

Ueber die Einwirkung von nascirendem Chlor auf Proteinstoffe.

Von

Dr. techn. R. Ehrenfeld.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
k. k. technischen Hochschule zu Brünn.)

(Der Redaction zugegangen am 24. Januar 1902.)

In Band XXXII, Heft 5 der Zeitschrift für physiologische Chemie haben J. Habermann und R. Ehrenfeld über eine Methode der Einwirkung von nascirendem Chlor auf Casein berichtet und an der Hand ihrer Ergebnisse die bemerkenswerthe Widerstandsfähigkeit des Caseins gegenüber einer der energischsten und intensivsten Reactionen: der Einwirkung von nascirendem Chlor erwiesen. Nach den Untersuchungen des zweiten der eben genannten Autoren lieferte diese Methode den gleichen Erfolg, als sie zur Zersetzung anderer Proteinstoffe herangezogen wurde. So erwiesen auch Eieralbumin, Serumalbumin, Vitellin aus Eigelb, Legumin und Kleber die gleiche Widerstandskraft gegenüber der Einwirkung des nascirenden Chlors unter den analogen Verhältnissen wie das Casein, und die chlorirten Produkte, welche aus dem Zersetzungsprocesse resultirten, zeigten in ihrem chemischen und physikalischen Charakter deutlich den nahen, genetischen Zusammenhang mit den Proteinstoffen im Allgemeinen.

Im Wesen blieb die experimentelle Seite des Zersetzungs Vorganges, der an den vorhin genannten Proteinstoffen vollzogen wurde, die gleiche wie beim Casein, und nur bei der

Reinigung des chlorirten Produktes musste theilweise von der Art und Weise abgewichen werden, wie sie in der Eingangs citirten Arbeit von J. Habermann und R. Ehrenfeld beschrieben ist. 100 g des Materials, das zur Zersetzung bestimmt war, wurden im fein gepulverten Zustande mit etwa 700 ccm. einer circa 5%igen Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verrieben, 50 g Kaliumchlorat in Pulverform hinzugefügt, das Ganze durch einige Zeit umgerührt, und sodann mit dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in der Weise begonnen, dass aus einer bis zu einem Drittel mit concentrirter Salzsäure gefüllten, dickwandigen Flasche das Chlorwasserstoffgas durch eintropfende, concentrirte Schwefelsäure entwickelt wurde. Zwischen der Gasentbindungsflasche und dem Gefässe, in welchem die Zersetzung des Proteinstoffes vor sich ging, war stets ein trockener Rundkolben eingeschaltet, um etwaige mitgerissene Theilchen von Schwefelsäure zurückzuhalten. Das Zersetzungsgefäss stand in einer Schale, in welcher Kühlwasser häufig erneuert wurde. Die Erscheinungen, welche den Gang der Reaction begleiteten, waren in allen Fällen dieselben wie beim Casein. Die betreffenden Proteinstoffe coagulirten vorerst und das Coagulum erschien in der Folge alsbald von rothen und braungelben Flocken durchsetzt, worauf sich nach und nach ein gelber Kuchen bildete, der schliesslich vollständig in Lösung ging, und es resultirte somit eine klare, gelbe Flüssigkeit über einem Bodensatze von krystallinisch ausgeschiedenem Chlorkalium. Es muss besonders betont werden, dass der gesammte Process bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vor sich ging und das Chlor stets im grossen Ueberschusse vorhanden war; ein Hinzufügen von kleinen Parthien von Kaliumchlorat gegen das Ende der Reaction, wie es bei der Zersetzung des Caseins stets geschah, ist nach allen Erfahrungen nicht unbedingt nöthig, um den bereits angedeuteten Hauptzweck: die restlose Auflösung des Proteinstoffes zu erreichen. Jedenfalls aber beschleunigt ein häufiges Umschwenken des Zersetzungsgefässes, sowie ein öfteres Durchstossen des auftretenden Kuchens den Gang der Reaction. Die gelbe Zersetzungsflüssigkeit, die einen penetranten

Geruch nach Chlor ausstösst, wurde nun von dem kristallinen Bodensatze abgossen und mit dem doppelten Volumen an Wasser verdünnt, worauf sich sofort ein dicker, flockiger Niederschlag von rein weisser Farbe abschied. Dieser Niederschlag bildete in jedem Falle den Ausgangspunkt für alle weiteren Untersuchungen. In Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften stimmten alle halogenisirten Derivate mit dem chlorirten Produkte, das aus Casein erhalten worden war, völlig überein. Sie lösten sich somit im frischen Zustande, so lange sie noch eine grössere Menge von Feuchtigkeit enthielten, in Alkohol, namentlich beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Salzsäure, ebenso in Eisessig. In Bezug auf die Löslichkeit in Wasser ist in der Eingangs citirten Arbeit über die Einwirkung des nasirenden Chlors auf Casein bemerkt worden, dass sich das chlorirte Caseinderivat beim Erwärmen in Wasser mit braunrother Farbe löse, wobei es sich Anfangs zu einer harzartigen Masse zusammenballe. Nach allen Erfahrungen, die jedoch späterhin an dem chlorirten Caseinderivat sowie an den übrigen chlorirten Derivaten der Eingangs erwähnten Proteinstoffe gesammelt wurden, ist die Löslichkeit der halogenisirten Produkte, wie sie aus den Proteinstoffen gewonnen wurden, in Wasser eine jedenfalls nicht allzu bedeutende, denn grössere Mengen von diesen Produkten konnten in Wasser nicht mehr in Lösung gebracht werden, und auch das Zusammenballen unter Wasser beim Erwärmen war nicht mehr wie früher, wo es sich um die Verarbeitung kleinerer Mengen gehandelt hatte, zu beobachten. Die rein weisse Masse wechselt in kurzer Zeit ihre Farbe in braun, wenn sie mit Wasser verrieben und erwärmt wird. Ebenso färben sich die rein weissen Produkte beim Stehen an der Luft alsbald gelb und werden schliesslich dunkelbraun. Gleichzeitig scheint ihre Löslichkeit in Wasser dabei vollständig zu schwinden, indem die gefärbten Körper beim Zusammenbringen mit Wasser nurehr bedeutend aufquellen. Während eines monatelangen Aufbewahrens im verschlossenen Glasgefässe wird das rein weisse Produkt allmählich gelb, dann braun, bis es schliesslich eine zerfliessliche schwarze Masse darstellt. Am bedeutendsten

ist die Löslichkeit der halogenisirten Derivate in Aetzlaugen und wässerigem Ammoniak: die wässerige, sowie die alkalische und ammoniakalische Lösung sondern mit Salzsäure versetzt einen braunen, flockigen Niederschlag ab, während eine alkoholisch-salzsäure Lösung den gleichen Niederschlag auf Wasserzusatz liefert.

Zur Reindarstellung wurden die chlorirten Körper, gemäss den voranstehenden Erläuterungen über ihre Löslichkeit, mit Wasser in einer Schale verrieben und die so erhaltene, milchig erscheinende Flüssigkeit in einem Kolben am Wasserbade durch etwa sechs Stunden erhitzt, nach dem Erkalten wurde etwas verdünnte Salzsäure hinzugefügt, umgerührt und nach dem Absitzen des Niederschlages filtrirt. Diese Procedur wurde so oft wiederholt, bis die Körper sich vollkommen als aschenfrei erwiesen. Nunmehr wurden sie durch Stehenlassen im Vacuum über gebranntem Kalk von dem grössten Theil der anhaftenden Salzsäure befreit und schliesslich bei 100° C. im Vacuum zur Gewichtconstanz getrocknet. Sämmtliche so behandelten chlorirten Derivate stellten alsdann mehr oder weniger braungefärbte Pulver dar von starker Hygroskopieität und bitterem Geschmacke. Sie zeigten die Xanthoprotein- und Biuretreaction mit aller Deutlichkeit, während die Millon'sche Reaction, sowie die Reaction von Adamkiewicz und die Molisch'sche Probe völlig versagten.

Zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung der halogenisirten Derivate wurde einerseits die Verbrennung im offenen Rohre mit vorgelegter Silberspirale, andererseits die Chlorbestimmung nach Carius (Erhitzen durch zehn Stunden bei 180° C. im Bombenrohre) und die Stickstoffbestimmung nach Dumas vorgenommen. Das Eieralbumin wurde zweimal in gesonderten Parthien dem geschilderten Zersetzungs Vorgange mittels nascirendem Chlor unterworfen, um aus der übereinstimmenden elementaren Zusammensetzung der entstandenen halogenisirten Produkte auf die Constanz des Zersetzungs Vorganges einen Schluss ziehen zu können. Und wie die Angaben der Elementaranalyse beweisen, ist die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung dieser Produkte eine genügende, um

den angedeuteten Schluss berechtigt erscheinen zu lassen. Nachstehend seien die Resultate der Elementaranalyse angeführt:

I. Halogenderivat aus Eialbumin.

1. 0,2972 g Substanz lieferten 0,5032 g CO_2 und 0,142 g H_2O , entsprechend 46,17% C und 5,30% H.

0,2934 g Substanz lieferten 26,2 ccm. N bei 17° C. und 742,9 mm. Druck, entsprechend 10,12% N.

0,292 g Substanz lieferten 0,077 g AgCl, entsprechend 6,51% Cl.

2. 0,2996 g Substanz lieferten 0,5086 g CO_2 und 0,1434 g H_2O , entsprechend 46,29% C und 5,31% H.

0,3006 g Substanz lieferten 27,8 ccm. N bei 21° C. und 741,8 mm. Druck, entsprechend 10,26% N.

0,293 g Substanz lieferten 0,0786 g AgCl, entsprechend 6,63% Cl.

II. Halogenderivat aus Eialbumin.

0,295 g Substanz lieferten 0,5031 g CO_2 und 0,1504 g H_2O , entsprechend 46,51% C und 5,66% H.

0,2968 g Substanz lieferten 26,1 ccm. N bei 18° C. und 744,9 mm. Druck, entsprechend 9,94% N.

0,297 g Substanz lieferten 0,0769 g AgCl = 6,40% Cl.

Halogenderivat aus Serumalbumin.

1. 0,298 g Substanz lieferten 0,5696 g CO_2 und 0,0196 g H_2O , entsprechend 52,12% C und 6,57% H.

0,3032 g Substanz lieferten 17,8 ccm. N bei 21° C. und 742,6 mm. Druck, entsprechend 6,52% N.

0,3008 g Substanz lieferten 0,1102 g AgCl, entsprechend 9,05% Cl.

0,2988 g Substanz lieferten 0,5736 g CO_2 und 0,176 g H_2O , entsprechend 52,35% C und 6,52% H.

0,2998 g Substanz lieferten 17,3 ccm. N bei 23° C. und 742,6 mm. Druck, entsprechend 6,34% N.

0,2988 g Substanz lieferten 0,107 g AgCl, entsprechend 8,85% Cl.

Halogenderivat aus Vitellin aus Eigelb.

1. 0,2981 g Substanz lieferten 0,5148 g CO_2 und 0,1528 g H_2O , entsprechend 47,06% C und 5,69% H.

0,3012 g Substanz lieferten 26,2 ccm. N bei 23° C. und 744,8 mm. Druck, entsprechend 9,59% N.

0,2998 g Substanz lieferten 0,121 g AgCl, entsprechend 9,98% Cl.

2. 0,3 g Substanz lieferten 0,5168 g CO₂ und 0,1577 g H₂O, entsprechend 46,98% C und 5,84% H.

0,3002 g Substanz lieferten 26,4 ccm. N bei 22° C. und 744,8 mm. Druck, entsprechend 9,75% N.

0,3 g Substanz lieferten 0,1218 g AgCl, entsprechend 10,03% Cl.

Halogenderivat aus Legumin.

1. 0,2962 g Substanz lieferten 0,563 g CO₂ und 0,018 g H₂O, entsprechend 51,83% C und 6,07% H.

0,298 g Substanz lieferten 21 ccm. N bei 17° C. und 749,3 mm. Druck, entsprechend 8,06% N.

0,297 g Substanz lieferten 0,1154 g AgCl, entsprechend 9,60% Cl.

2. 0,3 Substanz lieferten 0,5689 g CO₂ und 0,169 g H₂O, entsprechend 51,71% C und 6,25% H.

0,2998 g Substanz lieferten 21 ccm. N bei 20° C. und 748 mm. Druck, entsprechend 7,87% N.

0,2962 g Substanz lieferten 0,1158 g AgCl, entsprechend 9,66% Cl.

Halogenderivat aus Kleber.¹⁾

1. 0,2972 g Substanz lieferten 0,0588 g AgCl, entsprechend 4,82% Cl.

2. 0,2962 » » » 0,0576 » » » 4,80 » »

1) Die Elementaranalyse dieses Produktes wurde unterlassen, da es gemäss der Natur seiner Muttersubstanz auf eine einheitliche Zusammensetzung keinen Anspruch erheben kann.

Die tabellarische Uebersicht der Analysenresultate ergibt Folgendes:

	C	H	N	Cl	O
Eieralbumin	%	%	%	%	%
Analyse Nr. 1	46,17	5,31	10,12	6,51	31,89
2	46,29	5,40	10,28	6,66	31,37
3 ¹⁾	46,52	5,66	9,94	6,36	31,52
Mittelwerth:	—	—	—	6,40	31,48
Serumalbumin	46,33	5,46	10,11	6,51	31,59
Analyse Nr. 1	52,12	6,57	6,52	9,05	25,74
2	52,35	6,52	6,34	8,85	25,94
Mittelwerth:	52,23	6,54	6,43	8,95	25,89
Vitellin aus Eigelb	47,06	5,69	9,59	10,03	27,63
Analyse Nr. 1	46,98	5,84	9,75	9,98	27,45
2	47,02	5,76	9,67	10,0	27,54
Mittelwerth:	47,02	5,76	9,67	10,0	27,54
Legumin	51,83	6,07	8,06	9,60	24,44
Analyse Nr. 1	51,71	6,25	7,87	9,66	24,71
2	51,77	6,16	7,96	9,63	24,57
Mittelwerth:	51,77	6,16	7,96	9,63	24,57
Kleber	—	—	—	4,82	—
Analyse Nr. 1	—	—	—	4,80	—
2	—	—	—	4,81	—
Mittelwerth:	—	—	—	4,81	—
Casein ²⁾	43,07	5,89	12,16	13,34	25,54
Analyse Nr. 1	42,92	5,15	12,64	14,04	25,25
2	44,02	5,50	12,30	13,28	24,90
3	—	—	12,31	—	24,89
4	43,43	5,46	12,50	13,68	24,93
Mittelwerth:	43,36	5,50	12,38	13,58	25,10

1) Diese Analyse Nr. 3 wurde an dem Halogenderivate ausgeführt, dass separat dargestellt worden war, um die Constanz des Zersetzungs-vorganges zu erweisen.

2) Siehe J. Habermann und R. Ehrenfeld: Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. XXXII, S. 472 u. 473.

Im Anschlusse an die Analysentabelle soll zwischen der Zusammensetzung des Chlorderivates aus Eieralbumin und des aus Casein und der Zusammensetzung der bezüglichen Muttersubstanzen insofern eine Parallele gezogen werden, als in den halogenisirten Produkten das Chlor durch Wasserstoff substituirt gedacht wird.¹⁾

Eieralbumin.

Nach Hammarsten:

	C	H	N	S	O	Cl
	%	%	%	%	%	%
Elementare Zusammensetzung	52,52	6,90	15,25	1,67	23,66	—
Halogenderivat im Mittel	46,23	5,35	10,20	—	31,64	6,58
Umgerechnet auf «ohne Chlor»	49,37	5,95	10,89	—	33,79	—

Casein.

Nach König:

	C	H	N	S	O	Cl
	%	%	%	%	%	%
Elementare Zusammensetzung	53,4	7,0	15,7	1,6	22,3	—
Halogenderivat im Mittel	43,36	5,50	12,38	—	25,18	13,58
Umgerechnet auf «ohne Chlor»	49,95	6,79	14,26	—	29,01	—

Wie aus dem Vergleich der unter der Rubrik: «Umgerechnet auf ohne Chlor» stehenden Zahlen mit den Analysenwerthen der bezüglichen, unveränderten Proteinstoffe hervorgeht, findet durch die Chlorirung jedenfalls eine ausgiebige Abspaltung von Kohlenstoff statt, zugleich mit einer beträchtlichen Aufnahme von Sauerstoff. Auch die Stickstoffabspaltung

¹⁾ Die analoge Vergleichsweise findet sich in der Arbeit von Blum und Vaubel über Halogeneiweissderivate. Journ. f. prakt. Chemie, N. F. S. 56, 57.

ist keine geringe zu nennen. Ebenso findet eine Abspaltung von Wasserstoff statt, welche Thatsache im Verein mit der bedeutenden Sauerstoffaufnahme darauf schliessen lässt, dass in dem chlorirten Produkt — wie es ja auch in der Natur der Reaction gelegen ist, durch die es erzeugt wurde — keine Hydrolyse vor sich gegangen ist. Jedenfalls geht aus den angeführten Analysenwerthen soviel hervor, dass bei der Einwirkung des nasirenden Chlors die Abspaltung eines Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffcomplexes Hand in Hand mit einer energischen Oxydation und Chlorirung erfolgt ist. Der Chlorgehalt selbst wechselt von Produkt zu Produkt: er erreicht sein Maximum im Caseinderivate, während das Derivat, aus Kleber erzeugt, den geringsten Chlorgehalt aufweist.

Die qualitative Analyse hatte als bemerkenswerthe Thatsache die völlige Abwesenheit von Schwefel in sämtlichen der untersuchten Halogenderivate ergeben. Diese Thatsache rückte erklärlicher Weise den Gedanken nahe, wenigstens einen Theil des Schwefels, der im ursprünglichen Eiweissmolekül vorhanden war, in mehr oder weniger oxydirter, wasserlöslicher Form in der Zersetzungsflüssigkeit zu vermuthen. Die Flüssigkeit wurde demgemäss zunächst auf das Vorhandensein von freier Schwefelsäure resp. Sulfaten geprüft. Zu diesem Zwecke wurde der Zersetzungs Vorgang mit Hülfe von nasirendem Chlor in kleinem Maassstabe ausgeführt, so dass etwa 5—10 g Casein und in einem anderen Falle die gleiche Menge Eieralbumin zur Anwendung gelangte. Die gelbe, stark chlorhaltige, salzsaure Zersetzungsflüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nun über freier Flamme so lange im Sieden erhalten, bis sich das ausgeschiedene Halogenderivat in Form von schwarzen, staubigen Flöckchen am Boden des Gefässes abgesondert hatte. Nunmehr wurde filtrirt und die ablaufende Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung zu fällen versucht, aber in jedem Falle mit negativem Erfolge. Es war somit die Abwesenheit von freier Schwefelsäure resp. von Sulfaten mit aller Sicherheit erwiesen. Naturgemäss waren die beim ganzen Zersetzungs Vorgange angewandten Reagentien früher auf ihre Freiheit von Sulfaten geprüft worden,

namentlich gilt dies für die Lauge, mit welcher die Protein-
stoffe verrieben worden waren.

Den gleichen negativen Erfolg ergab die Prüfung auf das
Vorhandensein von Sulfongruppen in der Zersetzungslüssigkeit.
Diese Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, dass die
Zersetzungslüssigkeit auf dem Wasserbade völlig eingedampft
und der Abdampfrückstand im Nickeltiegel der erforderlichen
Einwirkung von schmelzendem Aetzkali unterworfen wurde.
Bei Anwesenheit von Sulfongruppen wäre in der Schmelze
vermuthungsweise Phenol, vielleicht auch Alkohol nachzuweisen
gewesen. In der That gelang der Nachweis von äusserst ge-
ringen Spuren Phenol in der Schmelze zum mindesten mit
Hülfe der Reaction durch Bromwasser; alle anderen Reactionen
auf Phenol versagten völlig. Diese äusserst geringen Spuren
von Phenol müssen aber aller Wahrscheinlichkeit nach auf
Rechnung der Anwesenheit von halogenisirtem Produkt gesetzt
werden, dessen Ausfällbarkeit durch Wasser aus der chlor-
haltigen Zersetzungslüssigkeit ja keine quantitative ist; und
dass das Halogenderivat aus dem Casein beim Verschmelzen
mit Aetzkali Phenol liefert, ist schon in der Eingangs citirten
Arbeit von J. Habermann und R. Ehrenfeld erwähnt, und
ebenso konnte durch den analogen Versuch leicht festgestellt
werden, dass auch das halogenisirte Produkt, wie es aus dem
Eieralbumin erhalten wurde, das gleiche, charakteristische
Reactionsprodukt durch die Schmelze mit Aetzkali liefert.¹⁾

Als nicht uninteressantes Moment sei an dieser Stelle
an die Arbeit Mörner's²⁾ erinnert, in welcher bekanntlich dar-
gelegt wird, dass selbst nach intensiver Einwirkung von
rauchender Salpetersäure und selbst von Königswasser auf
Glutin nur der zehnte Theil des Schwefels in Form von

1) An dieser Stelle sei bemerkt, dass Panzer bei der Zersetzung
seines gechlorten Caseins durch Salzsäure (Zeitschr. f. physiol. Chemie,
Bd. XXXIII) kein Tyrosin erhält. Das Auftreten von Phenol bei der Kali-
schmelze des Halogenderivates aus Casein, wie es Habermann und
Ehrenfeld dargestellt haben, rückt aber die Möglichkeit des Vorhanden-
seins eines Tyrosincomplexes in Betracht.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII.

Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, während der Autor es für höchst wahrscheinlich erklärt, dass der übrige Theil des Schwefels hauptsächlich als Methylsulfonsäure in der Zersetzungsflüssigkeit enthalten sei.

Zur Beurtheilung der Verhältnisse bezüglich der Abspaltung des Schwefels aus dem Eiweissmoleküle sei ferner die in der vorhergehenden Fussnote citirte Arbeit Panzer's über ein gechlortes Casein herangezogen. Seine Methode zur Herstellung dieses Productes ist in ihren Grundzügen schon in der Eingangs citirten Arbeit von J. Habermann und R. Ehrenfeld festgelegt¹⁾ und bedeutet übrigens nur eine Uebertragung derjenigen Methode auf reine Proteinstoffe, wie sie im ersten Stadium der forensischen Analyse beim Nachweise von Metallgiften zur Anwendung gelangt, und nur das übliche Erwärmen am Wasserbade erscheint vermieden. Das gechlorte Casein, welches Panzer rein darstellt, enthält 0,23% Schwefel. Jedenfalls deckt sich aber die Zersetzungsmethode, wie sie von Habermann und Ehrenfeld endgültig festgehalten wurde, mit der Methode, wie sie Panzer practicirt, zum Theil in ihrem Reactionsverlaufe, denn auch nach der Panzer'schen Behandlungsweise des Caseins mit Salzsäure und Kaliumchlorat dürfte ein Theil des Proteinstoffes in Lösung gehen, um dann als Halogenderivat mittels Wasser gefällt werden zu können, und nach allen Erfahrungen wird dieses Halogenderivat des Caseins frei von Schwefel sein. Der grösste Theil des Caseins jedoch, der bei der Chlorirung als Rückstand hinterbleibt, weist diese Eigenschaft naturgemäss nicht auf; wird daher das ganze Reactionsgemisch nach Panzer mit Wasser verdünnt, dann vermengt sich das schwefelfreie Chlorderivat mit dem schwefelhaltigen Rückstand und es resultirt

¹⁾ Meines Erachtens hätte es Panzer für thunlich halten sollen, dieses Umstandes in seiner Publication Erwähnung zu thun. Auch enthält die obcitirte Arbeit von J. Habermann und R. Ehrenfeld in ihren einleitenden Zeilen bereits einen deutlichen Hinweis auf jene Verhältnisse in der forensischen Analyse, aus denen Panzer erfreulicherweise die Anregung zu seiner Arbeit: «Ein geschwefeltes und gechlortes Derivat des Caseins» geschöpft hat.

somit eine Masse, über deren Charakter als Gemenge kein Zweifel mehr obwalten kann, wenn man sich die Thatsache vor Augen hält, dass das gechlorte Casein, wie es nach jener Methode dargestellt wird, die eine vollständige Lösung des Proteinstoffes ermöglicht, gänzlich frei von Schwefel ist.

Abgesehen von der Constanz in der Zusammensetzung der Halogenderivate, wie sie durch nascirendes Chlor aus Proteinstoffen gewonnen werden können, wenn zuerst eine völlige Lösung der Muttersubstanz erreicht wird, kann auch die völlige Abwesenheit von Schwefel in diesen Halogenderivaten als Kennzeichen zur Beurtheilung der Einheitlichkeit des Zersetzungs Vorganges unzweifelhaft herangezogen werden. Von diesem Gesichtspunkte aus war auch ursprünglich die Idee ins Auge gefasst worden, den Zersetzungs Vorgang an und für sich insofern einem näheren Studium zu unterziehen, als über die Bildung von Schwefelsäure und über jenen Antheil des Stickstoffs, welcher während der Zersetzung des Caseins, sowie des Eieralbumins vielleicht als Ammoniak abgespaltet wird, eingehende quantitative Untersuchungen von vornherein geplant waren. Leider endete aber auch der Versuch zur Constatirung des Gehaltes an Ammonsalzen in der Zersetzungsflüssigkeit mit einem völlig negativen Resultate. Wurde die salzsaure Zersetzungsflüssigkeit, aus Casein resp. Eieralbumin gewonnen, durch einen lebhaften Luftstrom, welcher mittels Schwefelsäure gewaschen war, von dem grössten Theile ihres Chlores befreit und sodann mit Magnesiumoxyd übersättigt, so lieferte sie während einer lebhaften Destillation im Wasserdampfstrom durch etwa 36 Stunden hindurch ein ammoniakalisch riechendes, starkbasisches Destillat. Schon aus dieser Zeitlänge der Destillation allein konnte der Schluss auf eine secundäre Abspaltung von Ammoniak vielleicht neben einer Abspaltung von anderen basischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Produkten gezogen werden. Wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis das übergelende, wässrige Destillat neutral reagirte, das gesammte Destillat sodann mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade mit einer Lösung von Platinchlorid eingedampft, dann resultirte eine gelb gefärbte, krystallinische

Verbindung, die sich bei der näheren Untersuchung als reiner Platinsalmiak erwies. In einer bestimmten Menge dieser Verbindung wurde eine Platinbestimmung mit nachstehendem Resultate ausgeführt: 0,3008 g Substanz lieferten beim Glühen im bedeckten Tiegel 0,1322 g Platin, entsprechend 43,94% Platin. Reiner Platinsalmiak enthält 43,90% Platin. Ein Theil, wenn nicht sämtliches Ammoniak, das sich bei der eben geschilderten Destillation entwickelt, dürfte jedenfalls auf Rechnung einer Zersetzung des halogenisirten Eiweissderivates zu setzen sein: denn wurde das rein hergestellte chlorirte Produkt aus Casein oder aus Eieralbumin in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit mit Magnesiumoxyd im Ueberschusse versetzt und destillirt, dann resultirte ein, wenn auch schwach, so doch deutlich nach Ammoniak riechendes Destillat. Wird nun die Thatsache ins Auge gefasst, dass zur Zersetzung etwa vorhandener Ammonsalze Magnesiumoxyd angewandt wurde, das ja als schwache Base schon vielfach in ähnlicher Richtung in der Eiweissforschung mit Erfolg Anwendung fand, dann erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Eintritt von Chlor in das Eiweissmolekül nicht ohne Wirkung auf die Art der Abspaltbarkeit des Stickstoffs bleibt, denn die ammoniakabspaltende Wirkung des Magnesiumoxyds erstreckt sich mit Rücksicht auf die Zeitlänge der vorhin geschilderten Destillation jedenfalls über die etwa vorhandenen Ammonsalze hinaus.

Es mag fernerhin nicht unerwähnt bleiben, dass zur Constatirung der Eiweissnatur sämtlicher dargestellter Chlor-eiweissderivate die Zersetzung mittels Brom und Wasser bei 100° C. unter Druck nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann¹⁾ herangezogen und hierbei die Anordnung des Versuches so gewählt wurde, wie es bei der Ausführung der Halogenbestimmung nach Carius üblich ist, indem etwa 0,5 g der Substanz in einem kleinen Wägefläschchen in das mit Brom und Wasser beschickte Bombenrohr eingeführt wurden. Das Erhitzen des Rohres wurde im siedenden Wasser vorgenommen und

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 159.

Einwirkung von nascirendem Chlor auf Proteinstoffe.

so lange fortgesetzt, bis der Bromüberschuss durch mindestens 12 Stunden hindurch nicht mehr verschwunden war. Hierauf wurde das Bombenrohr durch Erweichen der Spitze in üblicher Weise geöffnet, aufgesprengt, der Inhalt des Rohres in ein Kölbchen gegossen und das überschüssige Brom sammt dem reichlich vorhandenen Bromoform abdestillirt. Aus dem Destillate konnte nach dem Waschen mittels verdünnter Kalilauge und Wasser das Bromoform in bemerkenswerther Menge gewonnen und mittels seines Geruches, seines Siedepunktes und seiner leichten Ueberführbarkeit in Tetrabromkohlenstoff¹⁾ identificirt werden. Im Kölbchen hatte sich am Boden das Bromanil durch humöse Substanz verunreinigt angesammelt: nach dem Filtriren war es ein Leichtes, durch Zerdrücken der schwarzen Flocken unter Alkohol die schönen, goldgelben Blättchen zu gewinnen, die alle Eigenschaften des Bromanils, namentlich die charakteristische Reaction mittels verdünnter Kalilauge deutlich zeigten. Die Zersetzung mittels Brom und Wasser bei 100° C. unter Druck genügte somit, um über den nahen Zusammenhang der Halogenderivate mit den Muttersubstanzen im chemischen Bau Aufschluss zu erhalten.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Chef und Lehrer, Herrn Professor Dr. Josef Habermann, an dieser Stelle den besten Dank für das freundliche Interesse zu sagen, welches er dieser Arbeit stets entgegenbrachte.

¹⁾ Siehe Habermann, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 167.