

Studien über den Seidenleim.

Von
S. Bondi.

(Aus dem Universitäts-Institute für medicinische Chemie in Wien.)

(Der Redaction zugegangen am 26. December 1901.)

Der Faden des Seidencocons besteht, wie bekannt, aus dem Fibroin und dessen Hülle, dem Seidenleim oder Sericin.

Die chemischen Arbeiten über die Seide befassten sich meistens nur mit dem Fibroin, während dem Seidenleim keine oder nur eine recht stiefmütterliche Beachtung zu Theil wurde. Daher sind die bisherigen Kenntnisse über den Seidenleim nur geringe.

Roard zieht als erster in einer Abhandlung über die Chemie der Seide im Jahre 1808 auch den Seidenleim in den Kreis seiner Untersuchungen. Man findet dann — nach langem Stillschweigen über diesen Gegenstand — erst in Mulder's Abhandlung¹⁾ vom Jahre 1837 wieder ein genaueres Eingehen auf die chemischen Eigenschaften des Seidenleims. Die Behauptungen Mulder's nimmt Cramer zum Ausgangspunkte einer gründlichen, mit neuen Methoden ausgeführten Bearbeitung.²⁾ Auch Bolley bringt in seiner «Untersuchung der Jama-may Seide» Einzelnes über den Seidenleim.³⁾

Jeder der Forscher bedient sich einer eigenen Methode, um aus der Sericinlösung, welche durch Auskochen der Rohseide in Wasser bereitet wurde, den reinen Seidenleim zu gewinnen.

Mulder dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und

1) Annalen der Physik und Chemie Poggendorf, Bd. 37.

2) Journal f. prakt. Chemie. Bd. 96. Litteraturangaben.

3) Journal f. prakt. Chemie. Bd. 108.

Aether und erhält durch dessen Behandlung mit heissem Wasser eine reine Leimlösung.

Cramer fällt nach Art der «Wurtz'schen» Eiweissdarstellung den Seidenleim mit Bleiessig, zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und bringt im eingeeengten Filtrate durch Alkohol den reinen Leim zur Abscheidung.

Bolley gewinnt den reinen Seidenleim, indem er zur Leimlösung zuerst wenig Alkohol zusetzt, von den hierdurch mit einigen Sericinflocken gefällten Verunreinigungen filtrirt und im Filtrate durch viel Alkohol den Leim ausfällt.

Die wenigen Autoren, welche seither zu verschiedenerlei Zwecken sich Seidenleim bereiteten, wählten «Cramer's» Darstellungsweise; diese ist aber nicht zu empfehlen und zwar aus denselben Gründen, welche bei anderen Eiweissstoffen die früher geübte Darstellung nach Wurtz's Methode so völlig ausser Gebrauch brachten. Man erhält gewöhnlich ein durch Säurewirkung verändertes Eiweiss, oft haftet auch diesem das Schwefelblei so fest an, dass es gar nicht oder nur sehr schwer zu entfernen ist.

G. Wetzel¹⁾ berichtet, dass bei einer nach Cramer vorgenommenen Seidenleimdarstellung das Endprodukt den Erwartungen nicht entsprach, und glaubt in irgend einem Fehler bei der Darstellung die Schuld suchen zu sollen. Ich habe mehrmals nach Cramer Leim darzustellen versucht, jedesmal die Methode durch schnellere Ausführung mehr abkürzend, ein wirklich reines und gut gelatinirendes Produkt konnte ich nie erhalten. Deshalb griff ich vorerst auf die alte Methode Mulder's zurück, fügte jedoch Einiges hinzu, wodurch ein reineres Produkt zu erwarten war.

Als Material für die Darstellung dienten mir stets nur Cocons: sie sind der von allen früheren Autoren verwendeten Rohseide vorzuziehen. Vor dem Abspulen und noch während desselben werden die Cocons mit kochend heissem Wasser

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXVI. Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Seide enthaltenen eiweissartigen Körper.

behandelt, um die Abwicklung des Rohseideladens zu erleichtern. Hierdurch erfolgt wohl kein allzu geringer Verlust an Seidenleim. Einige Bündel Seide, die mir als Rohseide geliefert wurden, waren für meine Zwecke auch aus anderen Gründen wenig brauchbar. Es waren chemische, das Färben vorbereitende Bearbeitungen an ihnen bereits vorgenommen worden, obwohl sie noch nicht degomirt waren.

Nach einigen Vorversuchen erwies sich das folgende Verfahren als brauchbar.

Die Seidencocons werden mit der Scheere geöffnet und von den Puppen befreit: hierauf sehr sorgfältig von noch anhaltenden Verunreinigungen — Puppenresten — gesäubert. Cocons, welche nicht vollkommen davon zu befreien sind, werden nicht verwendet. Die leeren Cocons werden 2 Tage mit gewöhnlichem Wasser abgespült, dann in 1%ige Salzsäurebäder gebracht, in welchen sie 24 Stunden liegen bleiben. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit werden die Cocons, so lange noch saure Reaction nachweisbar ist, in fließendem Leitungswasser, nach dem Verschwinden der sauren Reaction mit oft zu wechselndem destillirten Wasser chlorfrei gewaschen. Nun wird durch Kochen der Cocons mit Wasser — am besten in einem Glaskolben mit Rückflusskühler — das Sericin in Lösung gebracht. Bei gleichzeitiger Verarbeitung grösserer Mengen kann auch im emaillirten oder verzinneten Metallkessel gekocht werden. Nur ist darauf zu achten, dass durch öfters zugeführtes Wasser das Flüssigkeitsniveau sich stets auf der gleichen Höhe halte, da sonst an der Kesselwand über der Flüssigkeit schwer lösliches Sericin entsteht.

Dieselbe Coconsmenge wird zwei- oder dreimal, aber immer nur eine Stunde lang gekocht. Durch längeres Kochen kann namentlich die Gelatinirfähigkeit des Sericins beeinträchtigt werden. Beim ersten Kochen wird 20 oder 30 Mal soviel Wasser verwendet, als das Gewicht der trockenen Cocons beträgt. Auch ein viertes Mal die Cocons zu kochen, ist werthlos. Die dabei entstehenden Lösungen enthalten nur mehr 1—2^{0,00} Sericin.

Die heisse Sericinlösung wird von den Cocons abgegossen

und rasch durch ein Wärmefilter filtrirt, da beim Erkalten leicht fein vertheilte Ausscheidungen entstehen, welche das Filter verlegen. Das trübe, gefärbte Filtrat wird in Porcellanschalen auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand haftet der Schale in Form von spröden, gelbbraunen Lamellen fest an und lässt sich am besten mit einem Metallspatel herunternehmen. Er wird nun in der Reibschale zerrieben und stellt dann ein gefärbtes, gröbliches Pulver dar, welches sich zur weiteren Reinigung besser eignet, als grössere Lamellenstücke, indem es den Reinigungsflüssigkeiten eine viel ausgiebigere Einwirkung gestattet. Je 30–50 g des gepulverten Seidenleims werden in einem Becherglase mit einem Liter destillirten Wassers übergossen und mit demselben unter häufigem Umrühren einen Tag lang in Berührung gelassen; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird derselbe Vorgang unter Verwendung neuer Wasserportionen 2–3 Mal wiederholt: in ähnlicher Weise wird der so gewaschene Leim dann mit 1%iger Kalilauge durch 2 Tage behandelt, worauf Waschen mit destillirtem Wasser, einmalige kurzdauernde Behandlung mit verdünnter Essigsäure behufs Neutralisation des Alkalis und schliesslich mehrmaliges Waschen mit destillirtem Wasser folgt. Der Seidenleim quillt bei dieser Reinigung sehr stark: 2–3 Tage langes Stehenlassen unter täglich gewechseltem Alkohol bringt das Pulver wieder auf das ursprüngliche Volumen. Hierbei geht schon ein Theil des Farbstoffes in den Alkohol über. Die völlige Befreiung von färbenden Bestandtheilen gelingt durch einstündiges Auskochen mit 70–80%igem Alkohol. Um die geringe Menge anhaftenden Fettes, sowie den Alkohol völlig zu beseitigen, wird das Pulver noch mehrere Tage mit wasserfreiem Aether extrahirt. Nach dem Abdunstenlassen des Aethers erhält man das reine Sericin in Form eines nicht oder nur sehr wenig gefärbten Pulvers. Dieses Produkt ist jedoch ein Gemisch der in Wasser leicht löslichen Sericinmodification und der schwer löslichen Modification, welche durch das Eindampfen entstanden ist. Zur Isolirung des leicht löslichen Sericins wird eine kleinere Menge des Pulvers in einem Glaskölbchen mit Steigrohr mit 20facher Menge Wasser

auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit wird noch heiss abfiltrirt und nach dem Erkalten mit einer mehrfachen Menge Alkohol gefällt. Nach 24 Stunden lässt sich die überstehende Flüssigkeit grösstentheils vom Niederschlage abgiessen. Gut ist es, den Niederschlag noch weitere 24 Stunden mit absolutem Alkohol stehen zu lassen und erst dann zu filtriren. Man wäscht mit wasserfreiem Aether nach und bringt den nach Abtropfen der Flüssigkeit consistenter gewordenen Niederschlag in ein Schälchen, digerirt mit wasserfreiem Aether, giesst diesen ab und bringt nun das Schälchen zum Eintrocknen in eine Glasglocke über Chlorcalcium. Nach Verlauf einer Woche lassen sich die durch starkes Schrumpfen entstandenen harten, weissen Schollen zerreiben.

Der Seidenleim wird so in Form eines ungefärbten Pulvers erhalten, welches in heissem Wasser vollständig löslich ist. Diese Lösung gibt alle Reactionen des Seidenleims und bildet nach dem Erkalten bei genügender Concentration eine feste Gallerte.

Dass die zur Reindarstellung des Sericins angewandte Säure oder das Alkali andere Einflüsse auf den Seidenleim äusserten als die bezweckten, liess sich nicht nachweisen. 2^o iger Salzsäure hat Bolley sich bereits bedient, um den mineralischen Staub, der in grosser Menge den Cocons aufgelagert ist, wegzuschaffen. Wenn ich nur 1^o ige Säure verwende, so glaubte ich hierdurch jeden schädigenden Einfluss der Säure zu vermeiden. Dass ein solcher auch bei gering concentrirten Säuren entstehen kann, indem diese speciell die Löslichkeitsverhältnisse des Sericins verschlechtern können, ist in einem weiteren Abschnitte dieser Arbeit ersichtlich.

Um das Sericin von Beimengungen organischer Natur, namentlich eiweissartiger Natur zu befreien, leistete das Alkali die gleich vortrefflichen Dienste, wie sie Mörner¹⁾ bei seiner Reinigung des Glutins so hoch schätzt. Aber auch hier war eine starke Herabminderung sowohl der Zeitdauer der Anwendung wie der Concentration der Aetzkalkilösung nothwendig.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII. Zur Chemie des Glutins.

Mörner setzt das Glutin mehrere Wochen der Wirkung einer Lauge von 1—5‰ aus; das Sericin liess ich, wie schon erwähnt, nur einige Tage (maximal 3) in der alkalischen Flüssigkeit von 1‰ igem Aetzkaligehalt. Die leichte Löslichkeit des Seidenleims in Alkali, wie die bei sorgfältiger Auswahl der Cocons ungemein geringe Menge der organischen Verunreinigungen begründen diese Einschränkung zur Genüge.

Für die Analyse wurde eine Substanz verwendet, welche nach der beschriebenen Reinigung noch durch einige Wochen mit täglich gewechseltem, destillirtem Wasser extrahirt worden war. Der Aschegehalt blieb trotzdem noch ziemlich beträchtlich. Ganz ungereinigtes Sericin enthält 5‰ und mehr an Asche. Der Aschegehalt verschiedener Proben, welche nur der beschriebenen Reinigung unterworfen worden waren, schwankte zwischen 2,8—4,2‰.

Die für die Analyse verwandte Substanz enthielt nach der langen Extraction mit Wasser immer noch 2,3‰ Asche.

Die Substanz war durch dreimonatliches Stehen über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,4685 g lieferten, im Platintiegel verbrannt, 0,0108 g Asche 2,3‰.

Die Asche enthält an Metallen Ca, Mg, Na, Fe (letzteres in Spuren).

II. 0,2518 g = 0,2460 g aschefreie Substanz ergeben 0,4058 g CO₂, 0,1379 g H₂O, was entspricht: **44,94‰ C.** **6,24‰ H.**

III. 0,1806 g = 0,1764 g aschefreie Substanz ergeben 0,2916 g CO₂, 0,1015 g H₂O, was entspricht: **45,07‰ C.** **6,39‰ H.**

IV. 0,1764 g = 0,1723 g aschefreie Substanz ergeben (nach Dumas-Ludwig) bei 14,8° C. und 750 mm. Druck 25,5 ccm. N. d. ist 23,55 ccm. N bei 0° C. und 760 mm. Druck, was entspricht: **17,17‰ N.**

V. 0,1696 g = 1657 g aschefreie Substanz ergeben (nach Dumas-Ludwig) bei 17,4° C. und 757 mm. Druck 24,5 ccm. N, d. i. 22,58 ccm. N bei 0° C. und 760 mm. Druck, was entspricht: **17,12‰ N.**

Es wurden mit dem in der beschriebenen Weise dargestellten reinen und leicht löslichen Sericin die Versuche vorgenommen, von welchen weiterhin die Rede ist. Es galt, zunächst Aufklärung zu erlangen, was das leichte Unlöslichwerden des Sericins in Wasser veranlasst, ferner war dessen Verhalten zu Säure und Alkali zu prüfen, dann mussten die

Reactionen der wässerigen Sericinlösung festgestellt werden; zum Schlusse ist noch Einiges über die Gelatinirung mitzutheilen.

a) Die Wasserlöslichkeit.

Das reine Sericin ist, wie bereits beschrieben, in Wasser vollkommen löslich. Die Lösung tritt bei Temperatur des Wasserbades schon wenige Minuten nach Beginn des Erwärmens ein. In dünner Schichte betrachtet sind concentrirte Lösungen (von 2^o/_o an) trübe, verdünnte Lösungen sind klar und durchsichtig.

Die Eigenschaft der schnellen und vollkommenen Löslichkeit ist wenig beständig. Das Sericin hat die Neigung, aus seiner leichtlöslichen Modification in die unlösliche oder besser schwerlösliche Modification überzugehen. Verschiedene Einflüsse können diese Umwandlung vollziehen.

In erster Linie ist es die Einwirkung der Wärme. Setzt man Sericin 3 Stunden lang einer Temperatur von 110° aus, so hat es seine leichte Löslichkeit vollständig eingebüsst. Kürzere Dauer der Wärmewirkung, wie niedrige Temperaturgrade vollziehen die Umwandlung nur theilweise; es entsteht ein Gemisch von leicht- und schwerlöslichem Sericin. Ein derartiges Gemisch entsteht auch beim Eindampfen der Sericinlösungen. Lässt man eine verdünnte Sericinlösung in einem Becherglase etwas eindampfen, so bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine aus Seidenleim bestehende, hautartige Abscheidung. Nimmt man die Haut vorsichtig ab, verreibt sie mit Wasser und erhitzt dann längere Zeit im Kölbchen auf dem Wasserbade, so sieht man nur einen Theil des Sericins wieder in Lösung gehen. Deshalb ist es auch am besten, Lösungen des leichtlöslichen Sericins nur in Kölbchen mit Steigrohr zu bereiten, um auch ein geringes Eindampfen zu vermeiden.

Auch völliges Eintrocknen im Vacuum ruft Bildung von unlöslichem Sericin hervor.

Die früheren Autoren wussten ebenfalls von dem Entstehen eines unlöslichen Stoffes aus dem Seidenleim. Mulder glaubt, dass beim Eindampfen sich Eiweiss nach Art des unlöslichen,

geronnenen Eiweisses abscheide. Cramer widerlegt diese Ansicht — bleibt doch die Seidenleimlösung beim Aufkochen klar — und hält dafür, dass beim Eindampfen des Seidenleims eine Zersetzung vor sich gehe, demnach das unlösliche Sericin ein Zersetzungsprodukt sei.

Dem Seidenleim ähnlich geben die verschiedenen Sorten Thierleim beim Trocknen in höheren Temperaturen einen unlöslichen Körper. Hofmeister¹⁾ hat sich mit dem aus Glutin entstehenden eingehend befasst. Er bezeichnet ihn wegen seines der Muttersubstanz des Glutins gleichen Verhaltens als collagenähnlichen Körper. In kochendes Wasser gebracht, zeigt sich diese Substanz unlöslich. Erst durch 15—20stündiges Kochen war Lösung zu erzielen, doch genügte zweistündiges Erhitzen mit Wasser auf 120° C. in der zugeschmolzenen Glasröhre, um aus dem unlöslichen Körper lösliches, gelatinirendes Glutin zu gewinnen. Nicht ganz unähnlich verhält sich das unlösliche Sericin gegen Wasser. Ein Theil desselben geht nämlich bei 20stündigem Kochen unter gewöhnlichem Luftdrucke in Lösung. Viele Tage langes Kochen mit häufiger Erneuerung des Wassers kann fast die ganze Substanzmenge in Lösung bringen. Aus diesem Grunde glaube ich, das getrocknete Sericin lieber als schwerlösliche Modification bezeichnen zu sollen und nicht als unlösliche.

Zweistündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre auf 120° C. hat auf das schwerlösliche Sericin keinen Einfluss. Die Rückgewinnung der ursprünglichen löslichen, gelatinirenden Substanz wurde bisher auch nur beim Glutin beobachtet. Weder die Leimsubstanz der Hausenblase noch die der Cephalopoden, welche ebenfalls daraufhin untersucht wurde, zeigten das gleiche Verhalten.

Ich will hier noch anfügen, dass auch die Einwirkung verdünnter Mineralsäure auf lösliches Sericin dessen leichter Löslichkeit Abbruch thut. Um ein möglichst aschearmes Sericin zu gewinnen, liess ich eine kleinere Menge reinen Sericins 2—3 Tage unter 3%iger Salzsäure stehen. Mit destillirtem

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. II. Ueber die chemische Structur des Collagens.

Wasser chlorfrei gewaschen, erwies es sich dann nur mehr wenig löslich. Die Wiederholung des Versuches bestätigte die Beobachtung.

b) Die Löslichkeit in Säure und Alkali.

Das Verhalten des Sericins gegen Säure und Alkali hat die Autoren wenig beschäftigt. Neben der Angabe der leichten Lösbarkeit in starkem Alkali findet man nur noch bei Mulder, dass auch concentrirte Essigsäure und Schwefelsäure die Substanz in Lösung bringe. Ich habe deshalb diese Verhältnisse einer genaueren Prüfung unterzogen.

Zunächst wurden Beobachtungen über die Löslichkeit in concentrirten Säuren ausgeführt.

Concentrirte Salzsäure löst fast augenblicklich, vollkommen und ohne jede Verfärbung.

(Ich versuchte einmal, ob sich auch aus dem Sericin ein Körper nach Art von Th. Weyl's Sericoïn¹⁾ gewinnen lasse. Eine grössere Menge Sericin wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung, nachdem sie zuvor abgekühlt worden war, vorsichtig unter stetem Umrühren in viel, ebenfalls gekühlten Alkohol eingegossen. Es entstand jedoch kein Niederschlag.)

Concentrirte Salpetersäure löst das Sericin ziemlich langsam. Die Lösung ist stark gelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure hat auch nach 12 stündigem Einwirken nur wenig gelöst, erst nach 24 Stunden bei häufigem Schütteln entstand eine vollständige Lösung von dunkelbrauner Farbe.

Eisessig löst langsam und unvollständig, verändert dabei sein Aussehen fast gar nicht, so dass der Nachweis der Lösung durch Abdampfen oder schneller durch Zusatz eines Tropfens Ferrocyankalium geschehen muss; in letzterem Falle entsteht ein beträchtlicher, flockiger Niederschlag.

Zu den Versuchen über die Löslichkeit in verdünnten Säuren und alkalischen Laugen wurden verwendet: 5%ige Schwefelsäure, 5%ige Salpetersäure, 5%ige Salzsäure, 5%ige

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 21.

Essigsäure, 5%ige Kalilauge, 5%ige Sodalösung. Gleich grosse Gewichtsmengen Sericin (0,1 g) wurden mit je 5 ccm. dieser Lösungsmittel in Probegläschen gebracht und von Zeit zu Zeit beobachtet.

Verdünnte Salpetersäure, sowie verdünnte Schwefelsäure bewirkten nach Verlauf einer Stunde starke Quellung. Das Sericin in dem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Glase wies diese Erscheinung nur in ganz geringem Grade auf; ebenso das unter verdünnter Essigsäure befindliche Sericin. Vollständige Lösung trat in keinem Falle ein, auch nicht nach zweitägigem Stehen.

Hingegen hatte sich in auf dem Wasserbade von 90° C. erwärmten, verdünnten Säuren nach Verlauf einer Stunde das Meiste gelöst, nach 2 Stunden war vollständige Lösung erfolgt.

Die Prüfung mit Alkali wurde nur bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die verdünnte Aetzkalilösung hat nach 1½ Stunden das Sericin gelöst. Von einer vorausgehenden Quellung war wenig zu sehen; es hatte mehr das Aussehen, als ob sich die Sericinstückchen von der Oberfläche her und an den Kanten verflüssigten. Von anderer Art war die Wirkung der verdünnten Sodalösung. Selbst nach mehrtägigem Stehen war vom Sericin nicht merklich viel in Lösung gegangen, doch war es kurz nach der Berührung mit der Soda bis über die halbe Höhe der Flüssigkeitssäule emporgequollen. Dieser Zustand blieb stationär.

Die bei den Löslichkeitsprüfungen resultirenden Flüssigkeiten wurden von mir zur weiteren Untersuchung auf Albumosen verwendet, die durch die Einwirkung der verdünnten Säuren und alkalischen Laugen entstanden sein konnten. Die Flüssigkeiten wurden abfiltrirt, neutralisirt, falls ein Niederschlag entstand, wieder filtrirt und nun nach der Methode von Kühne und Neumeister auf Albumosen untersucht.

Die Produkte der Säurewirkung bei Zimmertemperatur ergaben verhältnissmässig viel Neutralisationspräcipitat, Acidalbumin und wenig primäre Albumosen. Die in der Wärme erzeugten sauren Lösungen gaben beim Neutralisiren nur schwache Trübungen, lieferten aber viel primäre Albumose,

in der von der Salpetersäure herrührenden Flüssigkeit war sogar secundäre Albumose mit Sicherheit nachweisbar.

In der alkalischen Lösung war das Neutralisationspräcipitat sehr spärlich; hingegen gab es reichliche Mengen von primärer Albumose.

Eine nähere Charakterisirung der durch Säure-, resp. Alkalieinwirkung entstandenen Produkte war wegen des geringen Materials nicht möglich.

c) Die Reactionen der wässerigen Sericinlösung.

Uebersicht.

1. Erwärmen.	Keine sichtbare Veränderung.
2. Essigsäure.	Erzeugt in bestimmten Mengenverhältnissen Niederschlag.
3. Mineralsäuren HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ .	Geben ebenfalls nur in bestimmten Mengenverhältnissen Niederschlag.
4. Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz.	Wie 3.
5. Kupfersulfat, sowie Eisensulfat.	Geben bei Vermeidung eines Ueberschusses Niederschlag.
6. Bleiessig, sowie Bleizucker.	Wie 5.
7. Quecksilberchlorid.	Wie 5.
8. Alaun.	Wie 5.
9. Kaliumquecksilberjodid.	Bringt nur nach Säurezusatz Niederschlag hervor.
10. Phosphorwolframsäure.	Wie 9.
11. Phosphormolybdänsäure.	Wie 9.
12. Gerbsäure.	Gibt starke weisse Fällung.
13. Pikrinsäure.	Wie 12.
14. Trichloressigsäure.	Wie 12.
15. Metaphosphorsaures Natron.	Erzeugt, wenn ein Tropfen der Lösung in mit HCl angesäuerte Sericinlösung gegeben wird, starke, weisse Fällung.
16. Alkohol.	Wie 12.
17. Biuretprobe.	Positiv.
18. Millon.	Positiv.
19. Xanthoproteinreaction.	Positiv.
20. Die anderen Farbenreactionen der Eiweisskörper.	Negativ.

Zu einigen von diesen Reactionen ist noch Folgendes zu bemerken:

ad 2. Die Reaction mit Essigsäure.

In der Litteratur findet sich keine Angabe, aus welcher mit Bestimmtheit zu entnehmen ist, dass die Autoren von dem Verhalten der Essigsäure zu Sericinlösung Kenntniss haben. Mulder führt zwei Reihen von Reagentien auf, solche, welche in der Sericinlösung einen Niederschlag hervorrufen, und die Reagentien, welche keine Fällung geben; die Essigsäure erwähnt er nirgends. Cramer nennt unter den fällunggebenden Mitteln von Säuren nur die Schwefelsäure. Gmelin schreibt in seinem Lehrbuche kurz:¹⁾ «Die wässerige Lösung wird durch verdünnte Säuren und wässerige Alkalien nicht verändert».

Als ich zur Entscheidung der zwischen Cramer und Mulder angeblich strittigen Frage, ob Ferrocyankalium in Sericinlösung einen Niederschlag hervorrufe, viele Proben anstellte und die Mengen der Reagentien mannigfaltig variierte, merkte ich zum ersten Male, dass Essigsäure in geringer Menge Fällung des Sericins bewirke. Sofort daraufhin angestellte Versuche lehrten, dass die Beobachtung richtig sei.

Es schien mir wichtig, die Relationen zwischen Reagens und Sericinlösung genau zu bestimmen. Die Feststellung dieser Verhältnisse zeigt die Massregeln, welche den positiven Ausfall sichern, lässt aber auch Muthmassen, warum den Autoren die Essigsäurereaction unbekannt blieb.

Ich lehnte mich an eine Methode, die Mörner²⁾ zu gleichen Zwecken bei der Ferrocyankaliumreaction des Glutins ausarbeitete. Zur Ausführung der Proben wurden Sericinlösungen bereitet und deren Concentration genau bestimmt; sie dienten zur Darstellung von Lösungen, die 1^o/_o und 2^o/_o Sericin enthielten.

Von der Essigsäure wurden Lösungen von 10^o/_o, 1^o/_o und 0,1^o/_o verfertigt.

1) Gmelin-Kraut, Handbuch der org. Chemie, Bd. 7, S. 2309. 4. Auflage.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII. Zur Chemie des Glutins.

Die Gesamtmenge der Flüssigkeiten im Probeglas betrug jedesmal nach der Mischung genau 10 ccm. Zur Erreichung dieses Volumens diente, wo noch nöthig, destillirtes Wasser. Zuerst wurde aus einer Burette die Sericinlösung in das Probeglas abgelassen, dann die nöthige Menge Wasser und zuletzt die Essigsäure, beide aus Burettens; nach dem Umschwenken wurde eine Minute lang stehen gelassen, dann beobachtet. Die Versuche wurden einerseits mit dem gereinigten, andererseits mit dem rohen Sericin angestellt: eine Lösung des letzteren wurde bereitet, indem Cocons, die nur mit destillirtem Wasser gewaschen waren, eine Stunde lang mit Wasser gekocht wurden. Die Concentration der abfiltrirten Flüssigkeit wurde bestimmt, daraus eine 1%ige Lösung hergestellt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der angestellten Versuche enthalten. Die angeführten Zahlen bedeuten Gewichtstheile des Sericins bzw. der Essigsäure in 100 ccm. der (aus Sericinlösung, Essigsäure und Wasser hergestellten) Flüssigkeit.

I. Reines Sericin.

Sericin 0,5%.

Essigsäure:	Essigsäure:
3.0 % keine Veränderung.	0,25 % deutlicher Niederschlag.
2.0 " " " "	0,1 " " " "
1,5 " schwache Trübung.	0,075 " " " "
1.0 " starke Trübung, die in Niederschlag übergeht.	0,05 " wenig
0,75 " deutlicher Niederschlag.	0,025 " einzelne Flöckchen.
0,5 " " " " "	0,01 " keine Veränderung.

II. Reines Sericin.

Sericin 0,1%.

Essigsäure:	Essigsäure:
1.0 % keine Veränderung.	0,1 % deutlicher Niederschlag.
0,75 " " " "	0,075 " " " "
0,5 " " " " "	0,05 " " " "
0,25 " Trübung, die in Niederschlag übergeht.	0,02 " " " "
	0,01 " " " "

III. Rohsericin.

Sericin 0,1 %.

Essigsäure:	Essigsäure:
1,0 % keine Veränderung.	0,075 % deutlicher Niederschlag.
0,75 % „ „ „ „ „	0,05 „ „ „ „
0,5 % „ „ „ „ „	0,02 „ „ „ „
0,25 % schwache Trübung, die in Niederschlag übergeht.	0,01 „ „ „ „
0,1 % deutlicher Niederschlag.	

Aus dieser Tabelle ist Folgendes zu entnehmen: Bei einem Sericingehalte von 0,5 % ist das Maximum von Essigsäure, bei welchem noch Fällung eintritt, 1,0 bis 1,5 %, als Optimum wäre zu bezeichnen 0,25 %. Minimum ist 0,025 %. Bei der Concentration von 0,1 % Sericin ist das Maximum 0,25, Optimum 0,075 bis 0,05 %. Minimum konnte nicht mehr genau festgestellt werden. Das Rohsericin zeigt die gleichen Verhältnisse.

Bei der Prüfung concentrirterer (1—3 %iger) Lösungen des Sericins entsteht auf Zusatz von Essigsäure nicht ein so deutlicher Niederschlag, wie aus verdünnten Lösungen; vielmehr tritt nur eine Trübung auf, die sich allmählich durch die ganze Flüssigkeit verbreitet: darin mag es zum Theile liegen, dass den früheren Autoren die Fällbarkeit des Sericins durch Essigsäure entgangen ist.

Ist einmal durch Essigsäure in der Sericinlösung ein Niederschlag entstanden, so löst sich derselbe auch in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure nur schwer auf.

ad 3. Die Reaction mit Mineralsäuren.

Ueber das Verhalten der Mineralsäuren gegen Sericinlösungen findet sich in der Litteratur eine einzige Angabe. Cramer zählt nämlich die Schwefelsäure unter den Reagentien auf, welche Sericinlösung fällen. Ich habe das Verhalten der verdünnten Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gegen Sericinlösungen untersucht und bin dabei so vorgegangen, wie bei den Versuchen mit Essigsäure: die Mischungen der verdünnten Mineralsäuren mit der Sericinlösung enthielten nur

0,1% Sericin. Bei einem Säuregehalte von 0,1 bis 1,5% trat wider Erwarten selbst nach einer Stunde keine Fällung ein, hingegen bewirkte ein Säuregehalt von 2% sogleich oder nach längerem Zuwarten eine exquisite Fällung. Am schnellsten wurde diese erzielt bei 2,5 und 3,0% Säuregehalt der Mischung. Salpetersäure ruft die Fällung rascher hervor, als die beiden anderen genannten Mineralsäuren, am langsamsten wirkt die verdünnte Schwefelsäure, nach deren Zusatz 30 – 40 Minuten verstrichen, bis ein Niederschlag auftrat.

Sericinlösungen werden also unter bestimmten Bedingungen durch Mineralsäuren gefällt; wird nur wenig Säure verwendet, so dauert es lange, bis ein Niederschlag entsteht, reichlicher Säurezusatz beschleunigt die Reaction sehr wesentlich.

Proben, mit unreiner Sericinlösung ausgeführt, gaben ein gleiches Resultat.

ad 4. Die Reaction mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz.

In Gmelin's Lehrbuch wird berichtet, Mulder habe in Sericinlösung durch Essigsäure und Ferrocyankalium eine Fällung erzielt, Cramer habe jedoch keine Fällung erhalten. Das Studium der Originalarbeit Mulder's lehrt, dass auch Mulder nicht eine wässrige Lösung des unveränderten Sericins geprüft hat, sondern nur den in Wasser aufgenommenen Abdampfückstand einer Lösung des Sericins in Eisessig.

Wie vielen Fährlichkeiten gerade die Reaction mit Ferrocyankalium ausgesetzt ist, welche oft nur geringfügigen Umstände den Ausfall der Reaction ändern oder verhindern können, hat Mörner in seiner Arbeit über die Chemie des Glutins in methodischer Weise gezeigt. Ich habe mich auch hier bei der Prüfung des Seidenleims mit Ferrocyankalium an das Vorgehen Mörner's gehalten. Es kam mir hauptsächlich darauf an, die obere Grenze des Ferrocyankaliumzusatzes und den Einfluss von zugesetztem Neutralsalz resp. von hohem Aschengehalt des Sericins auf das Gelingen der Reaction zu ermitteln.

Ueber das Verhalten des Sericins gegen Blutlaugensalz

und Essigsäure bei höherer Temperatur, sowie nach eingetretener Fäulniss, wurden auch einige Versuche angestellt.

Zu den Versuchen dienten eine 1%ige Sericinlösung, ferner 10%ige Lösungen von Essigsäure, Ferrocyankalium und Kochsalz. Um den Niederschlag mit der Essigsäure allein zu vermeiden, musste diese von vornherein im Ueberschusse zugesetzt werden. Bei der Prüfung mit Neutralsalz wurde die Chlornatriumlösung vor Zusatz der Essigsäure zugemischt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche:

I. Versuche mit gereinigtem Sericin.

Die Mischung enthielt: 0.5% Sericin und 2% Essigsäure.

Zugesetztes Ferrocyankalium:	Zugesetztes Ferrocyankalium:
2.0 " keine Veränderung.	0.5 " deutlicher Niederschlag.
1.5 " Trübung, dann Niederschlag.	0.25 " " "
1.0 " Niederschlag.	0.1 " " "
0.75 " "	0.05 " " "

II. Versuche mit gereinigtem Sericin unter Kochsalzzusatz.

Die Mischung enthielt: Sericin 0.5%, Essigsäure 2.0%, FeCy_6K_4 0.1%,
Asche 2.8%.

Chlornatrium:	Chlornatrium:
5.0% kein Niederschlag.	2.0% Niederschlag.
4.0 " "	1.0 " "
3.0 " "	0.5 " "

Das Maximum des Ferrocyankaliums, bei dem noch ein Niederschlag entsteht, beträgt also bei der Concentration von 0.5%igem Sericin 1.0%. Trotz des hohen Aschegehaltes verhindern erst 3.0—4.0% Kochsalz die Reaction.

Höhere Temperatur verzögert nur den Eintritt der Fällung. Hingegen war in einer Sericinlösung, die längere Zeit offen gestanden hatte und in fauliger Zersetzung begriffen war, eine Fällung nicht zu erreichen.

ad 19 und weiter. Die Farbenreactionen.

Der Seidenleim gibt eine ausgesprochene Millonreaction. Es wäre nur zu bemerken, dass die Farbe der Flocken nicht so dunkel-kirschroth ist, wie etwa beim Hühnereweiss oder

beim Blutfibrin, sondern viel heller. Die Biuretprobe sowie die Xanthoproteinreaction gibt der Seidenleim deutlich.

Versuche, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aus dem Sericin einen kohlehydratartigen Körper abzuspalten, ergaben folgendes Resultat:

Die mit Salzsäure gekochten Sericinlösungen reducirten Kupferlösung nicht; dagegen gaben diese Flüssigkeiten die Reaction nach Molisch mit α -Naphthol und concentrirter Schwefelsäure.

Sericinlösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Für die saure Natur des Sericins spricht der Umstand, dass kleine Substanzstückchen des Sericins angefeuchtetes Lackmuspapier schwach röthen, falls man sie etwas länger auf demselben liegen lässt.

d) Gelatinirung.

Ueber die Eigenschaft des Sericins, zu gelatiniren, welche demselben den Namen Seidenleim eintrug, ist nur eine Angabe Cramer's von grösserer Wichtigkeit, nämlich, dass Sericinlösungen von 1% noch zur Gallerte gestehen, aber durch anhaltendes Kochen, durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge diese Eigenschaft verlieren.

Zur Ermittlung der Bedingungen, unter denen Gelatinirung erfolgt, wurden einschlägige Versuche angestellt.

Die Sericinlösungen brauchen zum Gelatiniren Ruhe; Zeit und eine genügende Concentration. Eine sehr concentrirte Sericinlösung war auch nach 7 Stunden noch nicht erstarrt, weil ich das die Lösung haltende Kölbchen durch einen seitlich aufprallenden Wasserstrahl in fortwährendem Schwanken erhielt. Ein Kontrollkölbchen, welches die gleiche Flüssigkeit enthielt, war nach dreistündigem, ruhigem Stehen in den Zustand der festen Gallerte übergegangen.

Im Vergleiche mit den Angaben Mörner's über das Glutin scheint das Sericin um Vieles langsamer gallertig zu gestehen. Concentrirte (4%ige) Lösungen lassen erst nach 3 Stunden die feste Gallerte constatiren, verdünnte nach ent-

sprechend längerer Zeit. Zur festen Gallerte sah ich nur Lösungen von 1,5% an werden, wobei ich unter fester Gallerte wie Mörner¹⁾ nur den Zustand verstehe, welcher ein vorsichtiges Umkippen des Gefässes gestattet, ohne dass die Gelatinemasse ihren Platz verlässt: zum Unterschiede von dem blossen Gelatinös-sein, welches ich so kennzeichnen möchte, dass die Gallerte nicht wie eine Flüssigkeit in einem Strahl oder in Tropfenform das Gefäss verlässt, sondern in getrennten Klumpen herausfällt. Gelatinös wurde nach ein- bis zweitägigem Stehen auch noch eine 0,4%ige Lösung.

Die feste Gallerte wird auf dem heissen Wasserbade schnell verflüssigt. Giesst man von der Flüssigkeit in eine Röhre, schmilzt zu und erhitzt auf 120° C., so hat die Lösung nach kurzer Zeit die Fähigkeit, zu gelatiniren, eingebüsst: ein Gleiches ist bekanntlich auch beim Glutin der Fall.

Auch Erhitzen ohne Druck, lang andauerndes Kochen auf dem Wasserbade setzt zuerst die Gelatinirfähigkeit sehr herab — concentrirte Lösungen werden nur mehr gelatinös — um sie schliesslich ganz aufzuheben. Wie lange eine Lösung hierzu gekocht werden muss, ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit. Verhältnissmässig bald hört eine Sericinlösung zu gelatiniren auf, welche direkt über der Flamme gekocht wird.

Mit dem Vorzuge des am Anfange der Arbeit zur Darstellung des Sericins beschriebenen Verfahrens — der Gewinnung eines verhältnissmässig reinen Produktes — contrastiren die nicht zu umgehenden ziemlich grossen Verluste an Substanz. Dieser Uebelstand, wie auch die nur wenig expeditiv Art der Reinigung, munterten zu Versuchen auf, das Sericin in anderer Art darzustellen.

Ich habe nun in letzter Zeit — da bereits der ganze übrige Theil dieser Arbeit vollendet war — ein Verfahren in Anwendung gebracht, welches eine bessere Ausbeute gestattet, ohne dass die Reinheit des Endproduktes geschädigt scheint.

¹⁾ Bd. 28. Zur Chemie des Glutins.

und dabei auch leichter und schneller ausgeführt werden kann.

Die neue Bereitungsweise des Sericins beruht auf der beschriebenen Reaction der Sericinlösungen mit Essigsäure.

Man setzt dem Decoct der Seidencocons (welches 0,5—1,0 l. betragen mag) vorsichtig, am besten cubikcentimeterweise, 1%ige Essigsäure zu. Nach Zusatz jedes Cubikcentimeters rühre man um und warte kurze Zeit. Hat man genug Essigsäure zugesetzt (4—8 cem.), so findet eine Abscheidung des Seidenleims statt. Er setzt sich in Form grösserer, gallertiger Flocken zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar und farblos wird. Durch tagelanges Decantiren des Niederschlages mit destillirtem Wasser kann man ihn, wie von der Essigsäure, auch noch von viel Asche befreien. Den hierbei ziemlich gequollenen Flocken lässt sich dann durch Uebergiessen mit Alkohol und mehrmaligen Wechsel desselben sehr viel Wasser entziehen. Auskochen in Alkohol nimmt den Farbstoff fort. Die noch mit Aether behandelte Masse lasse man dann über Chlorcalcium eintrocknen. Es entstehen nun spröde, farblose Schollen, welche sich zu Pulver zerreiben lassen. Das Pulver gleicht — soweit es bisher untersucht werden konnte — der leichtlöslichen Modification des Seidenleims. Es ist in heissem Wasser löslich; die Lösung gibt die Reactionen des Seidenleims und erstarrt bei genügender Concentration zur festen Gallerte.

Sobald ich eine genügende Menge des so dargestellten Sericins besitze, hoffe ich durch weitere Versuche, besonders durch die Analyse, die Gewissheit der gleichen Zusammensetzung zu erlangen.

Zu bemerken ist, dass dieses Sericin in seiner Löslichkeit noch empfindlicher ist gegen das Trocknen, als das in der anderen Art bereitete, da schon längeres Trocknen über Schwefelsäure einen Theil der Menge in die schwerlösliche Modification übergehen lässt.