

Ueber die ersten Spaltungsprodukte des Eiweisses bei Einwirkung von Alkali.

Von
Dr. Otto Maas (Berlin).

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg. Neue Folge. Nr. 30.)

(Der Redaction zugegangen am 4. Juni 1900.)

Bei der Pepsinverdauung von Eiweiss entsteht neben und aus dem zuerst auftretenden Acidalbumin eine Reihe von als Albumosen und Peptone bezeichneten Produkten, welche in jüngster Zeit durch die fractionirte Fällung mit Ammonsulfat unter Beihülfe anderer Trennungsmittel der genaueren Untersuchung zugänglich geworden sind.¹⁾ Ganz ähnlich scheint sich die Spaltung des Eiweisses durch sehr verdünnte Säuren zu vollziehen. Wenigstens konnte F. Goldschmidt²⁾ auch hier durch Ammonsulfat die gleiche Anzahl von Spaltungsprodukten nachweisen.

Danach könnte es den Anschein haben, als ob sich bei jeder Art der Eiweisspaltung im Beginn die gleichen Albumosen-complexe ablösten und die Verschiedenheiten, die im weiteren Verlauf der Spaltung auftreten, auf secundäre Veränderungen zu beziehen wären.

In dieser Richtung schien die Eiweisspaltung mit Alkali von besonderem Interesse, weil erfahrungsgemäss Alkali schon in relativ niederer Concentration Eiweiss durch Ammoniak-

1) Vgl. nam. E. P. Pick, Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 246 und Bd. XXVIII, S. 219.

2) Ueber die Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe. Dissertation. Strassburg 1898.

und Schwefelabspaltung leichter verändert als gleich vorsichtige Säurewirkung.

Von den Forschern, welche sich seit Mulder mit der Ueberführung von Eiweiss in Albuminat beschäftigt haben, ist das Auftreten von albumosen- oder peptonartigen Nebenprodukten nicht besonders berücksichtigt worden. Erst aus der letzten Zeit liegt eine etwas eingehendere Angabe vor, welche das Auftreten solcher Produkte wahrscheinlich macht. Blum und Vaubel¹⁾ erwärmten Eiweissstoffe 3—4 Stunden mit 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbad, filtrirten von dem sich ausscheidenden, zumeist aus anorganischen Salzen bestehenden, spärlichen Niederschlag ab und fällten mit Essigsäure, wobei ein leicht in Eisessig, wenig in verdünnter Schwefelsäure, aber auch in verdünntem Alkohol namentlich in der Wärme löslicher, die Biuret- und Millon'sche Reaction darbietender Körper mit 0,1—0,0% Schwefel zur Ausscheidung kam (Theil I).

Aus dem Filtrat konnte durch Füllen mit absolutem Alkohol ein hygroskopischer, starke Biuret-, schwache Millon'sche Reaction gebender Körper mit 1—4% Schwefel niedergeschlagen werden (Theil II). Das Alkoholfiltrat gab noch Biuretreaction, aber keine Rothfärbung mit Millon's Reagens und enthielt einen stark nach Senföl riechenden schwefelreichen Körper.

Blum und Vaubel erhielten aus 100 g Eiereiweiss von den ersten beiden Fractionen je 25—30 g. Sie sind diesen Spaltungsprodukten nicht weiter nachgegangen, da ihre Untersuchung auf andere Ziele gerichtet war. Nach anderweitigen Erfahrungen muss man in Theil I vorzugsweise die Gegenwart von Albuminat, in Theil II jene von Albumosen und Peptonen vermuthen. Ob diese Produkte den bei Säure- oder Pepsinspaltung auftretenden nur ähnlich oder mit ihnen identisch sind, lässt sich nach dem Befund nicht beurtheilen.

Zur Orientirung über die einschlägigen Verhältnisse habe ich auf Anregung von Prof. Hofmeister eine Anzahl von

¹⁾ Journal f. praktische Chemie, N. F. 57. S. 365.

Versuchen angestellt, welche zur nächsten Aufgabe hatten, zu zeigen, inwieweit die Bildung von Albuminat mit Entstehung von Albumosen und Peptonen verknüpft ist, und welcher Natur die neben oder aus Albuminat entstehenden Spaltungsprodukte sind.

I. Ueber die Bildung von Albumosen bei Alkalieinwirkung auf Eiereiweiss und krystallisirtes Serumalbumin.

Für den Nachweis von Albumosen und Peptonen bediente ich mich der Fractionirung mit Ammonsulfat. In Betreff der Versuchsanordnung konnte ich F. Goldschmidt folgen, welcher die Einwirkung der Säuren auf Eiweissstoffe unter wechselnden Bedingungen einer sorgfältigen und eingehenden Untersuchung unterzogen hat.

Wie Goldschmidt habe ich die Versuchsbedingungen systematisch abgeändert. Von Eiweissstoffen kamen 1. rohes Eiereiweiss, 2. krystallisirtes Serumalbumin zur Verwendung.

Das Hühnereiweiss wurde sorgfältig vom Dotter getrennt, zu Schaum geschlagen und die beim Stehen sich absetzende concentrirte Albuminlösung filtrirt. Das Serumalbumin war aus Pferdeblutserum nach Gürber und Pemsel¹⁾ dargestellt und mehrfach umkrystallisirt, zum Schluss die Lösung der Krystalle durch Dialyse von anhaftendem Ammonsulfat befreit.

Die Concentration des Alkalis wurde so gewählt, dass die zum Versuche fertige Eiweissalkalimischung eine $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{4}$, ein- und vierfache Normallösung darstellte. Als Digestionstemperatur wurden ca. 15° (Zimmertemperatur), 40° (Brutofen) und 90° (Wasserbad) festgehalten. Ueberdies wurden die Proben verschiedenen Alkaligehalts bei verschiedener Temperatur je einer 1-, 4-, 16- und 48stündigen Digestion unterworfen.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich so, dass im Probegläschen je 5 ccm. der Albuminlösung mit soviel titrirter Kalilauge und Wasser versetzt wurden, dass die Gesamtflüssigkeit 10 ccm. betrug und den ins Auge gefassten Alkaligehalt aufwies. Dann folgte die Digestion bei der be-

¹⁾ Vgl. Hans Th. Krieger, Ueber die Darstellung krystallinischer Eiweissstoffe. Diss. Strassburg 1899, S. 20.

stimmten Temperatur, und nach Ablauf der gewählten Digestionszeit wurde die Probe zunächst neutralisirt, bis sich der entstehende Niederschlag (Albuminsäure¹⁾ und Alkalialbumose, s. u.) gut absetzte, dann filtrirt, das Filtrat zum Kochen erhitzt (Abscheidung von Resten unveränderter coagulabler Eiweisskörper), dann neuerdings filtrirt und die resultirende Flüssigkeit weiter untersucht:

1. auf Proto- und Heteroalbumose durch Zufügung von 1 Volumen kaltgesättigter Ammonsulfatlösung,
2. auf A-Albumosen durch neuerliches Hinzufügen von 1 Volumen kaltgesättigter Ammonsulfatlösung zum Filtrat von 1.,
3. auf B-Albumosen durch Sättigen des Filtrats von 2. mit gepulvertem Ammonsulfat,
4. auf C-Albumosen durch vorsichtiges Hinzufügen von mit Ammonsulfat gesättigter $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure zum Filtrat von 3.,
5. auf Peptone durch Ausführung der Biuretreaction im Filtrat von 4.

Von einer Wiedergabe der zahlreichen Einzelversuche 672 ohne die zur Kontrolle nothwendigen Doppelversuche kann ich um so eher absehen, als sich das Ergebniss verhältnissmässig einfach gestaltete.

A. Eiereiweiss.

Die Raschheit, mit der das Eiereiweiss von Alkali angegriffen wird, ist am besten daraus ersichtlich, dass nach der Digestion nur in den Proben mit $\frac{1}{16}$ Normalkali noch Reste unveränderten Eiweisses nachweisbar waren, und zwar

	nach 1	4	16	48 Std.
bei 15°	reichlich	spärlich	—	—
bei 40°	mässig	spärlich	—	—
bei 90°	spärlich,	—	—	—

1. Albuminsäure nannte schon vor Jahren Gmelin die aus Albuminat durch Säurezusatz erhältliche, die Eigenschaften einer Säure darbietende Substanz, welche zumeist auch als Albuminat bezeichnet wird. Ich möchte dem Beispiel Schmiedeberg's folgen und Gmelin's Bezeichnungsweise wieder aufnehmen.

bei den höheren Alkaliconcentrationen jedoch garnicht oder nur in unsicheren Spuren.

Die Bildung eines durch Neutralisation fällbaren Produktes (Albuminsäure, eventuell Alkalialbumose) trat in allen Proben ein, doch war seine Menge in den bei 90° gehaltenen Proben merklich geringer als bei den niederen Digestions-temperaturen. Die Gegenwart von durch Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbaren Albumosen (der primären Albumosen Neumeister's) war mit Ausnahme der Versuche mit schwächster Alkalieinwirkung regelmässig festzustellen, doch handelte es sich stets um geringe, öfters verschwindend kleine Mengen.

A- und B-Albumose fehlten in der Regel, doch wurden hin und wieder minimale Trübungen erhalten, die auf ihre Anwesenheit bezogen werden konnten.

C-Albumose und Peptone konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

B. Krystallisirtes Serumalbumin.

Dasselbe zeigte ein recht ähnliches Verhalten.

Coagulables Eiweiss war nachweisbar in den Proben:

mit $\frac{1}{16}$ Normalkalilösung bei 15° und 40° in allen Proben, bei 90° in den Proben von ein- und vierstündiger, nicht mehr in den von 16 stündiger Digestionsdauer;

mit $\frac{1}{4}$ Normalkalilösung bei 15° in allen Proben, bei 40° nicht mehr nach 48 stündiger Digestion, bei 90° überhaupt nicht:

mit Normalkalilösung bei 15° und 40° nur bei den je 1 und 4 Stunden digerirten Proben, nicht aber bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur:

mit 4fach Normalkalilösung in Spuren in einzelnen der bei 15° gehaltenen Proben, sonst überhaupt nicht.

Ein durch Neutralisation fällbarer Eiweisskörper (Albuminsäure) war in allen Proben nachweisbar; eine Abnahme seiner Menge in den Proben mit höherem Alkaligehalt und längerer Digestionsdauer war nicht erkennbar.

Die durch Halbsättigung fällbaren Albumosen waren bei 15° und 40° regelmässig vorzufinden; in den bei 90° ge-

haltenen Proben waren sie nur spärlich vorhanden und fehlten bei höherem Alkaligehalt zumeist ganz.

A- und B-Albumosen waren nicht oder nur in Spuren nachweisbar. Albumosen C und Peptone wurden stets vermisst.

Es bietet einiges Interesse, diese Ergebnisse mit den bei Einwirkung von Säure und bei Pepsinverdauung erhaltenen zu vergleichen. Ich kann dabei an der Hand der von F. Goldschmidt gegebenen Uebersicht die einzelnen massgebenden Momente besprechen.

1. Natur der Eiweisskörper. Goldschmidt beobachtete gegenüber Säure beim krystallisirten Serumalbumin eine auffallend grössere Resistenz als beim Eieralbumin, zumal bei niedrigeren Temperaturen und geringerem Säuregrad.

Aehnliches geht auch aus meinen Versuchen hervor, insofern ein Theil des Serumalbumins noch unter Bedingungen unverändert angetroffen wurde, wo Eieralbumin bereits ganz in weitere Produkte umgewandelt war, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die angewandte Serumalbuminlösung wesentlich verdünnter war. Auch die aus dem Serumalbumin entstehenden, durch Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbaren Albumosen sind möglicher Weise durch grössere Widerstandsfähigkeit den entsprechenden Produkten aus Eiereiweiss gegenüber ausgezeichnet, da sie unter sonst gleichen Bedingungen in grösserer Menge angetroffen wurden. Doch lässt dieser Befund auch die Deutung zu, dass Serumalbumin durch seine Constitution zur Bildung relativ grösserer Mengen von Proto- und Heteroalbumose befähigt ist.

2. Der Alkaligehalt. Nach Goldschmidt ist die Concentration der Säure neben der Temperatur der massgebendste Factor der Säurewirkung. Ihr Einfluss äussert sich vor Allem darin, dass niedrige Concentrationen Acidalbumin, höhere das resistente Hemiprotein bilden, eventuell diese Produkte unter Spaltung weiter zersetzen. Die Einwirkung von $\frac{1}{16}$ Normalsäure bei Zimmertemperatur und 40° gestattete, die Spaltung bis zur Bildung von secundären Albumosen (A und B) zu verfolgen, die Deuteroalbumose C und Pepton wurden nur nach langer Einwirkung einer Temperatur von 95°

gefunden, dagegen war bei Einwirkung von vierfacher Normal-säure und hoher Temperatur eine Zersetzung bis über das Pepton-stadium hinaus nachweisbar». — In meinen Alkaliversuchen ist der gleiche intensive Einfluss der Concentration, namentlich aus der Raschheit zu entnehmen, mit der bei höherem Alkaligehalt das native Eiweiss in Albuminat oder wenigstens in durch Neutralisation fällbare Verbindungen übergeht. In Betreff der Albumosenbildung ist ein solcher Unterschied kaum bemerkbar: die secundären Produkte der Eiweisspaltung treten selbst bei sehr abgeschwächter Alkaliwirkung so spärlich auf, dass ein Vergleich mit höheren Concentrationen nicht gut durchführbar ist.

3. Den Einfluss der Dauer der Säurewirkung fand Goldschmidt auffällig gering. «Trotz der sehr ungleichen Grösse der Intervalle zwischen 1 und 48 Stunden zeigte sich bei Zimmertemperatur und 40° nur eine langsame Steigerung der Säurewirkung mit der Zeit der Einwirkung. Bei hohen Temperaturen, speziell bei den höheren Säureconcentrationen, ist der Einfluss merklicher.» Meine Erfahrungen mit Alkalien stimmen mit dem im ersten Satz ausgeführten Ergebniss überein. Hingegen konnte ich einen stärkeren Einfluss der Digestionsdauer bei höheren Concentrationen und Temperaturen nicht sicher wahrnehmen.

4. Wenn ferner Goldschmidt den Einfluss der Temperatur auf die Eiweisspaltung durch Säure als einen auffallend starken bezeichnet, so kann ich betreffs der Alkaliwirkung bei Vergleich der Ergebnisse bei 15° und 40° einerseits, bei 90° andererseits das Gleiche behaupten. Zwischen den Resultaten der zwei niedrigeren Temperaturstufen ergab sich kein augenfälliger Unterschied.

5. Während in den bisher angeführten Punkten im Ganzen grosse Aehnlichkeit zwischen Alkali- und Säurewirkung hervortritt, gilt das nicht in Betreff der Art und Menge der auftretenden Produkte.

Ganz abgesehen davon, dass man allen Grund hat, das durch Alkali gebildete «Albuminat» (richtiger «Albuminsäure») für verschieden von dem aus dem gleichen nativen Eiweiss

durch Säure entstehenden Acidalbumin zu halten, macht sich ein auffallender Unterschied in Bezug auf die Bildung der Albumosen und weiteren Produkte bemerkbar.

Zunächst ist da hervorzuheben, dass, wie unten weiter ausgeführt wird, das Neutralisationspräcipitat (wenigstens beim Eiereiweiss) neben Albuminsäure eine alkohollösliche, wasserunlösliche Albumose enthält, die bei Säureeinwirkung bisher nicht beobachtet worden ist. Ferner ist das Auftreten von anderen Albumosen bei Einwirkung von Alkali überhaupt sehr eingeschränkt.

Nur die durch Halbsättigung fällbaren Albumosen treten beim Serumalbumin in mässiger, beim Eiereiweiss in spärlicher Menge auf. Die schwerer fällbaren Albumosen (A, B, C) und die Peptone waren in so geringer Menge vorhanden, dass sie sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen vielfach dem Nachweis entzogen.¹⁾

Ganz anders bei Säurewirkung und Pepsinverdauung. Goldschmidt bemerkt bei einem Vergleich der peptischen und Säurespaltung:

«Zunächst ergibt sich in Betreff der auftretenden Produkte, primären, secundären Albumosen und Peptone eine vollständige Uebereinstimmung mit der Pepsin-Säurewirkung. Doch ist ein doppelter quantitativer Unterschied ersichtlich. Die Pepsinverdauung (mit einer ca. $\frac{1}{16}$ Normalsäure) verläuft viel rascher, sie erreicht in wenigen Stunden das Ziel, die Peptonbildung, zu der reine Säurewirkung eben erst nach 16 resp. 48 Stunden bei 95° gelangt. Die Pepsinverdauung geht aber auch nicht über dieses Ziel hinaus und unterscheidet sich darin von der Einwirkung concentrirter Säuren bei höherer Temperatur, welche zum weiteren Zerfall von Albumosen und Peptonen führen.²⁾ Die

1) Da ich es in meinen Versuchen beim Peptonnachweis mit sehr verdünnten Flüssigkeiten zu thun hatte, der Nachweis mittelst Biuretreaction aber in Folge des reichlichen Alkalizusatzes eine weitere starke Verdünnung mit sich bringt, so möchte ich meinen negativen Befunden nur einen relativen Werth beimessen.

2) Diese Anschauung kann nicht mehr ganz aufrecht erhalten werden, seit E. Zunz (diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, S. 132) nachgewiesen hat, dass bei Pepsinverdauung unter bestimmten Verhältnissen reichlich Produkte entstehen, welche die Biuretreaction nicht mehr geben. Ob nicht ein Gleiches übrigens auch bei entsprechender Säurewirkung geschieht, bleibt noch zu untersuchen.

Wirkung von Pepsin + Salzsäure bei 40° unterscheidet sich von jener der reinen Salzsäure bei 40° nur durch die Raschheit des Verlaufs, nicht durch die Qualität der Endprodukte. Das Pepsin wirkt somit nur als ein beschleunigendes Agens für einen im Uebrigen von dem Ferment unabhängigen Process.

Aus der Art, wie die Albumosen auftreten, ist zu entnehmen, dass die Bildung von secundären Albumosen das Vorausgehen von primären Albumosen nicht nothwendig zur Voraussetzung hat, und dass die secundären Albumosen A und B sich unabhängig von einander bilden können. Albumose C, mit der fast stets zugleich das Pepton erscheint, stellt ein intermediäres, wenig beständiges Produkt intensiver Säurewirkung dar.

Die Thatsache, dass beim Eiereiweiss im Beginn zugleich mit Acidalbumin secundäre Albumosen, namentlich Albumose B, auftreten, spricht sehr dafür, dass die Acidalbuminbildung unter Abspaltung von Albumosencomplexen erfolgt. Die Erfahrungen am Serumalbumin in dieser Richtung sind weniger eindeutig, stehen aber im Ganzen damit im Einklang.

Diese Verschiedenheit zwischen Säure- und Alkaliwirkung kann einmal so gedeutet werden, dass zwar durch Alkali ebensolche Albumosen entstehen, wie durch Säure, aber durch Alkali ungleich rascher weiter gespalten werden. Danach müssten die durch Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbaren Albumosen gegen Alkali resistenter sein als die weiteren Abbauprodukte. Oder aber es entstehen durch Alkali andere primäre Produkte, welche nicht mehr zur Bildung der gewöhnlichen A-, B-, C-Albumose etc. führen.

Die Thatsache, dass Acidalbumin und Albuminsäure verschieden sind, dass ferner Alkali in ungleich höherem Maasse Ammoniak und Schwefel abspaltet als Säure, lassen die letztere Annahme von vornherein als die annehmbarere erscheinen. Sie wird auch durch die oben erwähnte und jetzt näher zu besprechende Auffindung einer eigenartigen, neben dem Albuminat bei stärkerer Alkalieinwirkung auftretenden Albumose gestützt.

II. Ueber die Alkalialbumose.

Die Anwesenheit dieses Produktes fiel zunächst auf, als ich das nach der Digestion mit Alkali erhaltene Neutralisationspräcipitat mit heissem Alkohol auszog. Dieser enthielt in

grösserer Menge einen die Biuretreaction gebenden, aber von den bisher beschriebenen Albumosen so verschiedenen Körper, dass es wünschenswerth schien, ihn einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Um grössere Mengen dieses Zwischenprodukts zu erhalten, digerirt man je 40 g käufliches, lufttrockenes Eieralbumin 3 bis 4 Stunden mit einem Liter Kalilauge, etwa von der Concentration einer Normallauge auf dem kochenden Wasserbad. Man erhält so eine dünnflüssige, gelb gefärbte Lösung, in welcher spärliche, zumeist aus anorganischen Salzen bestehende Flocken schwimmen. Man filtrirt und versetzt in der Kälte so lange mit Essigsäure, solange noch ein Niederschlag entsteht, bringt diesen aufs Filter, wäscht aus, spült ihn mit 50—60° igeim Alkohol in eine Kochflasche und zieht ihn wiederholt mit heissem 50—60° igeim Alkohol aus. Schon beim Erkalten der Auszüge scheidet sich meist ein Theil der Albumose aus: durch Verdünnen mit Wasser oder Zusatz von überschüssigem Aceton wird ein weiterer Theil zunächst als milchige Trübung gefällt, die sich mehr oder weniger rasch in Form eines gelblichen körnigen Niederschlages absetzt.

Durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol von angegebener Concentration und Ausfällen mit Aceton lässt sich der Niederschlag von Verunreinigungen, namentlich auch von dem ihm hartnäckig anhaftenden feinvertheilten Schwefel befreien und wird schliesslich in Form eines blendend weissen, fein pulverigen, sich gut absetzenden Niederschlages erhalten, der makroskopisch ganz den Eindruck einer krystallinischen Abscheidung macht. Wird er aufs Filter gebracht, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen, so bildet er nach dem Trocknen an der Luft ein grau- oder gelblich-weisses lockeres Pulver, das im Uebrigen ganz die Eigenschaften des aus Alkohol erhaltenen Niederschlages zeigt.

Von den Eigenschaften des Körpers sei Folgendes hervorgehoben.

Er verbrennt auf dem Platinblech mit Geruch nach Horn und Leucin, unter Bildung voluminöser Kohle, ohne Hinterlassung sichtbarer Asche, löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, etwas in kaltem, reichlich in kochendem verdünnten, nicht sehr in absolutem

Alkohol. kaum in Aceton, gar nicht in Aether. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Lösung in kochendem, 50—60%igem Alkohol. Die klare Lösung trübt sich stark beim Erkalten und setzt dann an Wand und Böden einen pulverigen Niederschlag ab, der ganz das Aussehen einer krystallinischen Abscheidung (etwa dem Leucin ähnlich) besitzt und mikroskopisch aus Globuliten besteht, die aber zwischen gekreuzten Nicols keine Doppelbrechung erkennen lassen.

In schwach alkalischem Wasser geht die Substanz leicht in Lösung und lässt sich daraus durch Ansäuren fällen. Bei Verwendung von Essigsäure geht der flockige Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nur schwer wieder in Lösung; Eisessig fällt diese Lösung nicht. Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure lösen zunächst, fällen aber bei geringem Ueberschuss wieder aus. Der flockige Niederschlag löst sich in viel concentrirter Säure zum grössten Theil wieder auf. Der durch Neutralisation gefällte Niederschlag geht beim Kochen in der schwach sauren Flüssigkeit leicht in Lösung und fällt beim Erkalten als mehr oder weniger dichte Trübung wieder aus.

In kalter und kochender Kochsalzlösung löst sich weder die trockene Substanz noch der aus alkalischer Flüssigkeit frisch gefällte Niederschlag mehr als in Wasser unter gleichen Bedingungen. Die Lösung in schwachem Alkali wird durch gesättigte Kochsalzlösung nicht getrübt, wohl aber bei Eintragen von gepulvertem Kochsalz bis zur Sättigung. Concentrirte Ammonsulfatlösung erzeugt einen starken Niederschlag. Bei Zusatz eines Volumens gesättigter Lösung ist die Ausfällung eine vollständige. Nach genauerer Bestimmung beginnt die Ausfällung, wenn die Concentration der mit Ammonsulfat versetzten Lösung einer Sättigung von 18% entspricht, und ist bei 42% die Sättigung zu Ende.

Die mit möglichst wenig Salzsäure durch Verreiben der trockenen Substanz mit schwach salzsaurem Wasser hergestellte Lösung gibt mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Quecksilberacetat, Pikrinsäure und Bromwasser reichliche gallertige Fällung.

Die in gleicher Weise hergestellte möglichst neutrale Lösung mit Ammoniak wird nicht durch Salze der alkalischen Erden, wohl aber durch Salze der Schwermetalle gefällt.

Die alkoholische Lösung der ursprünglichen Substanz wird von manchem der genannten Fällungsmittel, z. B. von Pikrinsäure, nicht gefällt.

Die Substanz gibt stark die Biuretreaction.

Mit Millon's Reagens gibt sie beim Kochen dunkelrothe Flocken, während die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Salpetersäure gibt bei anhaltendem Kochen schwache Gelbfärbung, die auf Natronzusatz in schönes Gelb umschlägt. Beim Schmelzen mit Kali tritt Indol- und Skatolgeruch auf. Die erkaltete Schmelze zeigt nach Lösen und Ansäuern starken Geruch nach flüchtigen Fettsäuren.

Beim Kochen mit Bleiacetat und überschüssiger Natronlauge gibt die reine Substanz mässige Schwärzung und Bildung von Schwefelblei.

Die Rohpräparate zeigen die Reaction, vermuthlich wegen der Beimengung von Schwefel, viel intensiver.

Die Reaction nach Molisch mit α -Naphthol und die Probe von Adamkiewicz fallen positiv aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren gelingt es zwar, eine Lösung zu erhalten, die die Fehling'sche Flüssigkeit etwas entfärbt, ohne jedoch Kupferoxydul zur Abscheidung zu bringen. Ein Osazon ist mit Phenylhydrazin nicht zu erhalten.

Für Trypsin scheint die Substanz nicht angreifbar.

Bei Acetylirung nach Liebermann bildet sich ein anscheinend beständiges nicht krystallinisches Produkt, das sich vom ursprünglichen Körper durch Löslichkeit in Aceton unterscheidet.

Die Substanz ist stark linksdrehend. Eine vorläufige Bestimmung, welche ich Herrn Dr. v. Fürth verdanke, ergab für die spezifische Drehung (α) $D = -49,4^\circ$.

Für die Analyse wurde die mehrfach aus alkoholischer Lösung mit Aceton gefällte, bei 110° getrocknete Substanz benutzt.

Der Aschengehalt erwies sich in den sorgfältig gereinigten Präparaten als sehr gering. Gefunden wurde 0,094 und 0,134 %.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurde durch Verbrennung mit Bleichromat mit vorgelegter Kupferspirale, die Stickstoffbestimmung nach Dumas und nach Kjeldahl, die Schwefelbestimmung nach Asböth-Düring ausgeführt.

Präparate von verschiedener Darstellung¹⁾ lieferten folgende Zahlen:

				Mittel
C	53,64 %	53,83 %	53,24 %	53,57 %
H	7,23 %	7,12 %	7,21 %	7,19 %
N	13,54 % ²⁾	13,69 % ³⁾	—	13,62 %
S	2,15 %	2,11 % ⁴⁾	—	2,13 %
O	—	—	—	23,49 %
				<hr/> 100,00 %

¹⁾ Die Notizen, aus denen die Zugehörigkeit der einzelnen Analysen zu bestimmten Präparaten ersichtlich wäre, sind leider verloren gegangen.

²⁾ Nach Dumas.

³⁾ Nach Kjeldahl.

⁴⁾ Dies sind die Schwefelbestimmungen, die ich als die verlässlichsten ansehe. Das Mittel der übrigen von mir an verschiedenen Präparaten erhaltenen Zahlen ist 2,05 %.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften unterscheidet sich, wie man sieht, die untersuchte Substanz wesentlich von anderen bisher beschriebenen Eiweissabkömmlingen. Durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser und in Salzlösungen, die Löslichkeit in Alkali und Säuren steht sie der Albuminsäure Lieberkühn's nahe. Durch die Fähigkeit, in kochenden, sehr verdünnten Säuren in Lösung zu gehen, beim Erkalten wieder auszufallen, durch den Mangel der Coagulirbarkeit gegenüber Hitze und Alkohol, bei positivem Ausfall aller sonst für Eiweissstoffe typischen Reactionen ist sie als eine Albumose im Sinne Kühne's gekennzeichnet. Ihrer Löslichkeit in Alkohol nach steht sie den von E. P. Pick als alkohollöslich charakterisirten Protoalbumosen am nächsten. Doch weicht sie von der allein bisher genauer beschriebenen Protoalbumose des Fibrins durch Reactionen und Zusammensetzung weit ab. Ich will sie daher vorläufig als Alkalialbumose bezeichnen, ohne damit den Ergebnissen weiterer Untersuchungen vorgreifen zu wollen. Ueber die Beziehung der Alkalialbumose zu den einzelnen Eiweissstoffen des Hühnereiweisses habe ich keine Versuche mehr ausführen können.

Ogleich die Alkalialbumose in der Art ihrer Abscheidung mehr den Eindruck einer reinen Substanz macht, als die bisher beschriebenen Albumosen, so wäre es doch verfrüht, aus den gewonnenen Daten Schlüsse auf Formel, Molekulargewicht und Constitution zu ziehen. Nur der leichteren Uebersicht wegen sei es gestattet, zu bemerken, dass die gefundenen Analysenzahlen zu der Formel $C_{134}H_{215}N_{29}S_2O_{44}$ führen, während Lieberkühn's Albuminsäure nach der Formel $C_{72}H_{112}N_{19}SO_{22}$ und Schmiedeberg's daraus durch weitere Alkalibehandlung erhaltene Desamidoalbuminsäure¹⁾ nach der Formel $C_{160}H_{239}N_{27}S_2O_{65}$ zusammengesetzt ist.

Wie aus dem Vergleich der Formeln ersichtlich, ist die Alkalialbumose von beiden durch ihre Zusammensetzung verschieden. Dem Vergleich mit der verdoppelten Lieberkühn'schen Formel ist zu entnehmen, dass sie bei gleichem Schwefel- und Sauerstoffgehalt ärmer an Kohlenstoff, namentlich aber an Stickstoff ist, als die Albuminsäure, wie das der ammoniakabspaltenden Wirkung des Alkalis entspricht.

Der Nachweis einer durch Alkali entstehenden, von den Verdauungsprodukten weit abweichenden Albumose zeigt neuer-

¹⁾ Archiv f. experim. Path. u. Pharm., Bd. XXXIX.

dings, dass auf dem Gebiet der primären Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe eine viel grössere Mannigfaltigkeit gegeben ist, als nach den massgebenden Erfahrungen Kühne's und seiner Schüler von vornherein erwartet werden konnte. Die grösste Schwierigkeit auf diesem Gebiet liegt in dem Mangel an Methoden zur Isolirung wirklicher chemischer Individuen. Die Alkalialbumose bietet in ihrer Alkohollöslichkeit und grossen Widerstandsfähigkeit besonders günstige Anhaltspunkte für eine weitere chemische Untersuchung, namentlich auch für die Gewinnung nahestehender krystallinischer Abkömmlinge. Eine Weiterführung der Versuche nach mehreren Richtungen ist denn auch im hiesigen Institut in Aussicht genommen.

Von Interesse schien ferner, festzustellen, ob ähnliche Albumosen auch aus anderen Eiweissarten und vielleicht auch auf anderem Wege erhalten werden können. Gelegentlich von mir ausgeführte Vorversuche haben in der That ergeben, dass der Alkalialbumose jedenfalls sehr ähnliche Produkte auch aus Fibrin und Blutalbumin zu erhalten sind. Wenigstens liess sich nach geeignetem Behandeln dieser Eiweissstoffe mit Kalilauge aus dem Neutralisationspräcipitat mit verdünntem kochenden Alkohol ein Körper ausziehen, der Biuretreaction gab und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser- oder Aceton-zusatz leicht gefällt werden konnte.