5, einer «Gruppe 3» immer 2,0 u. s. w. war.

β) **Protokolle.**

I. Glutinpräparat Nr. VIII.

A. Ohne Zusatz von NaCl.

a) Versuchstemperatur + 15° C.

Gruppe 1. Glutin: 0,5. Aschebestandtheile: approx. 0,01. Ser. 1.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + ¹⁾ |
|-------|-----------|------------------------|
| 0,06 | 0,06 —0,5 | 17 |
| 0,125 | 0,125—2,0 | |
| 0,25 | 0,25 —4,0 | |
| 0,5 | 1,0 —4,0 | |

Gruppe 2. Glutin: 1,0. Aschebestandtheile: approx. 0,02.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 0,5 | 4 |
| 0,25 | 0,5—2,0 | |

Gruppe 3. Glutin: 2,0. Aschebestandtheile: approx. 0,04.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

Gruppe 4. Glutin: 4,0. Aschebestandtheile: approx. 0,08.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

b) Versuchstemperatur + 30° C.

Gruppe 1.

Ser. 2.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 1,0 | 3 |
| 0,25 | 0,5—1,0 | |

1) = Anzahl der Reagenscombinationen, welche positives Resultat ergaben.

Gruppe 2—4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

B. Mit Zusatz von NaCl.

a) Versuchstemperatur + 15° C.

α) NaCl : 0,06.

Gruppe 1.

Ser. 3.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 0,25—0,5 | 3 |
| 0,25 | 0,5 | |

Gruppe 2—4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

β) NaCl : 0,125.

Gruppe 1—4.

Ser. 4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

b) Versuchstemperatur + 30° C.

α) NaCl : 0,06.

Gruppe 1.

Ser. 5.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 1,0 | 3 |
| 0,25 | 0,5—1,0 | |

Gruppe 2—4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

β) NaCl : 0,125.

Gruppe 1—4.

Ser. 6.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

II. *Glutinpräparat Nr. IX.*

A. Ohne Zusatz von NaCl.

a) Versuchstemperatur + 15° C.

Gruppe 1. Glutin: 0,5. Aschebestandtheile: approx. 0,001. Ser. 7.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|------------|----------|
| 0,03 | 0,06 —0,25 | 21 |
| 0,06 | 0,06 —1,0 | |
| 0,125 | 0,125—2,0 | |
| 0,25 | 0,25 —4,0 | |
| 0,5 | 1,0 —4,0 | |

Gruppe 2. Glutin: 1,0. Aschebestandtheile: approx. 0,002.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,06 | 0,25 | 12 |
| 0,125 | 0,25—2,0 | |
| 0,25 | 0,5 —4,0 | |
| 0,5 | 1,0 —4,0 | |

Gruppe 3. Glutin: 2,0. Aschebestandtheile: approx. 0,004.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|------|-----------|----------|
| 0,25 | 1,0 | 1 |

Gruppe 4. Glutin: 4,0. Aschebestandtheile: approx. 0,008.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

b) Versuchstemperatur + 30° C.

Gruppe 1.

Ser. 8.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,06 | 0,125—0,5 | 9 |
| 0,125 | 0,25 —1,0 | |
| 0,25 | 0,5 —2,0 | |

Gruppe 2.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 0,25—1,0 | 6 |
| 0,25 | 0,5 —2,0 | |

Gruppe 3—4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

B. Mit Zusatz von NaCl.

a) Versuchstemperatur + 15° C.

α) NaCl : 0,06.

Gruppe 1.

Ser. 9.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|-----------|----------|
| 0,125 | 0,25—1,0 | 7 |
| 0,25 | 0,25—2,0 | |

Gruppe 2.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|------|-----------|----------|
| 0,25 | 1,0—2,0 | 2 |

Gruppe 3—4.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

β) NaCl : 0,125.

Gruppe 1—4.

Ser. 10.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

b) Versuchstemperatur + 30° C.

α) NaCl : 0,06.

Gruppe 1—4.

Ser. 11.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

β) NaCl : 0,125.

Gruppe 1—4.

Ser. 12.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-----|-----------|----------|
| — | — | 0 |

γ) Aus den Protokollen (nebst einigen Extraversuchen) gefolgerte Schlüsse, betreffs der Einwirkung nachstehender Factoren.

1. Die Mengenverhältnisse des Fck, bezw. der \bar{A} .

Ein gewisses Minimum sowohl des Fck als der \bar{A} war in jedem einzelnen Falle von nöthen. Kein positives Resultat wurde mit 0,015 Fck erlangt und nur in einem Falle (Ser. 7, Gr. 1) mit 0,03; gewöhnlich betrug das Minimum 0,06 oder 0,125, wurde aber in 2 Fällen (Ser. 7, Gr. 3; Ser. 9, Gr. 2) bis auf 0,25 gebracht.¹⁾ Von der \bar{A} erwies die Menge 0,03 sich in sämmtlichen Fällen als ungenügend; in 2 Fällen (Ser. 1, Gr. 1; Ser. 7, Gr. 1) waren 0,06, in einem Falle (Ser. 8, Gr. 1) 0,125 hinreichend, während das Minimum in den übrigen Fällen zwischen 0,25 und 1,0 variirte.

Andererseits war ein Maximum nachweisbar, dessen Ueberschreiten das Nichteintreten der Reaction — wegen der

1) Dieser Werth repräsentirte in beiden Fällen auch das Maximum.

Löslichkeit des Niederschlages im Reagensüberschusse — befürchten liess. Betreffs Fck lag dieses Maximum, nach dem was Hammarsten u. A. betont (siehe S. 490), ausserordentlich niedrig. In allen Fällen erwies das Maximum sich als überschritten bei 1,0, und sämtliche beobachtete Maximalwerthe lagen innerhalb der engen Grenzen 0,25—0,5. Dem entgegen ergaben die Maximalzahlen der \bar{A} -Werthe ein Schwanken innerhalb weiter Grenzen, von 0,25 (Ser. 7, Gr. 1—2) bis 4,0.¹⁾

Was das gegenseitige Verhältniss der beiden Reagentien zu einander betrifft, so erheischt eine grössere Zugabe von Fck eine entsprechende Vermehrung von \bar{A} . Um ein Beispiel aus der Mitte herauszugreifen: während (in der Ser. 7, Gr. 1) 0,06 Fck schon mit 0,06 \bar{A} den Niederschlag erzeugt, erheischt 0,5 Fck mindestens 1,0 \bar{A} . Als eine Reagenscombination von allgemeinerer Gültigkeit ergab sich: 0,25 Fck mit 0,5—1,0 \bar{A} , welche in allen jenen Fällen, wo überhaupt ein positives Resultat erlangt wurde, einen Niederschlag erzeugte.

2. Die Concentration der Glutininlösung.

Hinsichtlich dieses Factors bringt das Studium der Versuchsprotokolle ganz unerwartete Ergebnisse an den Tag. Es erhellt aus ihnen, dass die Reaction bei Verwendung einer concentrirten Glutininlösung viel eher dem Misslingen ausgesetzt ist, als bei dem Gebrauch einer verdünnten. Von der Glutininmenge 0,5 ausgehend, finden wir, dass die Zahl der positiv ausfallenden Reagenscombinationen für jeden höheren Concentrationsgrad rasch abnimmt, z. B. in der Ser. 7, Gr. 1—4 von 21 bis auf 12, 1, bezw. 0 sinkt. Durchgehends war mit gar keiner Combination der betreffenden Reagentien überhaupt noch ein Niederschlag zu erlangen, falls ein gewisses, keines-

1) Oder, richtiger, in vielen Fällen einen noch höheren Werth (als 4,0), obgleich der thatsächliche \bar{A} -Maximalwerth bei dem Festhalten an konsequenter Durchführung des Untersuchungsplanes nicht mit Gewissheit ermittelt werden konnte, weil das Volumen der Reaktionsmischung bei reichlicherer \bar{A} -Zugabe über 20 ccm. (siehe S. 491) hinausgegangen wäre und also keine direkte Vergleichung der Proben weiter hätte geschehen können.

wegs sehr hohes Glutinmaximum (1,0 bei dem Präparat Nr. VIII, 2,0 bei dem Präparat Nr. IX) überschritten worden war.

Bei dem stark aschehaltigen Präparate Nr. VIII ist diese Erscheinung offenbar zum Theil auf das Vorhandensein der verunreinigenden Salze zurückzuführen, dass sie aber nicht ausschliesslich darauf beruht, sondern grösstentheils von der zu starken Glutinanhäufung in den Reagensmischungen abhängt, erhellt aus den Parallelversuchen mit dem an Asche armen Präparat Nr. IX, welches der Hauptsache nach dieselbe Eigenthümlichkeit aufweist.

Andererseits kann die Glutinmenge erheblich (unter den Werth 0,5) herabgebracht werden, ohne dass deswegen das positive Resultat ausbliebe. Bei einer Extra-Versuchsgruppe war das Optimum der Glutinconcentration sogar niedriger als jener Werth.

Vers. Glutin (Präparat Nr. VIII): 0,25. Aschebestandtheile: approx. 0,005. Versuchstemperatur + 15° C.

| Fck | \bar{A} | Anzahl + |
|-------|------------|----------|
| 0,03 | 0,06—0,125 | 21 |
| 0,06 | 0,06—1,0 | |
| 0,125 | 0,06—2,0 | |
| 0,25 | 0,25—4,0 | |
| 0,5 | 1,0 —4,0 | |

Hier wurde demnach eine höhere Zahl (21 gegenüber 17) von Fällung erzeugenden Reagenscombinationen erzielt, als bei der entsprechenden Versuchsgruppe mit der Glutinconcentration 0,5 (Ser. 1, Gr. 1).

Diese Fällungsreaction besitzt einen beträchtlichen Grad von Empfindlichkeit. Wenn die Beobachtungszeit über die in den vorhin angeführten Versuchen beobachtete Dauer von 1/2 Minute hinausging, ergab jegliche Glutinmenge bis auf 0,015 hinab bei der Prüfung beider Glutinpräparate positiven Ausschlag.

Vers. Fck: 0,25, \bar{A} : 1,0. Versuchstemperatur + 15° C.

| Glutin | Fällungsergebnis |
|--------|--|
| 0,25 | } Sofort flockiger Niederschlag. |
| 0,125 | |
| 0,06 | } Sofort Trübung; innerhalb 1/2, bzw. 3 Minuten flockiger Niederschlag. |
| 0,03 | |
| 0,015 | Allmählich eintretende Trübung, die nach 10 Minuten in einen äusserst feinflockigen Niederschlag überging. |

Aus dem Dargelegten erhellt ganz deutlich, dass es bei dem Ausführen dieser Fällungsreaction zweckwidrig wäre, um «sicher zu gehen», eine besonders starke Glutininlösung zu benutzen, im Gegentheil, mit einer schwächeren Lösung wird man des Gelingens sicherer sein.

3. Gegenwart von Neutralsalzen.

Eine Durchsicht der Versuchsprotokolle lässt den Einfluss gewahren, den NaCl, sogar in recht unbeträchtlicher Menge, auf das Ergebniss der Reaction ausübt. Schon die geringe Menge von 0,06 NaCl bewirkte eine deutliche Abnahme der Anzahl + [man vergleiche z. B. die Ser. 7, Gr. 2 (12 +) mit der Ser. 9, Gr. 2 (2 +) oder die Ser. 8, Gr. 1 (9 +) mit der Ser. 11, Gr. 1 (0 +)], und die Quantität 0,125 verhinderte in jedem Falle das Eintreten der Reaction.

Nachdem die quantitative Prüfung mit mehreren anderen Salzen¹⁾ ergeben, dass diese ausnahmslos die Fähigkeit besitzen, das Entstehen des Niederschlags zu erschweren, resp. zu verhindern, war somit die Erklärung zweier Verhältnisse — der Empfindlichkeit der Reaction gegenüber überschüssigem Fck und des unverkennbaren Einflusses des Gehaltes an Glutin-Asche — gefunden.

Um mehr direkt nachzuweisen, dass überschüssiges Fck die Entstehung des Niederschlags verhindert, und zwar nicht in

1) Ausser dem Kochsalz kamen noch Chloride von Kalium, Ammonium, Magnesium, Calcium und Baryum, Sulfate von Natrium und Ammonium, Nitrate von Natrium und Ammonium, Phosphat von Natrium und Acetate von Natrium und Baryum zur Verwendung.

Folge des Ferrocyanwasserstoffgehaltes dieser Verbindung, sondern eben in Folge seiner Eigenschaft als Neutralsalz — wodurch das Fck nur als ein vereinzelttes Exempel der allgemeinen Regel dargelegt werden würde — wurden einige Versuche mit freier Ferrocyanwasserstoffsäure¹⁾ als Ersatz des Kaliumsalzes ausgeführt, bei denen die Zugabe von \bar{A} überflüssig war. Im Uebrigen wurden die Versuche nach dem oben (S. 490—492) angegebenen Plane ausgeführt.

Vers. Glutin (Präp. Nr. IX): 0,5; 1,0, bzw. 2,0. Ferrocyanwasserstoffsäure: entsprechend 0,5; 1,0; 2,0, bzw. 4,0 Fck. Versuchstemperatur + 15° C. Sämmtliche Proben lieferten positive Ergebnisse.

Wenn wir uns des Ergebnisses bei den entsprechenden Versuchen mit Kaliumsalz (Ser. 7, Gr. 1—3) erinnern, bei denen das Maximum des Fck durchgehends niedriger als 1,0 war, kann in Bezug hierauf kein Zweifel mehr obwalten.

In manchen Fällen wird es vorgekommen sein, dass der berührte Factor — Vorhandensein von Neutralsalz — auf den Verlauf der Reaction, und demzufolge auch auf die Auffassung des Untersuchers hinsichtlich der Fällbarkeit des Glutins mit der Reagenszusammenstellung Fck + \bar{A} , störend eingewirkt hat. Es seien ein paar leicht denkbare Fälle zu nennen: a) mit einem an sich mehr als gewöhnlich aschehaltigen Glutin; b) mit einem nach dem Ausfällen mit Ammoniumsulfat einfach ausgepressten (d. h. nicht durch Dialyse oder dergl. vom Salz befreiten) Glutin; c) mit einer ursprünglich sauren²⁾ Glutin-

1) Nach der Vorschrift im Handbuch Schmidt's (E' S. 553) hergestellt und dann gereinigt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällung durch Abkühlung unter Aetherzusatz. Die krystallisirte Säure, welche bei qualitativer Prüfung keinen Ausschlag für Kalium oder Chlor lieferte, wurde in Wasser gelöst. Die beim Titriren 6,1% Ferrocyanwasserstoffsäure — etwa 12% kryst. Fck entsprechend — enthaltende Lösung wurde verdünnt, bis sie einer 10%igen Fck-Lösung entsprach, so dass sie in Bezug auf die Ferrocyanwasserstoffsäure mit der bei den übrigen Versuchen verwendeten Fck-Lösung gleichwerthig war.

2) Ein Salzsäuregehalt von nur 0,15—0,2% würde bei der Neutralisirung mit Natronlauge eine für das Verhindern der Reaction hinreichende Menge NaCl ergeben.

lösung, die vor dem Reactionsversuche neutralisirt wurde — mit jedem derartigen Versuchsmateriale würde die Reaction entschieden misslungen sein.

4. Gegenwart gewisser organischer Stoffe.

Einige freilich weniger direkt interessirende Versuche, durch welche ermittelt werden sollte, ob gewisse bei physiologisch-chemischen Arbeiten allgemein vorkommende organische Stoffe die fragliche Fällungsreaction beeinflussen, seien hier mitgetheilt.

Vers. Glutin (Präparat Nr. IX): 0,5. Fck: 0,25. \bar{A} : 1,0. Versuchstemperatur $+ 15^{\circ}$ C. Die Versuchssubstanz wurde in der Glutinlösung aufgelöst; im Uebrigen die gewöhnliche Versuchsanordnung.

| Versuchssubstanz | Fällungsergebnis |
|------------------|---|
| Aethylalkohol | In Mengen bis 5,0 ohne sichtbaren Einfluss. |
| Aethyläther | |
| Glycerin | |
| Mannit | |
| Traubenzucker | |
| Rohrzucker | |
| Harnstoff | In Mengen von 0,25 ohne deutlichen Einfluss, aber bereits bei 1,5 das positive Resultat gänzlich verhindernd. |
| Kreatin | |
| Glycocoll | |
| Asparaginsäure | |

5. Versuchstemperatur.

Dieser Factor ist unleugbar von grossem Einfluss, und zwar insofern, als die Steigerung das Eintreten des Niederschlags behindert. Es seien z. B. verglichen die bei 15° C. ausgeführten Versuche der Ser. 1, Gr. 1—2 mit denen bei $+ 30^{\circ}$ C. der Ser. 2, Gr. 1—2, welche den ersteren sonst in Allem gleich kommen. Bei jenen finden wir 17, bezw. 4 Reagenscombinationen, welche positive Resultate ergeben, bei diesen nur 3, bezw. 0.

Nach meinem Dafürhalten ist eben diese Einwirkung der Temperatur eine Fehlerquelle gewesen, welche — vielleicht nebst einer oder mehreren der hier angeführten — eine Anzahl der negativen Angaben in Bezug auf die Fällbarkeit des Glutins für $Fck + \bar{A}$ veranlasst haben mag, denn da das Glutin behufs des Lösens unbedingt Erwärmen fordert, wird leicht eingesehen, dass der Untersucher bisweilen mit einer Lösung von $+ 30^{\circ} C.$ oder einer noch wärmeren gearbeitet haben mag, da kein Grund vorlag, dem Abkühlen der Glutininlösung vor dem Ausführen der Reaction irgendwelche besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.¹⁾

6. Vorkommen des Glutins in nicht-gelatinirender Form.

Zufällig wurde die Beobachtung gemacht, dass eine 0,5%ige Glutininlösung (Präparat Nr. VIII), die mehr als eine Woche lang in Zimmertemperatur aufbewahrt worden und während der Zeit einen Fäulniss verrathenden Geruch angenommen hatte, mit $Fck + \bar{A}$ keinen Niederschlag mehr gab. Nachdem die Lösung über dem Wasserbade auf den berechneten Glutiningehalt von 4% concentrirt worden war, ohne darnach während 24-stündigen Stillstehens an kühlem Ort Anzeichen von Gelatinirung zu zeigen, wurden verdünnte Lösungen von 2,0: 1,0; 0,5; 0,25, bzw. 0,125% hergestellt und mit $Fck + \bar{A}$ in wechselnden Mengen geprüft — Alles aber mit negativem Resultat. Muthmassend, dass das Ausbleiben der Reaction möglicher Weise vom Vorhandensein löslicher Fäulnissprodukte abhängen könnte, fällte ich den Rest der 4%igen Lösung mit Alkohol, sammelte den zähen Niederschlag sofort auf und prüfte ihn in verschiedenen stark verdünnten Wasserlösungen. Auch hierdurch war kein Niederschlag zu gewinnen.

1) Siehe die Vorschrift in dem Lehrbuche Salkowski's (A' S. 266): «Die so erhaltene ungefähr 2%ige Lösung dient, nachdem sie sich etwas [vom Verf. cursiv.] abgekühlt hat, zu folgenden Reactionen . . . ».

«Zusatz von Essigsäure + Ferrocyankalium: kein Niederschlag».

Hierbei sei daran erinnert, dass eine Lösung von z. B. $+ 30$ bis $35^{\circ} C.$ nach gewöhnlicher Auffassung nicht als «warm» imponirt.

Um dieses Versuchsergebnis zu kontrollieren, wurde eine 4%ige Lösung des Präparats Nr. IX in dem Autoclaven einige Stunden lang bis auf $+ 150^{\circ}$ C. erhitzt. Die dann nicht gelatinisierende Lösung ergab bei der Prüfung in wechselnder Verdünnung das gleiche, nämlich ein negatives Resultat. Eine weitere Bestätigung, dass das Nichteintreten der Reaction keineswegs der zufälligen Existenz ungünstig beeinflussender Stoffe zuzuschreiben war, wurde durch fernere Versuche mit der bis 0,5% verdünnten, nicht gelatinisierenden Lösung erzielt. Die Versuche vertheilten sich auf 2 Parallelserien. In der ersten (Ser. A) wurde jede Probe wie gewöhnlich mit destillirtem Wasser bis auf das Volumen von 20 ccm. verdünnt, in der zweiten (Ser. B) wurde zur Erreichung desselben Volumens eine 0,5%ige Lösung unveränderten gelatinisierenden Glutins (Präparat Nr. IX) verwendet.

Vers. Fck: 0,125—0,25. \bar{A} 0,5—1,0. Versuchstemperatur $+ 15^{\circ}$ C.

Ser. A. Durchgängig negatives Resultat.

Ser. B. Niederschlag in allen Proben.

Der Versuch ergab, dass ausserhalb des Glutins liegende Hindernisse, welche etwa die Verantwortung für die negativen Fällungsergebnisse hätten tragen können, nicht existirten.

Allen Anzeichen nach gilt also die Fck $+ \bar{A}$ -Reaction nur für das echte gelatinisierende Glutin, nicht für die nicht-gelatinisierende Form (β -Glutin) oder die weiteren Umwandlungsprodukte (Gelatose, Glutinpepton u. dergl.).

5. Gelatinirung.

Die Fähigkeit, zu gelatiniren, diese Cardinaleigenschaft des echten Glutins, wird hier aus zwei speciellen Gesichtspunkten besprochen, und zwar anlässlich einiger meines Wissens bisher nicht durch Nachuntersuchung kontrollirter Litteraturangaben, deren eine die Frage vom Zusammenhange zwischen dem Aschegehalt und der Gelatinirungsfähigkeit berührt, die andere eine Erscheinung behandelt, die von den

betreffenden Verfassern mit dem Namen «die Salzdigestion des Glutins» bezeichnet wird.

1. Nimmt die Gelatinierungsfähigkeit mit der Verminderung des Aschegehaltes ab?

Diese zuerst von Nasse (Å S. 32) aufgeworfene Frage wurde von ihm bestimmt bejaht.¹⁾ Die Ansicht dieses Forschers ist ferner in einigen neueren Lehrbüchern (F. Hoppe-Seyler, Q S. 270; Hammarsten, N S. 47) erwähnt und neulich ohne Rückhalt von van Name (Z S. 127)²⁾ acceptirt worden.

Schon in einem 1897 veröffentlichten Aufsätze über die organische Substanz der Fischechuppen (W S. 134) hatte Verf. Anlass, die Richtigkeit der Nasse'schen Auffassung anzuzweifeln, weil Versuche mit sehr aschearmen, aus Fischechuppen dargestellten Glutinpräparaten sie nicht bestätigten. Diese Präparate (es waren ihrer 11, und zwar mit einem Aschegehalt von durchschnittlich 0,14 %) gaben nämlich bei einer Concentration, die sich zwischen 1 und 2 % bewegte, feste Gallerte. Meine späteren Erfahrungen verfolgen dann auch eine Richtung, mit der die von Nasse ausgesprochene Meinung sich nicht gut vereinbaren lässt.

Von 5 Glutinpräparaten,³⁾ die sich durch niedrigen Aschegehalt auszeichneten — resp. 0,13; 0,13; 0,16; 0,17 und 0,22 % —, gelatinirten sämmtliche bei einer Concentration von 1 %, ja sie zeigten schon bei 0,5 % deutlich die beginnende Erstarrung. In dieselbe Versuchsserie (Glutinlösungen genau 1 %ig) wurden 7 andere Präparate mit höherem, innerhalb

1) Nasse gibt (sich auf die Versuche Krüger's stützend) sogar der Hypothese Raum, dass aschefreies Glutin der Fähigkeit zu gelatiniren gänzlich ermangeln solle.

2) van Name bedient sich nämlich der Nasse'schen Auffassung, um den Umstand zu deuten, dass eine seiner Glutinlösungen (2 %ig; Gehalt des Glutins an Asche etwa 0,3 %) ein verhältnissmässig schwaches Gelatinierungsvermögen (« . . . some what weak power of gelatination ») darwies.

3) Vermittelst eines sorgfältigen Reinigungsverfahrens aus der in der Fussnote 2, S. 477, erwähnten Gelatine dargestellt.

weiter Grenzen (0,40—3,12 ‰)¹⁾ wechselndem Aschengehalt aufgenommen. Jede Lösung erstarrte bei Zimmertemperatur zu fester Gallerte binnen weniger Stunden, wobei nicht einmal die geringen Zeitunterschiede betreffs der Dauer bis zum Eintreten der Erstarrung der verschiedenen Lösungen darauf hinwiesen, dass die aschereicheren Präparate die weniger aschehaltigen bezüglich der Gelatinatirungsfähigkeit übertrafen.

Meine Ermittlungen stehen in schroffem Gegensatz zu der Folgerung, welcher Nasse (loc. cit.), wie es scheint, nur einen einzigen Versuch zu Grunde gelegt hatte; er beschreibt diesen u. A. mit folgenden Worten: «Der Aschengehalt des Glutins ist noch von Bedeutung für einige andere Eigenschaften des Glutins. Es nimmt erstens mit Abnahme des Aschengehaltes auch das Gelatinirungsvermögen der Glutinlösungen ab. So war bei 17° noch gerade deutlich Gelatiniren zu erkennen bei

| Glutiningehalt der Lösung | Aschengehalt des Glutins |
|---------------------------|--------------------------|
| 1,7 ‰ | 3,1 ‰ |
| 2,9 ‰ | 1,5 ‰ |
| 3,7 ‰ | 0,6 ‰ |

Ob ganz aschefreies Glutin gar nicht mehr gelatinirt? Unmöglich wäre es nicht: zeigt doch auch das aschefreie Eiweiss gewissen Fällungsmitteln etc. gegenüber ein ganz anderes Verhalten, als das aschenhaltige».

Wenn die Serie in derselben Richtung weiter ausgeführt würde, sollte z. B. Glutin mit 0,3 ‰ Aschengehalt vielleicht eine 5 ‰ige Lösung erheischen u. s. w., oder — um nicht aufs Gerathewohl bestimmte Ziffern zu nennen — unter allen Umständen eine Concentration, die den zu unterst in der Serie angeführten Werth, **3,7 ‰**, weitaus überträfe; es ist dieses aber eine Consequenz, die — wie zur Genüge aus dem Obigen hervorgeht — den Thatsachen nicht entspricht. Obschon es aussichtslos sein dürfte, die Entstehung der Ziffern, die Nasse seiner Hypothese unterbreitet, mit Bestimmtheit zu erklären, so erinnere ich daran, dass der Einfluss mancher

1) Aschengehalt: 0,40; 0,57; 1,45; 1,87; 1,96; 2,19 bezw. 3,12 ‰. Von diesen Präparaten waren einige Handelsgelatine im ursprünglichen Zustande, andere durch Kalibehandlung u. s. w. gereinigt.

physikalisch oder chemisch wirkender Mittel das Gelatinirungsvermögen des Glutins leicht modificirt, weshalb meines Erachtens die Nasse'schen Ziffern diesem oder jenem nicht mit in Erwägung gezogenen Nebenumstand ihre Entstehung verdanken dürften, mit anderen Worten, dass die in den beiden Reihen der Versuchsserie zur Schau kommende relative Regelmässigkeit zufällig und nicht als Causalzusammenhang zu deuten ist.

In einem ganz anderen als dem von Nasse berücksichtigten Sinne existirt allerdings ein Zusammenhang zwischen jenen beiden Factoren — der Gelatinirungsfähigkeit und der Gegenwart mineralischer Stoffe —, was zum Vorschein kommt, wenn der Gehalt des Glutins an solchen durch einen Zusatz von Neutralsalz auf eine excessive Höhe gesteigert wird, eine Frage, welche unter der nächsten Rubrik näher erörtert werden wird.

2. Existirt thatsächlich eine Erscheinung, wie die unter der Bezeichnung «die Salzdigestion des Glutins» beschriebene?

a) Einleitung.

Jenem Ausdruck — «Salzdigestion des Glutins» («digestion saline de la gélatine») — begegnen wir zum ersten Male in einer von Dastre u. Floresco 1895 veröffentlichten Arbeit (E), welche damit ihre Beobachtung bezeichnen wollen, dass Neutralsalze die Fähigkeit besässen, unter gewissen Bedingungen echtes, gelatinirendes Glutin in ein nichtgelatinirendes Produkt (Gelatose) überzuführen. Der Hauptzug der Auffassung jener Forscher kann durch folgende Sätze ausgedrückt werden.

a) Einfaches Beimischen des Neutralsalzes zu einer Glutininlösung verändert deren Gelatinirungsfähigkeit nicht.¹⁾

b) Erst wenn die Mischung 24—28 Stunden lang der Digestionstemperatur (+ 40° C.) ausgesetzt wird, tritt

1) «Les solutions salines (sel 1—10 0/0, gélatine 15 0/0) se gélifient à la température ordinaire et y restent indéfiniment à l'état de gelée. La présence du sel introduit à température basse ne les modifie pas, elles continuent à se liquifier à chaud et se gélifient à froid.» (loc. cit. S. 706.)

die Veränderung ein, indem — wenn Chlorid des Natriums und des Ammoniums oder Jodid des Kaliums und zwar in einer Concentration von 10% in der Reactionsmischung vorlag — die Gelatinirungsfähigkeit völlig¹⁾ zu Grunde geht,²⁾ und zwar ohne Rücksichtnahme auf die Höhe des Glutiningehalts (1, 2,5 oder 5% der Mischung).

c) Das Ausbleiben des Gelatinirens wird dadurch bedingt, dass das Glutin in Gelatose³⁾ übergeführt worden, demnach in eine chemische Umwandlung des Glutins.

d) Diese Umwandlung des Glutins ist jener völlig analog,⁴⁾ welche unter ganz anderen Verhältnissen Statt hat, z. B. bei der Einwirkung peptischer Enzyme oder gewisser Bakterien.

Als Glutinmaterial benutzten Dastre u. Floresco bei ihren Versuchen eine durch Auswässerung gereinigte Handlungsgelatine, deren Lösungen (1, 2,5 bezw. 5% Glutin in der fertigen Reactionsmischung) einer entweder antiseptischen⁵⁾ oder aseptischen⁶⁾ Behandlung unterzogen wurden, um der Fäulniss

1) Nur solche hinsichtlich des Endeffects vollgültigen Versuche habe ich experimentell wiederholt. Deswegen übergehe ich in der Darstellung Versuche mit den vorerwähnten Salzen in schwächerer Concentration (1%), ferner auch die Versuche mit Fluornatrium.

2) «Il n'en est plus de même si on porte le mélange à l'étuve à 40° et qu'on l'y abandonne pendant un temps suffisant (de 24 heures à plusieurs jours). Les liqueurs tirées de l'étuve ne se prennent plus en gelée» (loc. cit. S. 706).

«La digestion saline de la gélatine exige pour s'accomplir le contact prolongé du sel dissous avec la gélatine dissoute. On le réalise . . . en laissant séjourner le mélange de vingt-quatre à quarante-huit heures à l'étuve à 40°» (loc. cit. S. 710).

3) «Elle [la gélatine] est complètement transformée en gélatose» (loc. cit. 709). «On constate, lorsque la transformation est complète, que la solution présente les caractères de la *gélatose* . . . » (loc. cit. S. 706).

4) «La gélatine subit dans ce cas un changement tout-à-fait analogue à celui qu'elle éprouve de la part des ferments digestifs, dans l'acte de la digestion, et des microbes dans l'acte de la liquéfaction» (loc. cit. S. 709).

5) Zusatz von Thymol oder flüchtigem Senföl.

6) Sterilisirung in der Autoclave bei + 120° C. während einer Stunde.

bei den lange andauernden Digestionsversuchen vorzubeugen. Die allgemeine Versuchsanordnung wird von den Verfassern selbst durch ein Beispiel angegeben (loc. cit. S. 705).

«Ein gewisses Volumen (z. B. 25 ccm.) einer 2^o/oigen Glutininlösung, die bei + 40° C. flüssig gemacht worden, wird mit demselben Volumen einer ebenfalls 2^o/oigen und auf die gleiche Temperatur gebrachten Jodkaliumlösung gemischt, wodurch sich 50 ccm. einer Flüssigkeit, die 1^o/o Glutin und 1^o/o Jodkalium enthält, ergibt. Die so gewonnene Mischung wird verschiedenen Einflüssen ausgesetzt, z. B. bei + 40° C. während mehrerer Tage digerirt. Nach dem Herausnehmen aus dem Digestionsapparate wird die Zeit notirt, welche bis Eintreten der Erstarrung verfließt, falls sie nun überhaupt eintritt».

Da diejenigen Versuchsserien von Dastre u. Floresco (loc. cit. S. 707—708), welche mit «solutions fortes de sels neutres» (= 10^o/o Salz in der Reaktionsmischung) und mit einem Glutiningehalt in der Mischung von 1, 2,5 bezw. 5^o/o ausgeführt wurden, die wichtigste Stütze ihrer Schlussfolgerungen und zugleich den Hauptgegenstand meiner Kritik bilden, sei hier das Wesentlichste der betreffenden Versuchsprotokolle im Auszuge mitgetheilt:

Exp. III. Six ballons dont un témoin contiennent de la gélatine à 1^o/o . . . Ils sont laissés pendant 42 heures à l'étuve à 40°; on les retire et on les abandonne à la température du laboratoire, 12°.

Chlorure d'ammonium 10^o/o. Reste liquide indéfiniment.

Jodure de potassium 10^o/o. Reste liquide.

Chlorure de sodium 10^o/o. Reste liquide.

Ballon témoin Prise en gelée après 50 m.

Volume total du mélange: 150 centimètres cubes.

Exp. IV. Gélatine 2,5^o/o. Séjour à l'étuve, 44 heures. Température ambiante 12° [Volume totale 150 ccm].

Ballon témoin.

Gelifié après 40 m.

KJ 10^o/o

Reste liquide.

NaCl 10^o/o

Reste liquide.

AzH₄Cl 10^o/o

Liquide.

Exp. V. Gélatine 5 ‰. Séjour à l'étuve à 40°, 45 heures.
Température ambiante 12°. Ballon 50 centimètres cubes.

| | |
|--------------------------|---------------------|
| Ballon témoin. | Se gélifie en 15 m. |
| NaCl 10 ‰ | Reste liquide. |
| AzH ₄ Cl 10 ‰ | Liquide. |
| KJ 10 ‰ | Liquide. |

b) Eigene Versuche.

a) Methodik.

1. *Glutmaterial*: Die vorerwähnten Präparate Nr. VIII und IX, nebst dem Präparat Nr. X¹⁾ (Aschengehalt 0,40 ‰), die in Lösungen von 2, 5 bzw. 10 ‰ verwendet wurden, sämtliche der Antisepsis wegen mit 0,1 ‰ Thymol versetzt.

2. *Salzlösungen*: 20 ‰ige Wasserlösungen von Chlorammonium (NH₄Cl), Chlornatrium (NaCl), Chlorkalium (KCl)²⁾ und Jodkalium (KJ).

3. *Allgemeine Anordnung*: Glutin- und Salzlösungen, nebst dem für die Herstellung der Kontrollproben nöthigen destillirten Wasser wurden im Digestionsapparate (+ 40° C.) belassen, bis sie seine Temperatur erhielten. Nach dem Herausnehmen der Aufbewahrungsgefäße wurden schnell die erforderlichen Mengen entnommen: von der Glutininlösung 50 ccm., von der Salzlösung³⁾ bzw. dem destillirten Wasser (für die Kontrollproben) ebenfalls 50 ccm. Die beiden Flüssigkeiten, insgesamt 100 ccm., wurden in eine Erlenmeyer'sche Flasche gethan und sorgfältig gemischt. Nachdem sämtliche zu einer Versuchsgruppe gehörenden 5 Probenmischungen in wenigen Minuten hergestellt worden waren, begannen die Beobachtungen, welche nach je 10 Minuten wiederholt wurden und mit deren Hülfe für jede einzelne Probe die Zeit, welche bis zum

1) Hergestellt durch das Reinigen einer 3,12 ‰ Asche enthaltenden Gelatine mit der Handelsmarke «WS» in Golddruck.

2) Dieses von Dastre u. Floresco nicht benutzten Salzes bediente ich mich ausserdem, um über die Einwirkung der Alkalichloride eine allseitigere Kenntniss zu gewinnen.

3) Die fertigen Glutinsalzmischungen enthielten demnach 10 ‰ Salz. Alle Zahlen der Versuchsprotokolle bedeuten Procennte der Mischung.

ersten Wahrnehmen der Erstarrung verflossen, verzeichnet wurde.¹⁾

Nach dem Verlauf der ersten Beobachtungsperiode wurden die Proben in Digestionsapparate (+ 40° C.) gethan und die gleiche Gelatinierungsprobe wiederholt, nachdem die Proben nach 2 × 24 Stunden andauernder Digestion²⁾ in Zimmertemperatur gebracht worden waren. Die Temperatur

1) Um die erwünschte Gleichmässigkeit bei derartigen Versuchen zu erzielen, ist es nöthig, sich theils möglichst gleich grosser und congruenter Gefässe zu bedienen, theils consequent eine bestimmte, ein wenig mehr vorgeschrittenere Endstufe ins Auge zu fassen und sich nicht mit allzu dehnbaren Angaben, wie «beginnendes Erstarren» zu begnügen.

Demzufolge bediente ich mich einer Reihe Erlenmeyer-Flaschen, die eigens mit Rücksichtnahme auf ihre Gleichförmigkeit ausgewählt wurden und je 115 ccm. fassten. Mit «Gelatinierungszeit» wird in den Protokollen die Zeit bezeichnet, welche vom Anfang des Versuches bis zu dem Punkte verfloss, wo die Versuchsflasche, unter Beobachtung grosser Vorsicht, auf den Kopf gestellt und in dieser Lage beibehalten werden konnte, ohne dass vom Inhalt etwas heraustropfte. Diese Abschlussstufe ergab sich in Bezug auf die Mischungen mit 2,5 oder 5 % Glutinhalt als trefflich gewählt, bei dem Gehalt von nur 1 % wurde indes kein günstiges Resultat erzielt. Das bei den verschiedenen Beobachtungen unvermeidliche, wiederholte Seitwärtsneigen des Versuchesgefässes wirkte nämlich nachtheilig auf die Cohärenz der Gallerte, indem eine dermassen «gestörte» Probe nie die Stufe des Aufdenkopfstellens ohne Inhaltverlust erreichte, während ein Gefäss, das mit demselben Inhalt ebenso lange (z. B. 2 Stunden) unbewegt dastand, eine tadellose Gallerte lieferte. Da also in Bezug auf 1 %ige Glutinmischungen keine mit den übrigen vergleichbare Werthen für Gelatinierungszeit bzw. Gelatinierungsverspätung erzielt werden konnten, wurden die Versuche mit dieser Glutinconcentration nicht zum Abschluss gebracht. Die beobachtete Verminderung der Cohärenz der Gallerte bildete offenbar den Beginn jener Erscheinung, welche Kühne in seinem Lehrbuche (S. S. 356) mit den Worten berührt: «Indessen ist zu bemerken, dass das Gelatiniren äusserst verdünnter Leimlösungen durch starkes und anhaltendes Schütteln scheinbar verhindert werden kann. In diesem Falle besitzt die erkaltete Lösung dann eine syrupöse (nicht viscöse, fadenziehende) Beschaffenheit — —.»

2) Die der Serie 6 angehörenden Proben wurden nach noch einer Digestionsperiode von etwa 2 × 24 Stunden (= insgesamt etwa 4 × 24 Stunden) wiederum beobachtet (siehe Ser. 7).

des Arbeitszimmers wurde während der Beobachtungen, so weit es möglich war, innerhalb + 13 bis 15° C. gehalten.

β) **Protokolle.**

I. Glutinpräparat Nr. IX.

A. Ohne Digestion.

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 1.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. ¹⁾ | |
|--------------------|--------------------|---------|-----------------------------------|--------|
| | 0 St. | 50 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 50 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » | 10 » | 1 » | 20 » |
| NaCl | 2 » | 00 » | 1 » | 20 » |
| KCl | 2 » | 00 » | 1 » | 10 » |
| KJ | Mehr als 5 Stunden | | Viele Stunden | |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|--------|
| | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| NaCl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| KCl | 1 » | 10 » | 0 » | 30 » |
| KJ | 3 » | 10 » | 2 » | 30 » |

B. Mit Digestion (45 Stunden).

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 2.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------------|--------|
| | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » | 10 » | 1 » | 10 » |
| NaCl | 2 » | 10 » | 1 » | 10 » |
| KCl | 2 » | 10 » | 1 » | 10 » |
| KJ | Mehr als 5 Stunden | | Viele Stunden | |

1) Gelatinierungsverspätung = die Zeit, welche — ausser der bei den Controllproben erforderlichen — die Beendigung der Gelatinierung erheischte.

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|--------|
| | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| NaCl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| KCl | 1 » | 10 » | 0 » | 30 » |
| KJ | 3 » | 00 » | 2 » | 20 » |

II. Glutinpräparat Nr. X.

A. Ohne Digestion.

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 3.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------------|--------|
| | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » | 20 » | 1 » | 20 » |
| NaCl | 2 » | 20 » | 1 » | 20 » |
| KCl | 2 » | 10 » | 1 » | 10 » |
| KJ ¹⁾ | Mehr als 5 Stunden | | Viele Stunden | |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|---------|
| | 0 St. | 40 Min. | — St. | 50 Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 40 Min. | — St. | 50 Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » | 30 » | 0 » | 50 » |
| NaCl | 1 » | 30 » | 0 » | 40 » |
| KCl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| KJ | 2 » | 40 » | 2 » | 00 » |

1) Diese Probemischung wurde doppelt hergestellt. Die eine stand bis zum folgenden Tage in Zimmertemperatur und war zur Zeit der Beobachtung, etwa 20 Stunden nach der Herstellung, gelatinirt.

B. Mit Digestion (44 Stunden).

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 4.

| | Gelatinir.-Zeit | Gelatinir.-Verspät. |
|--------------------|--------------------|---------------------|
| Kontrollprobe | 1 St. 00 Min. | — St. — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » 20 » | 1 » 20 » |
| NaCl | 2 » 20 » | 1 » 20 » |
| KCl | 2 » 00 » | 1 » 00 » |
| KJ | Mehr als 5 Stunden | Viele Stunden |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | Gelatinir.-Verspät. |
|--------------------|-----------------|---------------------|
| Kontrollprobe | 0 St. 40 Min. | — St. — Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » 20 » | 0 » 40 » |
| NaCl | 1 » 20 » | 0 » 40 » |
| KCl | 1 » 10 » | 0 » 30 » |
| KJ | 2 » 40 » | 2 » 00 » |

III. Glutinpräparat Nr. VIII.

A. Ohne Digestion.

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 5.

| | Gelatinir.-Zeit | Gelatinir.-Verspät. |
|--------------------|--------------------|---------------------|
| Kontrollprobe | 0 St. 40 Min. | — St. — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » 10 » | 1 » 30 » |
| NaCl | 2 » 10 » | 1 » 30 » |
| KCl | 2 » 00 » | 1 » 20 » |
| KJ | Mehr als 5 Stunden | Viele Stunden |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|--------|
| | 0 St. | 20 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 20 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » | 10 » | 0 » | 50 » |
| NaCl | 1 » | 10 » | 0 » | 50 » |
| KCl | 1 » | 00 » | 0 » | 40 » |
| KJ | 3 » | 10 » | 2 » | 50 » |

B. Mit Digestion (47 Stunden).

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 6.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|--------|
| | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 1 St. | 00 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 2 » | 30 » | 1 » | 30 » |
| NaCl | 2 » | 30 » | 1 » | 30 » |
| KCl | 2 » | 30 » | 1 » | 30 » |
| KJ ¹⁾ | | | | |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|---------|---------------------|--------|
| | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| Kontrollprobe | 0 St. | 40 Min. | — St. | — Min. |
| NH ₄ Cl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| NaCl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| KCl | 1 » | 20 » | 0 » | 40 » |
| KJ | 3 » | 40 » | 3 » | 00 » |

1) Wegen der in den Serien 1 und 3 bei den entsprechenden Proben erzielten Gelatinisierungsergebnisse wurde die KJ-Probe der Serie 6, Gruppe 1 nicht in die Digestionsapparate gegeben, sondern stand bis zum folgenden Tage in Zimmertemperatur. Zur Zeit der dann stattfindenden Beobachtung (etwa 20 Stunden nach Herstellung der Mischung) war die Probe erstarrt — übereinstimmend mit der in der Fussnote Seite 513 erwähnten Doppelprobe.

B'. Mit Digestion (91 Stunden).

Gruppe 1. Glutin: 2,5.

Ser. 7.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|--------------------|------|---------------------|------|
| | St. | Min. | St. | Min. |
| Kontrollprobe | 1 | 00 | — | — |
| NH ₄ Cl | 2 | 20 | 1 | 20 |
| NaCl | 2 | 10 | 1 | 10 |
| KCl | 2 | 00 | 1 | 00 |
| KJ | Mehr als 5 Stunden | | Viele Stunden | |

Gruppe 2. Glutin: 5,0.

| | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|--------------------|-----------------|------|---------------------|------|
| | St. | Min. | St. | Min. |
| Kontrollprobe | 0 | 40 | — | — |
| NH ₄ Cl | 1 | 20 | 0 | 40 |
| NaCl | 1 | 20 | 0 | 40 |
| KCl | 1 | 20 | 0 | 40 |
| KJ | 4 | 00 | 3 | 20 |

γ) Aus den Protokollen (nebst einigen Extraversuchen) gezogene Schlüsse.

Um den Vergleich zwischen den von Dastre u. Floresco angegebenen und den aus meinen Untersuchungen hervorgehenden Resultaten zu erleichtern, werden letztere — analog den entsprechenden Sätzen von Dastre u. Floresco — auf folgende 4 Punkte (a—d) vertheilt.

a) Schon das Vorhandensein¹⁾ der Neutralsalze NH₄Cl, NaCl, KCl und KJ behindert in ganz unverkennbarem Grade das Eintreten der Gelatinirung, und zwar unmittelbar nach-

¹⁾ Dieser Erscheinung ist (betreffs KCl) in der physiologisch-chemischen Litteratur meines Wissens zum ersten Male in meinem Aufsatze über das Fischschuppen glutin (W S. 129, Fussnote 3) Erwähnung geschehen. Die dort angeführte — zufällig gemachte — Beobachtung, welche sich nicht gut mit der Angabe bei Dastre u. Floresco vereinbaren liess, war der eigentliche Anlass zu den in dieser Abhandlung beschriebenen, mehr detaillirten Versuchen. — Obgleich die Abhängigkeit der Glutinelatinirung von der Gegenwart einer grösseren Menge Neutral-

dem das Salz der Glutininlösung zugegeben worden, d. h. unabhängig von der Dauer des Vorkommens beider Substanzen nebeneinander und der Aufbewahrung der Mischung in der Digestionstemperatur. Es ist dieses ein Gesetz, welches auf Grund der constant eintretenden Verspätung der Gelatinierungszeit bei den Proben, welche Salz enthalten, aus den Versuchsprotokollen (siehe die Serie 1, 3 und 5) unanfechtbar erhellt: die Alkalichlorid-Proben erheischen 2—3 Mal, die Kaliumjodid-Proben vielmal die Gelatinierungszeit der Kontrollproben. Besonders auffallend ist hierbei die weitaus kräftigere Einwirkung des Jodkaliums¹⁾ als die der drei Chloride, welche bei den Versuchen mit 1%iger Glutininlösung noch deutlicher zum Vorschein kam.

Vers. Glutin (Präp. Nr. VIII): 1,0. Beobachtung nach 24 Stunden langem Stehen der Proben.

Kontrollprobe

| | | |
|--------------------|---|--|
| NH ₄ Cl | } | Feste Gallerte. |
| NaCl | | |
| KCl | | |
| KJ | { | Kein Anzeichen von Erstarrung; noch nach |
| | | 3tägiger Beobachtung flüssig. |

Demnach meine ich wohlbegründeten Anlass zu haben, die Angabe von Dastre u. Floresco, dass das Vorhandensein von Neutralsalz an sich die Gelatinierungsfähigkeit einer Glutininlösung nicht beeinträchtigen könne, zu bestreiten.

b) Betreffs der im vorigen Punkte hervorgehobenen (durch die Gegenwart neutraler Salze veranlassten) Herabsetzung der Gelatinationsfähigkeit wirkt die Digestion bei + 40° C. weder fördernd noch hemmend. Und wie eine solche Digestion für

salzes in der physiologisch-chemischen Litteratur unbeachtet geblieben, war diese Thatsache der Hauptsache nach indes schon früher bekannt. Im Lehrbuche Schmidt's vom Jahre 1882 (E' S. 1212) z. B. heisst es nämlich: «Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak . . . wird das Gelatiniren der Glutininlösung vermindert.» (Die einzige hierhergehörende Mittheilung, welche es mir gelungen ist, aufzufinden).

1) Dieser auffallende graduelle Unterschied zwischen den Alkalichloriden einerseits und dem Kaliumjodid andererseits ist in der Arbeit von Dastre u. Floresco mit keinem Worte erwähnt worden.

die Entstehung dieser Erscheinung keine nothwendige Vorbedingung ist, so beeinflusst sie ebenso wenig den Grad derselben. Diese Behauptung dürfte keiner weiteren Motivirung bedürfen, ein Hinweis auf die Versuchsprotokolle wird genügen. Für die Gelatinirungszeit, bezw. -verspätung wurden im Grossen und Ganzen¹⁾ dieselben Werthe erzielt, sei es dass die Proben unmittelbar, d. h. ohne vorherige Digestion, beobachtet wurden, oder dass eine zweitägige, ja sogar viertägige Digestion der Beobachtung voraufging.

Die Unhaltbarkeit der Auffassung von Dastre u. Floresco bezüglich der causalen Bedeutung der Digestion für die von ihnen beobachteten Störungserscheinungen bei der Gelatinirung des Glutins glaube ich hiermit dargethan zu haben.

Die Auffassung jener Forscher möchte aller Wahrscheinlichkeit nach daraus zu erklären sein, dass genügende Sorgfalt auf kontrollirende Versuche mit Beimischung von Salzen, aber ohne Zuziehung der Digestion nicht verwendet wurde.²⁾

c) Die bei der Gegenwart von Salzen — vor oder nach der Digestion — bemerkte Beschränkung des Gelatinirungsvermögens beruht nicht auf chemischer Veränderung des Glutins: keine Gelatose oder andere Umwandlungsprodukte werden erzeugt.

Im Gegentheil, das Glutin verbleibt intact, und das Gelatinirungsvermögen kommt nach dem Entfernen des Salzes wieder in der ursprünglichen Stärke zum Vorschein.

1) Natürlicher Weise erschienen dann und wann geringere, für das Beurtheilen der Thatsachen jedoch gänzlich unwesentliche Unregelmässigkeiten, deren Vorkommen darin eine befriedigende Erklärung findet, dass die Beobachtungen nicht continuirlich verliefen, sondern mit Intervallen von 10 Minuten; dass ferner die Temperatur im Versuchszimmer bei verschiedenen Gelegenheiten bis auf 2° sich belaufende Unterschiede aufwies.

2) Zwar stösst man in ihrer Arbeit auf eine diesbezügliche ategorische Erklärung (im Obigen S. 507, Fussnote 1, citirt); in ihren Versuchsprotokollen spürt man aber vergebens einem einzigen concreten Exempel nach, welches geeignet wäre, diese Behauptung zu bewahrheiten, während Kontrollversuche mit den Salze entbehrenden Glutinlösungen regelmässig aufgeführt werden.

Da aus den Versuchsprotokollen nichts zu ersehen ist, was die letztere Behauptung stütze, schreite ich zur Begründung derselben, indem ich nachstehend einige Extraversuche vorführe.

Vers. 1. Nach dem Abschluss der Gelatinirungsversuche wurden die Kontroll-, NH_4Cl -¹⁾ und KJ-Proben aus der Ser. 2 (siehe S. 512—513) eigens aufbewahrt. Nachdem sie auf $+ 40^\circ \text{C}$. erwärmt worden (und die Gallerte dadurch flüssig gemacht worden), wurden ihnen unter Umrühren 5—6 Volumina starken Alkohols zugemischt. Das ausgefällte zähe Glutin-klümpchen²⁾ wurde in Alkohol geknetet und in etwas warmem Wasser gelöst. Destillirtes Wasser wurde, bis das Volumen 100 ccm. erreichte, und Thymol bis zum Gehalt von 0,05% hinzugesetzt und diese Lösungen dann auf $+ 40^\circ \text{C}$. erwärmt. Die Proben wurden gleichzeitig betreffs ihrer Gelatinirungszeit beobachtet:

a) Proben der Ser. 2, Gr. 1 (mit 2,5 Glutin).

| Kontrollprobe | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|------------------------|-----------------|------|---------------------|------|
| | St. | Min. | St. | Min. |
| NH_4Cl | 1 | 20 | 0 | 10 |
| KJ | 1 | 20 | 0 | 10 |

b) Proben der Ser. 2, Gr. 2 (mit 5,0 Glutin).

| Kontrollprobe | Gelatinir.-Zeit | | Gelatinir.-Verspät. | |
|------------------------|-----------------|------|---------------------|------|
| | St. | Min. | St. | Min. |
| NH_4Cl | 1 | 10 | 0 | 20 |
| KJ | 1 | 10 | 0 | 20 |

1) Von den Alkalichloridproben eignete sich die NH_4Cl -Probe für den fraglichen Versuch am besten, wegen der grösseren Löslichkeit des Ammoniumsalses im Alkohol. Nach den Angaben Biedermann's (B S. 85, 93, 99) besitzen NH_4Cl und KCl eine Löslichkeit in Alkohol von 12, bezw. 0,5 Theilen auf 100 Theile Alkohol, während NaCl darin unlöslich ist. KJ besitzt eine Löslichkeit, welche 14 Theilen auf 100 Theile Alkohol entspricht. (Loc. cit. S. 93).

2) Die Hauptmasse des Salzes blieb in der alkoholischen Flüssigkeit zurück.

Dieser Versuch zeigt, dass die bei der Ser. 2, wenn Salze vorhanden waren, nachgewiesene Gelatinirungs-Verspätung von 1 St. 10 Min., bezw. 0 St. 40 Min. (für die NH_4Cl -Proben) und von «vielen Stunden», bezw. 2 St. 20 Min. (für die KJ-Proben) mit dem Entfernen der Salze auf ein ganz Unbedeutendes, 10—20 Min., reducirt wurde.¹⁾

Dieses Verhältniss wird durch die folgenden 2 Versuche weiter bestätigt, und zwar bezüglich des Jodkaliums — jenes Salzes, welches von den bei den Untersuchungen verwendeten die Gelatinirung des Glutins am stärksten beeinflusste.

Vers. 2. Wurde nach dem im vorigen Versuch verwendeten Verfahren ausgeführt; die Kontroll- und KJ-Proben waren der Ser. 4 (siehe S. 514) entnommen:

a) Proben aus der Serie 4, Gruppe 1 (mit 2,5 Glutin).

| | Gelatinir.-Zeit | Gelatinir.-Versp. |
|---------------|-----------------|-------------------|
| Kontrollprobe | 1 St. 00 Min. | — St. — Min. |
| KJ | 1 > 00 > | 0 > 00 > |

b) Proben aus der Serie 4, Gruppe 2 (mit 5,0 Glutin).

| | Gelatinir.-Zeit | Gelatinir.-Versp. |
|---------------|-----------------|-------------------|
| Kontrollprobe | 0 St. 40 Min. | — St. — Min. |
| KJ | 0 > 50 > | 0 > 10 > |

Die vorhin in der Serie 4 beobachtete Gelatinirungs-verspätung von «vielen Stunden», bezw. 2 Stunden 00 Min. war jetzt — nach dem Entfernen des Salzes — nahezu völlig aufgehoben.

Vers. 3. Jene in dem S. 517 besprochenen Versuche erwähnte Jodkaliumprobe (mit 1,0 Glutin), welche während der 3tägigen Aufbewahrung in Zimmertemperatur

¹⁾ Hauptsächlich daraus zu erklären, dass die Salze durch nur einmalige Alkohol-fällung nicht genügend vollständig entfernt wurden.

keine Erstarrung andeutete, wurde dem oben beschriebenen Verfahren gemäss mit Alkohol etc. behandelt. Nachdem in dieser Weise überschüssiges Jodkalium entfernt worden, zeigte die Lösung nach 2stündigem Stehen in Zimmertemperatur eine deutliche Gallertbildung.

Diese und ähnliche Versuche weisen unzweideutig darauf hin, dass die betreffende Gelatinierungsveränderung nicht in einer chemischen Umwandlung des Glutins begründet, sondern auf äussere Umstände zu beziehen ist. Damit kommt demnach die Dastre u. Floresco'sche Deutung der Erscheinung in Wegfall, nämlich dass sie auf der Umwandlung des Glutins in Gelatose beruhe, somit den definitiven Verlust des Gelatinierungsvermögens bedeute.

d) Aus den unter a—c zusammengestellten Thatsachen geht hervor, dass gar keine Berechtigung existirt, eine Analogie zwischen der Einwirkung von Neutralsalzen (mit oder ohne Digestion bei $+ 40^{\circ}$ C.) auf die Gelatinierungsverhältnisse des Glutins und derjenigen Einwirkung, welche auf peptischen Enzymen oder lebenden Mikroorganismen beruht, aufzustellen, da eine solche Analogie durch keine reellen Thatsachen gestützt wird.

Bei dem Rückblick auf die in dieser Abtheilung erörterten Verhältnisse kann ich nicht umhin jene in der Rubrikenübersicht S. 507 aufgeworfene Frage: «Existirt thatsächlich eine Erscheinung wie die unter der Bezeichnung «die Salzdigestion des Glutins» beschriebene?» entschieden zu verneinen, da «die Salzdigestion des Glutins» mit demjenigen Begriff, den die oft erwähnten Forscher Dastre und Floresco diesem Ausdruck gegeben, in das Gebiet der Phantasie zu verweisen ist.

Litteratur-Verzeichniss.

- A) Berzelius: *Lärobok i organiska kemien*. Del 6. Stockholm 1830.
- B) Biedermann: *Chemikerkalender* 1887. Berlin 1887.
- C) Chittenden u. Hart: «Elastin und Elastosen». *Zeitschr. f. Biologie*. Bd. 25, S. 368 (1889).
- D) Chittenden u. Solley: «The primary cleavage products formed in the digestion of gelatin». *Journ. of physiologie*. Bd. 12, S. 23 (1891).
- E) Dastre u. Floresco: «Digestion saline de la gélatine» *Arch. de physiologie*. Bd. 27, S. 701 (1895).
- F) Eichwald: «Ueber das Mucin, besonders der Weinberg-schnecke». *Annal. d. Chemie u. Pharmacie*. Bd. 134, S. 177 (1865).
- G) Faust: «Ueber das Glutolin, ein Albuminoid des Blutserums», *Inaugural-Dissertation*. Strassburg 1898.
- H) Gerhardt: «*Traité de chimie organique*». 4. Theil. Paris 1854.
- I) Gorup-Besanez: «*Lehrbuch der physiologischen Chemie*». 4. Aufl. Braunschweig 1878.
- J) Goudoever: «*Untersuchungen über die Zusammensetzung des Leims*». *Annal. d. Chemie u. Pharmacie*. Bd. 45, S. 62 (1843).
- K) Hammarsten: «*Lärobok i fysiologisk kemi*». Upsala 1883.
- L) Hammarsten: «Ueber den Gehalt des Caseins an Schwefel und über die Bestimmung des Schwefels an Proteinsubstanzen». *Zeitschr. f. physiol. Chemie*. Bd. 9, S. 273 (1885).
- M) Hammarsten: «*Lehrbuch der physiologischen Chemie*». (Nach der 2. schwedischen Aufl.). Wiesbaden 1891.
- N) Hammarsten: «*Lehrbuch der physiologischen Chemie*». 3. Aufl. Wiesbaden 1895.
- O) Hjelt und Aschan: «*Lärobok i organisk kemi*». Kuopio 1893.
- P) Hofmeister, Fr.: «Ueber die chemische Structur des Col-lagens». *Zeitschr. f. physiol. Chemie*. Bd. 2, S. 299 (1879).
- Q) Hoppe-Seyler, F. (u. Thierfelder): «*Handbuch der phy-siologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*». 6. Aufl. Berlin 1893.
- R) Krukenberg, W.: «*Untersuchungen über den chemischen Bau der Eiweissstoffe*». *Chem. Untersuch. z. wissenschaftl. Medicin*. Bd. 2, S. 152 (1888).
- S) Kühne: «*Lehrbuch der physiologischen Chemie*». 2. Aufl. 1. Theil. Leipzig 1866.
- T) Lehmann: «*Lehrbuch der physiologischen Chemie*. 2. Aufl. 2. Theil. Leipzig 1853.

U) Mörner, C. Th.: «Chemische Studien über den Trachealknorpel». Skandinav. Arch. f. Physiologie. Bd. 1. S. 210 (1889).

V) Mörner, C. Th.: «Untersuchung der Proteinsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges». Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 18, S. 60 (I), S. 213 (II u. III) (1894).

W) Mörner, C. Th.: «Die organische Grundsubstanz der Fischschuppen vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet». Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 24, S. 125 (1897).

X) Mulder: «Ueber die Zusammensetzung einiger thierischer Substanzen». Journ. für prakt. Chemie. Bd. 16, S. 129 (1839).

Y) Mulder: «Untersuchung des Leims nach längerem Kochen». Annal. d. Chemie u. Pharmacie. Bd. 46, S. 205 (1843).

Z) van Name: «The gelatin from white fibrous connective tissue». Journ. of experimental medicine. Bd. 2, S. 117 (1897).

Ä) Nasse: «Ueber die Chemie des Glutins». Rostocker Zeit., 1889, Nr. 105. (Unveränderter Abdruck im Jahresber. ü. die Fortschritte d. Thierchemie. Bd. 19, S. 29 [1889]).

Å) Neumeister: «Lehrbuch der physiologischen Chemie». 1. Theil. Jena 1893.

Ö) Obolensky: «Ueber das Mucin aus der Submaxillardrüse». Medicin.-chemische Untersuchungen (F. Hoppe-Seyler's). Heft 4. Berlin 1871. S. 590.

A') Salkowski: «Practicum der physiologischen und pathologischen Chemie». Berlin 1893.

B') Scherer: «Chemisch-physiologische Untersuchungen». Annal. d. Chemie u. Pharmacie. Bd. 40, S. 46 (1841).

C') Scherer: «Ueber den flüssigen Schleimstoff des thierischen Körpers». Annal. d. Chemie u. Pharmacie. Bd. 57, S. 196 (1846).

D') Schlieper: «Ueber den Schwefelgehalt des Leims». Annal. d. Chemie u. Pharmacie. Bd. 58, S. 378 (1846).

E') Schmidt, E.: «Ausführl. Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie». 2. Theil. Braunschweig 1882.

F') Schützenberger u. Bourgeois: «Recherches sur la constitution des matières collagènes». Compt. rendus. Bd. 82, S. 262 (1876).

G') Schwartz: «Untersuchungen über die chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta.» Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 18, S. 487 (1894).

H') Verdeil: «Schwefelbestimmung einiger organischer Körper». Annal. d. Chemie u. Pharmacie. Bd. 58, S. 317 (1846).

I') Weiske: «Zur Chemie des Glutins». Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 7, S. 460 (1883).