

Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper.

Mitteilung II.

Von

Fr. Kutscher.

(Aus dem physiologischen Institut in Marburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 7. April 1903.)

Vor längerer Zeit sind durch Kossel und mich eine Reihe von Eiweißkörpern näher untersucht und in denselben eine Anzahl wichtiger hydrolytischer Spaltungsprodukte quantitativ bestimmt worden. Wir haben uns damals in der Hauptsache darauf beschränkt, die Menge der Hexonbasen sowie des Ammoniaks festzustellen, welche bei der Spaltung der untersuchten Eiweißkörper durch Schwefelsäure sich aus diesen bilden. Die Resultate unserer Arbeit haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ niedergelegt. Die Berufung Kossels nach Heidelberg hinderte dann eine gemeinsame Fortsetzung der Arbeit.

Inzwischen ist mir von der Berliner Akademie der Wissenschaften eine Geldbeihilfe zuteil geworden, um die Mengen der Glutaminsäure, die sich aus verschiedenen Eiweißkörpern durch Hydrolyse abspalten läßt, und die Ursachen festzulegen, warum die verschiedenen Spaltungsmittel die Ausbeute der Glutaminsäure wesentlich beeinflussen.²⁾

Da ein Teil jener Eiweißkörper, die früher von Kossel und mir auf ihren Gehalt an Hexonbasen untersucht waren, sich nach den Arbeiten von Ritthausen wegen ihres hohen

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. XXXI, S. 165.

²⁾ Siehe hierzu meine Erörterungen in dieser Zeitschr., Bd. XXVII,

Gehaltes an Glutaminsäure zu derartigen Untersuchungen ausgezeichnet eignen, so habe ich sie auch benutzt, um zunächst zu bestimmen, wieviel Glutaminsäure sich aus ihnen gewinnen läßt, wenn als Spaltungsmittel Schwefelsäure angewandt wird. Der Gang der Untersuchung ergab, daß ich vor der Gewinnung der Glutaminsäure zunächst das Tyrosin möglichst vollkommen abscheiden mußte. Ich habe daher auch dieses Spaltungsprodukt quantitativ bestimmt. In den Kreis meiner Untersuchung habe ich die gesamten Kleberproteinstoffe des Weizenmehls, also das Glutencasein, das Glutenfibrin, das Gliadin und Mucedin, weiter das Zein und von den tierischen Eiweißstoffen das Thymushiston gezogen.

Bei meinen Untersuchungen ging ich von den Mutterlaugen, die mir von der mit Kossel ausgeführten Arbeit hinterblieben waren, aus. Ich will zunächst kurz schildern, wie dieselben entstanden waren.

Die Eiweißkörper, ca. 50 g, waren mit verdünnter Schwefelsäure, deren Konzentration so gewählt war, daß auf 1 Gewichtsteil Eiweiß 3 Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure und 6 Gewichtsteile Wasser kamen, während 8—12 Stunden gekocht. Die Zersetzungsflüssigkeit wurde darauf mit Barythydrat annähernd von Schwefelsäure befreit, das Ammoniak aus ihr durch Destillation mit Magnesia ausgetrieben, die gelöste Magnesia durch Barythydrat abgeschieden. Die von Ammoniak und Magnesia befreite Flüssigkeit wurde mit Silbersulfat und Barythydrat zur Abscheidung von Histidin und Arginin versetzt. Nach Entfernung der Silberverbindungen dieser beiden Basen wurde die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt und Silber befreit und nunmehr das Lysin bei schwefelsaurer Reaktion der Flüssigkeit durch Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der nach Abscheidung des Ammoniaks und der Hexonbasen verbleibende Rest enthielt also dem Gange unseres Verfahrens nach von zugefügten Chemikalien nur Schwefelsäure und überschüssige Phosphorwolframsäure, beides Substanzen, die sich durch Baryt leicht vollkommen entfernen lassen. Zugefügt hatte ich diesen schließlich restierenden Flüssigkeiten

noch die Mutterlaugen des aus der Phosphorwolframfällung gewonnenen Lysins, nachdem aus ihnen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Pikrinsäure durch Äther weggenommen war.

Gewinnung des Tyrosins.

Um zunächst das Tyrosin möglichst vollkommen zu gewinnen, entfernte ich aus den von Ammoniak etc. befreiten Zersetzungsflüssigkeiten, die, wie oben geschildert, entstanden waren, durch überschüssiges Barythydrat die Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, in sein Filtrat zur Abscheidung des Baryts Kohlensäure eingeleitet. Am besten bringt man nun die gesamte Flüssigkeit, ohne vom ausgefallenen Baryumcarbonat abzufiltrieren, in große Abdampfschalen, erhitzt zum Sieden, engt etwas ein und filtriert erst jetzt siedend heiß. Dadurch wird eine nachträgliche Abscheidung kohlen-sauren Baryts entweder ganz verhütet oder doch wenigstens sehr beschränkt. Man konzentriert darauf das Filtrat stark, doch nur soweit, daß es noch leicht flüssig bleibt, dann läßt man es 48 Stunden oder länger an kaltem Orte stehen. Aus der gegen Lackmus schwach basisch reagierenden Flüssigkeit scheidet sich dabei meinen Erfahrungen nach das Tyrosin bis auf Spuren neben wenig Leucin ab. Die ausgeschiedenen Krystallmassen saugte ich auf kleiner Filterplatte ab, wusch sie mit eiskaltem Wasser, bis sich merkliche Mengen nicht mehr lösten. Darauf wurde zur Entfernung des dem Tyrosin beigemengten kohlen-sauren Baryts mit wenig verdünnter Essig-säure nachgewaschen. Die Essigsäure wurde schließlich durch Alkohol verdrängt. In allen Fällen habe ich auf diese Weise ein reines Tyrosin gewonnen, namentlich war demselben niemals, wie ich eigentlich nach den Arbeiten Mörners vermutete, Cystin beigemengt. Das Tyrosin wurde schließlich, nachdem durch die Bleiprobe die Abwesenheit des Cystins festgestellt war, durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl identifiziert. Auf diese Weise gewann ich aus den verschiedenen Eiweißkörpern gewichtsprozentisch folgende Mengen analysenreines Tyrosin:

Tabelle I.

| 100 Teile Substanz | geben Tyrosin |
|--------------------|---------------|
| Glutencasein | 2,75 % |
| Glutenfibrin | 4,43 % |
| Gliadin | 2,09 % |
| Mucedin | 2,35 % |
| Zein | 10,06 % |
| Thymushiston | 6,31 % |

Gewinnung der Glutaminsäure und der Asparaginsäure.

Um die Glutaminsäure und Asparaginsäure zu isolieren, verschlossen sich mir die bisher am meisten benutzten Verfahren von selbst. Dieselben beruhen bekanntlich auf der von Hlasiwetz und Habermann¹⁾ entdeckten Unlöslichkeit der salzsauren Glutaminsäure in konzentrierter Salzsäure. Warum ich auf die mir verbliebenen Mutterlaugen, in denen ich ja die bei Spaltung durch Schwefelsäure entstandene Glutaminsäure bestimmen wollte, keine Salzsäure einwirken lassen mochte, leuchtet von selbst ein. Außerdem ist die Salzsäure ein Reagens, dessen Entfernung immer mit Schwierigkeiten und Kosten verknüpft ist. Ich habe daher nach schwer löslichen Metallverbindungen dieser beiden Amidosäuren gesucht, die eine leichte Trennung derselben gestatten. Schließlich erwiesen sich mir ihre Silber- und Zinkverbindungen am geeignetsten. Von diesen sind die Silberverbindungen — es kommen nur in Betracht die mit 2 Atomen Silber — lange namentlich durch die Arbeiten von Habermann²⁾ bekannt und auch zur Isolierung der beiden Säuren benutzt worden. Ich erinnere hier an die bekannte Arbeit von Hlasiwetz und Habermann,³⁾ weiter hat Siegfried⁴⁾ das asparaginsäure

1) Liebigs Annalen, Bd. 169.

2) Liebigs Annalen, Bd. 179.

3) l. c.

4) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 24. S. 421 und Diese Zeitschr., Bd. XXXV, S. 184.

Silber zur Isolierung der Asparaginsäure angewandt. Mir selbst haben die Silberverbindungen der Asparaginsäure sowie Glutaminsäure bei der Untersuchung tryptischer Verdauungsflüssigkeiten treffliche Dienste geleistet.

Die Silberverbindungen der beiden Säuren haben vor ihren übrigen schwer löslichen Metallverbindungen, namentlich den Kupfersalzen, den Vorzug, nicht durch die Gegenwart anderer Substanzen an der Abscheidung gehindert zu werden. Außerdem sind die Silberverbindungen nur wenig löslich in Wasser. Es wurde die Löslichkeit des asparaginsauren Silbers von mir in der Weise näher bestimmt, daß ich überschüssiges asparaginsaures Silber einige Tage in Wasser aufgeschwemmt erhielt. Darnach wurde vom ungelösten abfiltriert. 30 ccm des Filtrates gaben auf Zusatz von Salzsäure 0,0132 g AgCl. Demnach sind in 100 ccm Wasser ca. 0,05 g $C_4H_5Ag_2NO_4$ löslich. Die Löslichkeit des glutaminsauren Silbers ist, wie ich näher erörtern werde, nicht größer. Schwierig ist nur, die wenig löslichen Silberverbindungen in der Tat zu erzeugen. Hlasiwetz und Habermann¹⁾ sättigten die Flüssigkeiten, aus denen sie die beiden Säuren abscheiden wollten, vorher mit Kupferoxyd, worauf nach Zugabe von Silbernitrat die beiden Säuren an Silber gebunden ausfielen. Siegfried²⁾ fällte die Asparaginsäure, indem er den geeignet behandelten Zersetzungsflüssigkeiten nach Zugabe von Silbernitrat vorsichtig Ammoniak zusetzte. Ich selbst konnte die Silberverbindungen der Asparaginsäure und Glutaminsäure erzeugen, wenn ich den Flüssigkeiten, die sie enthielten, Silbernitrat und danach vorsichtig Barytwasser zugab. Benutzte ich Barytwasser zu ihrer Ausfällung, dann ließ sich ammoniakalische Silberlösung als Indikator verwenden, um festzustellen, ob die Ausfällung vollendet ist oder nicht. Man stellt die Probe am besten an, indem man einen Tropfen der auszufällenden Flüssigkeit auf einer Glasplatte mit einem Tropfen ammoniakalischer Silberlösung zusammenbringt. Tritt an der Berührungsstelle der beiden Tropfen eine

1) l. c.

2) l. c.

Trübung ein, so ist dies ein Zeichen, daß die Ausfällung noch nicht beendet ist.¹⁾ Das von mir benutzte Verfahren bietet vor den beiden andern Vorteile, die klar in die Augen springen und keiner Erörterung bedürfen.

Das Verhalten der Silberverbindungen der beiden Amidosäuren gegen Ammoniak und Barytwasser ist von mir näher untersucht worden. Es zeigte sich dabei, daß sie gegen Ammoniak reagieren, wie eine ganze Reihe bekannter Spaltungsprodukte des Eiweißes und der Nucleinsäure. Setzt man nämlich den Lösungen der Asparaginsäure und Glutaminsäure Silbernitrat und darauf vorsichtig Ammoniak zu, dann scheiden sich die Silberverbindungen zunächst flockig amorph ab. Im Laufe einiger Stunden werden sie körnig krystallinisch. Ihre Abscheidung kann annähernd quantitativ sein. Durch einen Überschuß von Ammoniak dagegen werden sie zersetzt und leicht gelöst. Sie verhalten sich also gegen Ammoniak genau wie das Histidin-, das Thymin-, das Uracil- und das Cytosinsilber.

Fügt man zu Lösungen der beiden Amidosäuren oder der anderen vorher genannten Körper Silbernitrat, so lassen sich die Silberverbindungen auch durch Zugabe von Barytwasser erzeugen. Gegen einen Überschuß des genannten Reagens verhalten sich die verschiedenen Silberverbindungen aber wesentlich anders; denn die Silberverbindungen des Histidins, Thymins, Uracils und Cytosins sind beständig gegen einen Überschuß von Barytwasser, während die Silberverbindungen der Amidosäuren dadurch vollkommen unter Abscheidung von Silberoxyd zerlegt werden. Dieses differente Verhalten der aufgezählten Silberverbindungen macht es möglich, sie durch Ammoniak resp. Barytwasser voneinander zu trennen.

Eine weitere geeignete Verbindung, die infolge ihrer geringen Löslichkeit die Isolierung der Glutaminsäure und eine

1) Die ammoniakalische Silberlösung stelle ich jedesmal frisch dar, indem ich einige Kubikcentimeter 10%ige Silbernitratlösung vorsichtig mit 10%igem Ammoniak versetze, bis sich das ausgeschiedene Silberoxyd gerade gelöst hat, darauf füge ich noch einen Tropfen überschüssiges Ammoniak zu.

leichte Trennung der Glutaminsäure von der Asparaginsäure ermöglichte, lernte ich im glutaminsauren Zink kennen. Merkwürdigerweise ist meines Wissens weder das glutaminsaure noch das asparaginsaure Zink bisher dargestellt worden. Man gewinnt das glutaminsaure Zink, indem man freie Glutaminsäure mit Zinkoxyd im Überschuß kocht, siedend heiß filtriert und einengt. Dabei scheidet sich das sehr schwer lösliche glutaminsaure Zink schon aus der heißen Flüssigkeit in glänzenden, zu Drusen vereinigten Säulen oder feinen Nadeln ab. Auch wenn man die Alkalisalze der Glutaminsäure mit einer konzentrierten Lösung von Zinkacetat versetzt, scheidet sich das schwer lösliche glutaminsaure Zink ab. Doch erfolgt die Ausscheidung langsam, häufig schneller, wenn man das Gemisch erhitzt. Die Analyse des lufttrockenen glutaminsauren Zinks ergab folgende Zahlen:

0.148 g Substanz gaben 0.049 g Zinkoxyd.

Für $C_5H_7ZnNO_4 + 2H_2O$

berechnet: Zn = 26,42% gefunden: Zn = 26,60%

Das Krystallwasser entweicht schnell und vollkommen bei 150° C. Die wasserfreien Krystalle sind undurchsichtig und haben ihren Glanz verloren.

0.166 g lufttrockener Krystalle verloren bei 150° C. 0.024 g.

Für $C_5H_7ZnNO_4 + 2H_2O$

Krystallwasser ber.: 14,63% gef.: 14,46%

Die Löslichkeit des glutaminsauren Zinks ist sehr gering. Es wurde überschüssiges glutaminsaures Zink längere Zeit mit Wasser gekocht. Nach 48 Stunden wurde vom Rückstande abfiltriert. 50 ccm des Filtrates wurden nach Kjeldahl versetzt. Sie sättigten 1,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure. Derselbe Versuch wurde wiederholt. 100 ccm des Filtrates sättigten 2,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure. In 100 ccm Wasser lösen sich demnach nur 0,064 g glutaminsaures Zink. Auch in heißem Wasser ist das glutaminsaure Zink nur schwer löslich. Von kalter, verdünnter Essigsäure wird das einmal abgeschiedene glutaminsaure Zink ebenfalls nur wenig gelöst. Leicht löslich ist es dagegen in siedender verdünnter Essigsäure. Durch anorganische Säuren wird es zersetzt und leicht gelöst.

Um etwas über die Löslichkeit des glutaminsauren Silbers zu erfahren, wurde eine gesättigte Lösung von glutaminsaurem Zink mit konzentrierter neutraler Silbernitratlösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich aus dem Gemisch geringe Mengen glutaminsaures Silber ab. Danach ist das glutaminsaure Silber sicher nicht löslicher als das glutaminsaure Zink.

Das asparaginsaure Zink wurde von mir in der gleichen Weise dargestellt wie das glutaminsaure Zink, d. h. Asparaginsäure wurde mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht, vom überschüssigen Zink wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt. Eine schwer lösliche Verbindung schied sich dabei nicht ab, sondern ich erhielt schließlich einen Sirup, der auch bei langem Stehen keine Spur von Krystallisation erkennen ließ, vielmehr allmählich zu einem glänzenden, farblosen Lack eintrocknete. Ich habe den Versuch häufig stets mit dem gleichen Erfolg wiederholt. Niemals gelang es mir, das asparaginsaure Zink krystallinisch zu erhalten. In kaltem und heißem Wasser ist es leicht löslich, analysiert habe ich es nicht.

Die große Differenz in der Löslichkeit des asparaginsauren und glutaminsauren Zinks macht diese Verbindungen in ausgezeichneter Weise geeignet, um ein Gemenge der beiden Säuren zu trennen. Man hat nur nötig, ihre Lösung mit Zink abzusättigen, dabei scheidet sich meist schon in der Hitze das glutaminsaure Zink fast vollkommen ab. Das Filtrat vom glutaminsauren Zink enthält nur mehr Spuren von Glutaminsäure. Will man auch diese entfernen, so genügt es meist, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Zink zu befreien, einzuengen und die Asparaginsäure aus wenig Mutterlauge krystallisieren zu lassen. Oder man kann das Filtrat in der oben angegebenen Weise von Zink befreien, den Schwefelwasserstoff verjagen und es mit Kupfercarbonat kochen. Nach dem Erkalten fällt das charakteristische asparaginsaure Kupfer aus. Diese Methode ist zweifellos den von Ritthausen für die Trennung der beiden Amidosäuren angegebenen überlegen. Nach den Verfahren von Ritthausen wird bekanntlich schließlich das Gemenge der beiden Säuren

mit Kupfer gesättigt. Nach dem Erkalten soll sich dann zunächst das asparaginsaure Kupfer abscheiden. Das Filtrat davon liefert nach der Entkupferung die Glutaminsäure. Sobald jedoch die Glutaminsäure etwas vorherrscht, versagt diese Methode.

Da für mich von Wichtigkeit war, zu erfahren, ob sich aus dem asparaginsauren Zink die Asparaginsäure durch Silbernitrat als schwer lösliche Silberverbindung abscheiden ließ, habe ich noch folgenden Versuch gemacht: 0,2025 g Asparaginsäure wurden in 25 ccm siedendem Wasser gelöst, in die siedende Flüssigkeit Zinkoxyd im Überschuß eingetragen. Nach 24 Stunden wurde vom Zinkoxyd abfiltriert, das Filtrat wurde mit 10%iger Silbernitratlösung gefällt. Der reichlich entstehende Niederschlag war zuerst flockig, im Laufe von 6 Stunden wurde er körnig krystallinisch. Das Volumen der Flüssigkeit, in der sich der Niederschlag gebildet hatte, war allmählich auf 67 ccm angewachsen. Das Waschwasser des Silberniederschlags betrug 13 ccm. Der Silberniederschlag wurde nach Kjeldahl verascht. Er sättigte 15 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure. Es waren also in demselben 0,1995 g Asparaginsäure, gleich 98,53% der angewandten Menge, enthalten. Demnach läßt sich aus dem leicht löslichen, asparaginsauren Zink die Asparaginsäure durch neutrales Silbernitrat recht vollständig abscheiden.

Nachdem ich die geschilderten Erfahrungen gesammelt hatte, gestaltete sich das Verfahren, das ich zur Isolierung der Glutaminsäure und Asparaginsäure aus den Zersetzungsflüssigkeiten der Eiweißkörper anwandte, wie folgt.

Das Filtrat vom Tyrosin (s. S. 113), dem auch die gesamten Waschwässer bis auf die Essigsäure zugefügt waren, wurde von neuem bis zur dünnflüssigen Konsistenz eingeengt und einige Zeit zur Krystallisation beiseite gestellt. Es schied sich nunmehr ein großer Teil des Leucins in weißen, festen Massen ab. Dasselbe wurde scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man muß, bevor man Zink zur Abscheidung der Glutaminsäure in die Flüssigkeit bringt, in dieser Weise vorgehen, da anders sich Leucin-

zink,¹⁾ das auch nicht ganz leicht löslich ist, dem glutaminsauren Zink beimengen kann. Das Filtrat vom Leucin wurde annähernd vom Baryt durch Schwefelsäure befreit. Ein Überschuß von Schwefelsäure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, eher darf ein kleiner Rest von Baryt in der Flüssigkeit bleiben. In allen Fällen reagierten die verschiedenen Zersetzungsflüssigkeiten nunmehr stark sauer. Auch die Zersetzungsflüssigkeit, die vom basenreichen Histon stammte, rötete nach Ausfällung des Baryts blaues Lackmuspapier. Es mußten also jedenfalls nach der Entfernung des Ammoniaks und der Hexonbasen in allen Flüssigkeiten Körper mit saurem Charakter überwiegen. Vom schwefelsauren Baryt wurde abfiltriert, das Filtrat auf ca. 250 ccm gebracht, zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit Zinkoxyd im Überschuß eingetragen. Die Flüssigkeit hat, wenn sie mit Zinkoxyd gesättigt ist, amphotere Reaktion angenommen. Aus den an Glutaminsäure reichen Kleberproteinstoffen schied sich das glutaminsaure Zink bereits während des Siedens in großen Massen ab. Ich ließ erkalten und saugte nach 24 bis 48 Stunden vom glutaminsauren Zink resp. überschüssigen Zinkoxyd ab. Den Niederschlag will ich als Niederschlag A bezeichnen. Er wurde auf dem Filter ausgewaschen.

1) Das Leucinzink ist bisher nicht dargestellt worden. Man kann es sehr leicht gewinnen, wenn man eine Lösung von Leucin mit Zinkacetatlösung mengt und vorsichtig Barytwasser zusetzt. Es scheidet sich dann in Häuten und Knollen, die sich mit Wasser schwer benetzen, ab. Mit Hilfe von Barytwasser lassen sich die meisten schwer löslichen Metallverbindungen der Amidosäuren, die anders nur schwer zu gewinnen sind, in ähnlicher Weise mit größter Leichtigkeit darstellen. So erhält man z. B. das Leucinkupfer sofort, wenn man konzentrierte Lösungen von Leucin und Kupferchlorid vorsichtig mit Barytwasser versetzt. Ich kam auf diese sehr brauchbare Methode, als ich die Silberverbindungen der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ darstellen wollte, die sich anders nur mit größter Schwierigkeit gewinnen lassen (s. Berichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 26, 1902). Sie läßt sich übrigens auch verwerten, um die schwer löslichen Metallverbindungen anderer physiologisch wichtiger Körper zu erzeugen. So kann man das schwer lösliche Taurinquecksilber sofort gewinnen, wenn man eine Lösung von Taurin und Quecksilberchlorid vorsichtig mit Barytwasser versetzt. Im Überschuß von Barytwasser ist nebenbei bemerkt das Taurinquecksilber leicht löslich.

Filtrat I.

Das Gesamtfiltrat von Niederschlag A, das ich als Filtrat I bezeichnen will, wurde wieder auf ca. 250 ccm gebracht und mit neutraler 20%iger Silbernitratlösung gefällt; bis eine Probe, mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Silbernitratlösung versetzt, keine bleibende Fällung mehr gab. Die erhaltene Fällung will ich Niederschlag B nennen.

Niederschlag B.

Die ausgeschiedenen Silberverbindungen wurden scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ihr Filtrat will ich Filtrat II nennen. Darauf wurden sie in Wasser aufgeschwemmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Vom ausgeschiedenen Schwefelsilber wurde abgesaugt, das Schwefelsilber sorgfältig gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup eingedunstet. Derselbe krystallisierte meist binnen kurzer Zeit, bestand aber aus einem Gemenge verschiedener Säuren. Um ihn aufzuteilen, wurde er von neuem mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung zum Sieden erhitzt und mit Zinkoxyd übersättigt. Dabei schieden sich diejenigen Teile der Glutaminsäure, die der ersten Fällung mit Zink entgangen waren, als glutaminsaures Zink ab. Diesen Niederschlag will ich als Niederschlag a bezeichnen. Niederschlag a wurde abgesaugt, sein Filtrat will ich Filtrat III nennen.

Niederschlag A + a.

Niederschlag A und a wurden vereinigt, danach das Ganze in siedender verdünnter Essigsäure gelöst. In die heiße Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zink als Schwefelzink abgeschieden war. Von demselben wurde abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt. Aus demselben krystallisierte die Glutaminsäure völlig rein aus. Die abgeschiedene Glutaminsäure wurde getrocknet und gewogen.

Filtrat III.

Zunächst weiter verarbeitet wurde Filtrat III. Dasselbe hätte die Asparaginsäure enthalten müssen. Aus ihm wurde durch Schwefelwasserstoff das Zink entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt und die klar filtrierte Flüssigkeit mit Kupfercarbonat gekocht. Vom überschüssigen Kupfercarbonat wurde abfiltriert. Das Filtrat sollte theoretisch das schwer lösliche asparaginsäure Kupfer absetzen, es trocknete aber in allen Fällen zum Lack ein, ohne nur eine Spur von Krystallisation zu zeigen. Es gelang mir auch auf keine andere Weise, aus Filtrat III Asparaginsäure zu gewinnen. Nun wissen wir aus den Arbeiten von Ritthausen und Kreuzler, daß zweifellos die verschiedenen Kleberproteinstoffe und das Zein Asparaginsäure bei der Spaltung mit Schwefelsäure liefern, beim Histon ist, abgesehen von mir, noch von niemandem nach Asparaginsäure gesucht worden. Mein negatives Resultat vermag ich nicht anders zu erklären, als daß ich die Asparaginsäure im Gange meiner Arbeit an anderer Stelle ausgefällt haben muß. Wo? ist mir unbekannt, ebenso vermag ich das Reagens nicht zu nennen, das die Abscheidung bewirkt hat. Vielleicht ist die Asparaginsäure als schwer lösliches Barytsalz abgeschieden worden, obgleich Ritthausen und Kreuzler schwer in Wasser lösliche Barytverbindungen der Asparaginsäure nicht kennen. Doch spricht Emil Fischer in seinen letzten Arbeiten von solchen. Statt der Asparaginsäure fand ich dagegen in Filtrat III 2 andere unbekannte Säuren, auf die ich in einer späteren Arbeit eingehen werde.

Filtrat II.

Das Filtrat II zeigte sich einer weiteren Verarbeitung in folgender Weise zugänglich. Versetzte man es mit Silbernitrat und darauf vorsichtig mit Barytwasser, dann begannen sich von neuem in Masse weiße, organische Silberverbindungen abzuscheiden.¹⁾ Dieselben bestanden aus den Silberverbindungen

¹⁾ Die weißen Flocken, die sich absetzten, hielt ich zuerst für Zinkoxyd, bis nähere Untersuchung sie als völlig zinkfrei erwies.

des Leucins und anderer Silberverbindungen der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$. Auf diese eigenartigen Verhältnisse bin ich leider erst aufmerksam geworden, nachdem ich alle Filtrate II bis auf eins vernichtet hatte.

Es zeigte sich also, daß auch das Leucin und andere Körper der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ sich durch Silbernitrat und Barytwasser als schwer lösliche Silberverbindungen niederschlagen lassen. An anderer Stelle ¹⁾ bin ich bereits auf diese Silberverbindungen näher eingegangen und habe gezeigt, wie sich dieselben glatt erzeugen lassen. Ich will daher hier nicht weiter darüber sprechen.

Nur bei den recht komplizierten Verhältnissen, die sich bei der Isolierung des Histidins und Arginins aus den Zersetzungsflüssigkeiten der Eiweißkörper abspielen, will ich, da ich sie jetzt erklären kann, etwas verweilen. Mir war bei den quantitativen Bestimmungen des Histidins und Arginins stets aufgefallen, daß die Menge der gewonnenen Hexonbasen durchaus nicht dem angewandten Silbernitrat resp. Silbersulfat entsprach, sondern zu ihrer Abscheidung stets ein großer Überschub der genannten Silbersalze nötig war. Es sprang dies am meisten bei der Verarbeitung der an Hexonbasen sehr armen Kleberproteinstoffe in die Augen. Aber erst, nachdem ich die hauptsächlichsten Verbindungen, die außer dem Histidin und Arginin durch Silbernitrat und Barytwasser abgeschieden werden, kennen gelernt und ihr Verhalten gegen überschüssiges Barytwasser näher untersucht hatte, wurde mir klar, warum man nach dem Verfahren, das von Kossel und mir zur Abscheidung des Histidins und Arginins ausgearbeitet worden ist, einen großen Überschub von Silbersalzen braucht.

Kossel und ich verfahren bekanntlich, um die nötige Silbermenge, die zur Abscheidung von Histidin und Arginin aus Gemengen notwendig ist, zu ermitteln, in folgender Weise. Die von Ammoniak befreiten Zersetzungsflüssigkeiten werden mit Silbernitrat resp. Silbersulfat versetzt, bis ein Tropfen der

¹⁾ Berichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 26. 1902.

Zersetzungsflüssigkeit, in überschüssiges Barytwasser gebracht, sofort braunes Silberoxyd ausfallen läßt.

Dabei fallen wir aber zunächst nicht nur das Histidin und Arginin, das in dem Tropfen enthalten ist, sondern auch die schwer löslichen Silberverbindungen der Amidosäuren der Reihen $C_nH_{2n-1}NO_4$ und $C_nH_{2n+1}NO_2$ aus. Die letzteren werden allerdings, wie mir besondere Versuche gezeigt haben, durch gesättigtes Barytwasser vollkommen zerlegt, aber die Zersetzung erfolgt nicht momentan, sondern allmählich. Sie läßt sich auch leicht an Tropfen, die scheinbar überschüssiges Silber nicht enthalten, daher rein weiß im Barytwasser ausfallen, verfolgen. Denn man sieht, wie sich derartige Tropfen langsam von aussen nach innen schwärzen, sobald das Barytwasser in ihr Inneres dringt.

Kossel und ich bestimmen also mit unserem Verfahren nicht eigentlich die Menge des Silbers, die das Histidin und Arginin erfordern, sondern die Menge, welche noch außerdem zur Bildung aller schwer löslichen Silberverbindungen nötig ist, die mit Silber und Baryt in den Zersetzungsflüssigkeiten erzeugt werden können, auch wenn dieselben nachträglich durch überschüssiges Barytwasser wieder zersetzt werden.

Übrigens läßt sich dieser Vorgang auch im großen verfolgen und verwerten. Ich habe das namentlich bei meinen Arbeiten über die tryptischen Verdauungsvorgänge getan. Bestimmte ich in den Verdauungsflüssigkeiten die Menge von Silbernitrat, die notwendig war, um das Histidin und Arginin abzuscheiden, dann konnte ich nebenher, ohne den Silbergehalt der Flüssigkeit zu erhöhen, noch daraus das Thymin, das Uracil, die Asparaginsäure und Glutaminsäure in Form ihrer Silbernitrat- resp. Silberverbindungen abscheiden. Ich verfuhr dabei so, daß ich den schwach salpetersauren Verdauungsflüssigkeiten die vorher bestimmte Silbernitratmenge zufügte. Es fielen zunächst die Silbernitratverbindungen der Alloxurbasen aus.¹⁾ Dieselben

¹⁾ Übrigens bin ich der erste gewesen, der die Scheidung der Alloxurbasen von der «Histidinfraktion», die auch das Thymin, Uracil, Cytosin, die Asparaginsäure und Glutaminsäure umfassen kann, bei

wurden abgesaugt. In dem Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser, unter Kontrolle von ammoniakalischer Silberlösung, die « Histidinfraktion », die die Silberverbindungen des Histidins, des Thymins, Uracils und der beiden Amidosäuren, Glutaminsäure und Asparaginsäure, umfaßte, abgeschieden.

Aus dem Filtrat der Histidinfraktion läßt sich ohne weitere Zugabe von Silbernitrat trotzdem das gesamte Arginin als Argininsilber ausfällen, indem man es mit Baryt sättigt. Übrigens ändert der ausfallende Niederschlag bei allmählicher Zugabe des Baryts sehr auffallend sein Aussehen. Während er zunächst weiß und grobflockig erscheint, schwärzt er sich ziemlich plötzlich und wird feinkörnig, wenn die Flüssigkeit einen bestimmten Gehalt an Baryt annimmt. Diese auffällige Veränderung ist durch folgenden Vorgang bedingt. Die ersten weißen Flocken, die im Filtrat der Histidinfraktion auf weitere Zugabe von Baryt entstehen, sind nur zum geringsten Teil Argininsilber. Der Hauptsache nach bestehen sie aus den Silberverbindungen der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$. Dieselben werden zersetzt, sobald der Gehalt an Baryt in den Flüssigkeiten, in denen sie entstanden sind, ein gewisses Maß überschreitet. Es restiert nunmehr lediglich das feinkörnige Argininsilber, während aus den zersetzten Silberverbindungen der Amidosäuren dunkelgefärbtes Silberoxyd zur Abscheidung kommt.

Zum Schluß will ich tabellarisch die aus den verschiedenen Eiweißkörpern gewonnenen Mengen der Glutaminsäure verzeichnen. Ich setze daneben zum Vergleich die Zahlen von Ritthausen und Kreuzler.

schwach salpetersaurer Reaktion der Zersetzungsflüssigkeiten ausgeführt hat. Diese sehr brauchbare Methode ist nachträglich vielfach von anderer Seite angewandt worden. Da keiner der Forscher, die meine Methode benutzt haben, mich als Urheber erwähnt, so sehe ich mich zu dieser Randbemerkung gezwungen.

Tabelle II.

| Name des Eiweißkörpers | Von Kutscher gewonnen | | Von Ritthausen und Kreuzler gewonnen | |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|
| | Glutaminsäure Gewichtsproz. | Asparaginsäure Gewichtsproz. | Glutaminsäure Gewichtsproz. | Asparaginsäure Gewichtsproz. |
| Glutencasein | 9,0 | 0 | 5,3 | 0,33 |
| Glutenfibrin | 13,07 | 0 | Gemisch der in Weingeist löslichen Kleberprotein- stoffe | 1,1 |
| Gliadin | 18,54 | 0 | | |
| Mucedin | 19,81 | 0 | | |
| Zein | 10,0 ¹⁾ | 0 | 10 | 1,4 |
| Thymushiston | 3,66 ³⁾ | 0 | — | — |

1) Mir ging die Glutaminsäure aus dem Zein vor der endgültigen Bestimmung verloren. Ich kann daher nur schätzungsweise den Gehalt des Zeins an Glutaminsäure angeben. Jedenfalls erschien er mir nicht wesentlich höher als im Glutencasein.

2) Ritthausen verzeichnet in seiner bekannten zusammenfassenden Arbeit «Die Eiweißkörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen», Bonn 1872, die in der Tabelle aufgeführte Menge Glutaminsäure als aus dem Mucedin des Weizenklebers gewonnen. Es muß ihm hierbei ein kleiner Irrtum untergelaufen sein. Denn in seinen ausführlichen Arbeiten über Glutaminsäure bringt er nur ein Experiment, das am Mucedin aus Roggenkleber angestellt wurde. Es findet sich dort die in obiger Tabelle verzeichnete Zahl als Ausbeute für die Glutaminsäure angegeben. Mir ist es daher wahrscheinlich, daß die in vorstehender Tabelle verzeichnete Zahl Ritthausens sich eigentlich auf Mucedin aus Roggenkleber bezieht und sich nicht direkt mit der von mir gefundenen vergleichen läßt.

3) Da die Glutaminsäure bisher aus Thymushiston nicht dargestellt worden ist, so gebe ich die Analysen wieder, die zur Identifizierung der von mir gewonnenen führten.

0,191 g der freien Säure sättigten nach Kjeldahl verascht 12,8 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Oxals.

Für $C_5H_9NO_4$

Berechnet: N = 9,53 % Gefunden: N = 9,39 %.

Weiter wurde die charakteristische Verbindung mit HCl erzeugt und analysiert.

0,250 g Substanz gaben 0,193 g Chlorsilber.

Für $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$

Berechnet: Cl = 19,3 % Gefunden: Cl = 19,10 %.

Weiter ergänze ich die bereits von Kossel und mir aufgestellten Tabellen, indem ich die von mir gewonnenen Zahlen anfüge.

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte des Glutencaseins.

(Spaltung mit schwächerer Schwefelsäure.)

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|--|--------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100 | — |
| A. Basenstickstoff | 27.39 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 13.40 |
| b) im Histidin | — | 2.6 |
| c) im Arginin | — | 9.0 |
| d) im Lysin | — | 2.39 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in nicht bestimmter Form | 72.61 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia-niederschlägen | — | 14.78 |
| b) im Tyrosin | — | 1.32 |
| c) in der Glutaminsäure | — | 5.29 |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen Spaltungsprodukte des Glutencaseins.

| | Prozente |
|-----------------------------------|----------|
| Zersetztes Glutencasein | 100 |
| Ammoniak | 2.64 |
| Histidin | 1.56 |
| Arginin | 4.54 |
| Lysin | 2.00 |
| Tyrosin | 2.75 |
| Glutaminsäure | 9.00 |

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte
des Glutenfibrins.

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|---|-----------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100 | — |
| A. Basenstickstoff | 26.96 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 18,78 |
| b) in Histidin | — | 2,43 |
| c) in Arginin | — | 5,75 |
| d) in Lysin | — | 0 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in nicht bestimmter Form | 73.04 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia- niederschlägen | — | 10,78 |
| b) im Tyrosin | — | 2,02 |
| c) in der Glutaminsäure | — | 7,30 |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen
Spaltungsprodukte des Glutenfibrins.

| | Prozente |
|-----------------------------------|----------|
| Zersetztes Glutenfibrin | 100 |
| Ammoniak | 3,89 |
| Histidin | 1,53 |
| Arginin | 3,05 |
| Lysin | 0 |
| Tyrosin | 4,43 |
| Glutaminsäure | 13,07 |

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte des Gliadins.

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|--|--------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100 | — |
| A. Basenstickstoff | 26,52 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 19,51 |
| b) im Histidin | — | 1,89 |
| c) im Arginin | — | 5,12 |
| d) im Lysin | — | 0 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in nicht bestimmter Form | 73,48 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia-niederschlägen | — | 11,78 |
| b) im Tyrosin | — | 0,94 |
| c) in Glutaminsäure | — | 10,00 |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen Spaltungsprodukte des Gliadins.

| | Prozente |
|------------------------------|----------|
| Zersetztes Gliadin | 100 |
| Ammoniak | 4,1 |
| Histidin | 1,20 |
| Arginin | 2,75 |
| Lysin | 0 |
| Tyrosin | 2,09 |
| Glutaminsäure | 18,54 |

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte
des Mucedins.

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|---|-----------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100 | — |
| A. Basenstickstoff | 27,38 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 20,70 |
| b) im Histidin | — | 0,69 |
| c) im Arginin | — | 5,99 |
| d) im Lysin | — | 0 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in unbestimmter Form | 72,62 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia- niederschlägen | — | 10,36 |
| b) im Tyrosin | — | 1,10 |
| c) in der Glutaminsäure | — | 11,20 |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen
Spaltungsprodukte des Mucedins.

| | Prozente |
|------------------------------|----------|
| Zersetztes Mucedin | 100 |
| Ammoniak | 4,23 |
| Histidin | 0,43 |
| Arginin | 3,13 |
| Lysin | 0 |
| Tyrosin | 2,35 |
| Glutaminsäure | 19,81 |

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte des Zeins.

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|--|--------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100 | — |
| A. Basenstickstoff | 18,70 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 13,53 |
| b) im Histidin | — | 1,41 |
| c) im Arginin | — | 3,76 |
| d) im Lysin | — | 0 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in nicht bestimmter Form | 81,30 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia-niederschlägen | — | 11,83 |
| b) im Tyrosin | — | 5,00 |
| c) in der Glutaminsäure | — | 6,11? |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen Spaltungsprodukte des Zeins.

| | Prozente |
|---------------------------|----------|
| Zersetztes Zein | 100 |
| Ammoniak | 2,56 |
| Histidin | 0,81 |
| Arginin | 1,82 |
| Lysin | 0 |
| Tyrosin | 10,06 |
| Glutaminsäure | 10,0? |

I. Verteilung des Stickstoffs auf die Spaltungsprodukte des Thymushistons

| | Prozente des Gesamtstickstoffs | |
|--|--------------------------------|-------|
| Gesamtmenge | 100. | — |
| A. Basenstickstoff | 42.46 | — |
| Davon a) im Ammoniak | — | 7.46 |
| b) im Histidin | — | 1.79 |
| c) im Arginin | — | 25.17 |
| d) im Lysin | — | 8.04 |
| B. Stickstoff im Tyrosin, Glutaminsäure und in nicht bestimmter Form | 57.54 | — |
| Davon a) in den ersten Baryt- und Magnesia-niederschlägen | — | 13.94 |
| b) im Tyrosin | — | 2.67 |
| c) in der Glutaminsäure | — | 1.90 |

II. Gewichtsprozentische Verteilung der einzelnen Spaltungsprodukte des Thymushistons.

| | Prozente |
|-----------------------------------|----------|
| Zersetztes Thymushiston | 100 |
| Ammoniak | 1.66 |
| Histidin | 1.21 |
| Arginin | 14.36 |
| Lysin | 7.7 |
| Tyrosin | 6.31 |
| Glutaminsäure | 3.66 |

Von den Resultaten, die sich aus vorstehenden Tabellen ergeben, will ich nur eins, das sich auf die Proteinstoffe des Weizenklebers bezieht, hervorheben. Um dasselbe noch deutlicher zu veranschaulichen, will ich alle gewichtsanalytischen

Daten, die von Kossel und mir bisher an den Kleberprotein-
stoffen gewonnen worden sind, zusammenstellen.

| 100 Teile der vier ver- schiedensten Proteinstoffe gaben | Am- moniak | Histidin | Arginin | Lysin | Tyrosin | Glutamin- säure |
|--|---------------|----------|---------|-------|---------|--------------------|
| " | " | " | " | " | " | " |
| Glutencasein | 2,64 | 1,56 | 4,54 | 2,0 | 2,75 | 9,00 |
| Glutenfibrin | 3,89 | 1,53 | 3,05 | — | 4,43 | 13,07 |
| Gliadin | 4,1 | 1,20 | 2,75 | — | 2,09 | 18,54 |
| Mucedin | 4,23 | 0,43 | 3,13 | — | 2,35 | 19,81 |

An der Hand dieser Tabelle lassen sich die wider-
streitenden Meinungen über die Zusammensetzung des
Weizenklebers vollkommen klären. Bekanntlich ist die An-
sicht von Ritthausen, nach der sich der Weizenkleber
aus den vier in der Tabelle genannten Proteinstoffen
zusammensetzt, nicht unbestritten geblieben. Am meisten
entfernt sich von ihr die Behauptung von Morishima, eines
Schülers Schmiedebergs,¹⁾ nach der der Weizenkleber
nur aus einem einzigen Proteinstoffe, dem «Artolin», bestehen
sollte. Das «Artolin» wurde schnell und gründlich erledigt,
indem Kossel und ich zeigten, daß das in Alkohol unlösliche
Glutencasein Lysin lieferte, während die alkohollöslichen
Kleberproteinstoffe diese Base vermissen ließen. Andere
Forscher, unter ihnen auch Kjeldahl, behaupteten im Gegen-
satz zu Ritthausen, der Weizenkleber bestände bloss aus
zwei verschiedenen Eiweißkörpern, von denen der eine in
Alkohol löslich, der andere in Alkohol unlöslich sei. Dagegen
ist Ritthausen selbst noch in letzter Zeit aufgetreten und
hat Analysen veröffentlicht, die die Vierzahl der Kleberprotein-
stoffe erweisen sollten.

Kossel und ich mußten seiner Zeit von der Entscheidung
Abstand nehmen, ob in der Tat mehrere alkohollösliche Eiweiß-
stoffe im Weizenkleber vorhanden sind, weil die Mengen der
von uns damals festgestellten Spaltungsprodukte der alkohol-

¹⁾ Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 41, S. 291.

löslichen Kleberstoffe nahe miteinander übereinstimmten. Die geringen Differenzen konnten sehr wohl innerhalb der Fehlergrenze unserer benutzten Methoden liegen. Dagegen gestatten mir die in meiner Arbeit für das Tyrosin und die Glutaminsäure gewonnenen Zahlen, zweifellos die Entscheidung dahin zu treffen, daß sich unter den alkohollöslichen Bestandteilen des Weizenklebers mindestens zwei verschiedene Eiweißkörper befinden müssen. Das Glutenfibrin ist vor den anderen ausgezeichnet durch seinen hohen Gehalt an Tyrosin und seinen geringen Gehalt an Glutaminsäure. Die Mengenunterschiede, welche sich im Tyrosin und der Glutaminsäure gegenüber den gleichen aus Gliadin und Mucedin gewonnenen Körpern finden, liegen völlig außerhalb der Fehlergrenze, die die von mir angewandten Methoden zulassen.

Das Gliadin und Mucedin hingegen haben bisher eine ausgezeichnete Übereinstimmung in allen quantitativ bestimmten Spaltungsprodukten gezeigt, die ihre Identität mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit erweist. Demnach würde sich also der Weizenkleber der Hauptsache nach aus drei verschiedenen, durch ihre Spaltungsprodukte wohl charakterisierten und unterscheidbaren Eiweißkörpern zusammensetzen.

Ich schlage vor, in Zukunft die beiden identischen Körper Gliadin und Mucedin unter dem Namen Gliadin zusammenzufassen. Es würde also der Weizenkleber bestehen aus dem in Alkohol ganz unlöslichen Glutencasein, dem in 60%igem kalten Alkohol wenig löslichen Glutenfibrin und dem in 60%igem kalten Alkohol leicht löslichen Gliadin.

Vorstehende Arbeit ist mit Hilfe von Geldmitteln angefertigt, die mir von der Berliner Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt worden sind.
