

Untersuchungen über tierische Leimstoffe.

1. Mitteilung.

Über Sehnenglutin.

Von

Wl. S. Sadikoff aus St. Petersburg.

Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts in Berlin.

Der Redaktion zugegangen am 10. August 1903.

Bei meinen Untersuchungen über Glutin des Knorpels, über die ich in der folgenden Abhandlung berichten werde, ergab sich mir das Bedürfnis, einige Eigenschaften dieses Körpers mit denen des typischen Bindegewebsleimes zu vergleichen. Die Handelsgelatine eignete sich für diesen Zweck nicht, da ja ihre Provenienz unkontrollierbar und ihr Herstellungsverfahren im einzelnen unbekannt ist. Die Darstellung eines Glutins aus Bindegewebe erwies sich als nötig.

Vor einigen Jahren hat van Name¹⁾ ein Glutin aus Sehnen gewonnen, indem er die eiweißartigen Beimengungen durch Verdauung mit Trypsin in Lösung brachte und das zurückbleibende Collagen durch Kochen mit Wasser in Glutin überführte. Ich habe dieses Verfahren auch benutzt, allerdings mit einer kleinen Änderung, auf die ich zurückkommen werde. Zur Herstellung eines weiteren Präparates bediente ich mich der Einwirkung der verdünnten Kalilauge auf das Sehnenewebe. Von dieser wird, so weit man bis jetzt weiß, das Collagen nicht angegriffen, während sie auf alle anderen hier in Betracht

¹⁾ Journ. of exper. Medic., II, Nr. 1.

kommenden eiweißartigen Stoffe mit Ausnahme des Elastins lösend einwirkt. Das Elastin ist aber auch in heißem Wasser unlöslich und kann infolgedessen bei der Überführung des Collagens in Glutin durch Erhitzen mit Wasser abgetrennt werden. Schließlich wurde auf Grund von Beobachtungen, die ich im Verlauf der Darstellung machte, noch ein drittes Verfahren versucht.

1. Darstellung nach van Name. Rein präparierte und in der Hackmaschine zerkleinerte Achillessehnen des Rindes wurden drei Tage mit mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen (das Waschwasser gab mit Essigsäure nur geringe Trübung und hatte nur wenig Substanz aufgenommen), mit 0,25%ige Soda-lösung in reichlicher Menge übergossen, und nach Zusatz einer klar filtrierten Lösung von Trypsin-Grübler und Chloroform 5 mal 24 Stunden im Brutschrank bei 38° gehalten. Die Masse, welche während dieser Zeit nicht im geringsten gequollen war, wurde abkoliert, abgepreßt und zwei Monate lang ununterbrochen Tag und Nacht mit Leitungswasser ausgewaschen. Durch Zusatz von Chloroform und Thymolstückchen ließ sich jede Spur von bakterieller Zersetzung auch während der Sommerzeit ausschließen. Da auch jetzt noch die durch Kochen einer Probe mit Wasser hergestellte Lösung ein in sie hineingelegtes Lackmuspapier nach einiger Zeit blau färbte, so wurde die Substanz noch so lange unter häufig wiederholtem Wasserwechsel und Auspressen mit Wasser in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Wiederholung obiger Probe eine völlige Entfernung der Soda anzeigte. Das war erst nach mehrtägigem Schütteln der Fall. Jetzt wurde das Collagen zur Überführung in Glutin mit Wasser gekocht, und zwar, da sich herausgestellt hatte, daß mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad nur wenig löste, in einem Rundkolben aus Jenaer Glas am Rückflußkühler. Um eine Peptonisation zu vermeiden, wechselte ich das Wasser alle ein bis anderthalb Stunden. Beim Eindampfen der so gewonnenen vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad setzte sich allmählich ein Bodensatz ab, welcher in heißem Wasser nur wenig löslich war: auf Zusatz von Spuren Ammoniak löste er sich in heißem Wasser und zeigte Gelatinierung. Um diese

Abscheidung zu vermeiden, engte ich die Hauptmenge im Vacuum bei unter 40° ein, wobei die Bodensatzbildung ausblieb. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol gefällt, die Abscheidung mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Dieses Präparat läßt sich durch Behandeln mit kaltem Wasser in einen in Wasser leicht löslichen und einen in Wasser schwer löslichen Teil trennen. Starkes Schütteln empfiehlt sich für diese Trennung nicht, da dabei eine feinste Verteilung der suspendierten Teilchen eintritt, welche nicht einmal durch Zentrifugieren zu beseitigen ist. Ich habe deshalb das feine Pulver nur mit Wasser durchgerührt, die Mischung stehen gelassen, dekantiert, und die Behandlung mehrfach wiederholt, bis nur sehr wenig Substanz vom Wasser aufgenommen wurde. Die abgegossenen Flüssigkeiten wurden filtriert, und zwar unter Zusatz von Thymolstückchen, da die Filtration nur sehr langsam vonstattenging und Tage erforderte. Das Filtrat wurde nach dem Einengen im Vacuum mit Alkohol gefällt, die Fällung in Wasser gelöst, die Lösung dialysiert und wieder mit Alkohol gefällt, der erhaltene Niederschlag mit Äther extrahiert (Trypsin-Glutin B). Den in kaltem Wasser schwer löslichen Teil wusch ich noch einige Zeit mit Wasser, löste ihn in wenig Wasser auf dem Wasserbade und fällte die filtrierte Lösung mit Alkohol. Nach mehrmaliger Wiederholung von Lösung und Fällung¹⁾ wurde das Präparat mit Äther extrahiert (Trypsin-Glutin A).

Trypsin-Glutin A ist in kaltem Wasser schwer löslich, in warmem leicht mit neutraler Reaktion. Seine Lösung gelliert gut, auch schon bei Zimmertemperatur. In kalter 0,25%iger Kalilauge löst es sich nach längerem Stehen: diese Lösung gibt, mit Essigsäure neutralisiert und aufgeköcht, nach dem Ansäuern eine Trübung: die nur mit Wasser hergestellte Lösung bleibt beim Kochen und Ansäuern vollkommen klar.

¹⁾ Diese wiederholte Behandlung mit Alkohol wurde vorgenommen, da sich ergab, daß in Alkohol eine kleine Menge von Substanz gelöst blieb, welche nach Verdunsten des Alkohols im Vacuum sich in Wasser auch bei längerem Kochen als unlöslich erwies.

Trypsin-Glutin B ist in kaltem Wasser leicht löslich mit neutraler Reaktion. Die Lösung zeigt ein sehr schwaches Gelatinierungsvermögen, nur ganz gesättigte Lösungen geben erst beim Abkühlen auf 0° eine schwache Gallerte, welche schon bei Zimmertemperatur wieder verschwindet.

Zur Analyse wurden die Präparate, welche etwas hygroskopisch sind, bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen geschahen im geschlossenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl und Dumas ausgeführt. Bei den Kjeldahl-Bestimmungen benutzte ich auf 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure 1 g CuSO_4 und 10 g K_2SO_4 und ließ zwei Stunden kochen. Für die Dumas-Bestimmung bediente ich mich eines Kohlensäureentwicklers, welcher aus einer doppel tubulierten Wulffschen Flasche besteht. In die eine Öffnung ist ein Scheidetrichter mit Quecksilberschluß eingekittet, in die andere ein Rohr, welches zu einer Waschflasche führt. Die Wulffsche Flasche enthält auf die Hälfte verdünnte konzentrierte Salzsäure, der Scheidetrichter 40%ige Kaliumcarbonatlösung. Alle Verschlüsse werden mit einer geschmolzenen Mischung von zwei Teilen Wachs und ein Teil Vaseline gedichtet. Läßt man nach scharfem Evacuieren die Kohlensäureentwicklung beginnen, so ist nach wenigen Minuten der Apparat absolut luftfrei, und man kann ihn für mehrere Analysen benutzen. Schwefelbestimmungen habe ich nach Liebig und Asbóth ausgeführt. Die Asbóth'sche Methode habe ich ein wenig modifiziert: nimmt man, wie angegeben, auf 1 g zu veraschender Substanz 10g Soda und 5g Natriumperoxyd, so bekommt man trotz längeren Erhitzens über der Spiritusflamme keine Schmelze; bei Benutzung eines innigen Gemisches von 7,5 g Natriumperoxyd und 5 g Soda wird dagegen leicht eine Schmelze erhalten, und nach kurzem Erhitzen finden sich keine Kohlenreste mehr¹⁾.

¹⁾ Einen Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Übersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure habe ich niemals wahrgenommen. Schulz, Die Größe des Eiweißmoleküls, S. 15.

Trypsin-Glutin A.

Asche = 0.21%

Kohlenwasserstoff:

1. 0.1911 g Substanz¹⁾ geben 0.3567 g CO₂ und 0.1128 g H₂O
2. 0.1801 » » » 0.3350 » » » 0.1140 » »

Stickstoff nach Kjeldahl:

1. 0.2081 g erfordern 26,9 ccm $\frac{n}{10}$ H₂SO₄
2. 0.2078 » » 26,75 » » »
3. 0.2002 » » 25,65 » » »
4. 0.2079 » » 26,85 » » »

Stickstoff nach Dumas:

1. 0.1707 g geben 28,1 ccm N bei 23° und 753 mm Hg
2. 0.1542 » » 24,8 » » » 20,5° » 764 » »

Schwefel nach Liebig:

1. 1.3591 g geben 0.0355 g BaSO₄

Schwefel nach Asbóth:

1. 0.9313 g geben 0.0250 g BaSO₄
2. 1.3059 » » 0.0309 » »

	1	2	3	4
C	50.96	50.78	—	—
H	6.61	7.08	—	—
N (Kjeldahl)	18.10	18.02	17.92	18.08
N (Dumas)	18.46	18.47	—	—
S (Liebig)	0.488	—	—	—
S (Asbóth)	0.502	0.442	—	—

Trypsin-Glutin B.

Asche = 0.44%

Kohlenwasserstoff:

1. 0.1429 g geben 0.268 g CO₂ und 0,09 g H₂O
2. 0.1456 » » 0.272 » » » 0,092 » »

Stickstoff nach Kjeldahl:

1. 0.1943 g erfordern 25,3 ccm $\frac{n}{10}$ H₂SO₄
2. 0.1935 » » 25,2 » » »
3. 0.1942 » » 25,15 » » »
4. 0.1906 » » 24,55 » » »

¹⁾ Die Angaben gelten in allen Fällen für aschefreie Substanz.

Stickstoff nach Dumas:

1. 0.1329 g geben 21.9 ccm N bei 24° und 761 mm Hg
2. 0.1225 » » 19.6 » » 19.5° 761 » »

Schwefel nach Liebig:

1. 1.0613 g geben 0.0304 g BaSO₄
2. 0.9453 » » 0.0240 » »

Schwefel nach Asbóth:

1. 0.8851 g geben 0.0244 g BaSO₄
2. 1.0012 g » 0.0283 » »

	1	2	3	4
C	51.2	51.00	—	—
H	7.05	7.07	—	—
N (Kjeldahl)	18.23	18.23	18.13	18.03
N (Dumas)	18.41	18.38	—	—
S (Liebig)	0.535	0.475	—	—
S (Asbóth)	0.528	0.524	—	—

2. Darstellung mit Hilfe von Kalilauge. Achillessehnen vom Rinde wurden sorgfältig präpariert, mit der Hackmaschine zerkleinert und in eine überschüssige Menge von 0,25% iger Kalilauge gebracht. Die Sehnen quellen dabei allmählich außerordentlich stark auf, werden schleimig-fadenziehend, durchsichtig und nehmen eine leicht gelbliche Farbe an. Wegen der schleimigen Beschaffenheit war ein Wechsel der Extraktionsflüssigkeit sehr schwierig. Ich habe mir in der Weise geholfen, daß ich die Masse auf dem Koliertuch mit einem Hornspatel in schnelle rotierende Bewegung brachte, dabei ballte die Masse etwas zusammen und die alkalische Flüssigkeit ließ sich zum Teil abtrennen. Der Rückstand wurde in neue 0,25% ige Kalilauge eingetragen und so unter täglichem Wechsel der Kalilauge zwei Wochen fortgefahren. Die Masse nahm eine immer schleimigere Beschaffenheit an und die Abtrennung der Flüssigkeit machte immer größere Schwierigkeit. Es gingen bei dieser Behandlung ein oder mehrere Stoffe in Lösung, welche sich mit Essigsäure im Überschub ausfällen ließen. Nach 14 Tagen wurde die Behandlung mit neuer Kalilauge unterbrochen, obgleich das Filtrat mit Essigsäure noch immer

eine geringe Fällung gab. Trotzdem ist die Extraktion aller alkalilöslichen Substanzen mit Bestimmtheit anzunehmen, da die jetzt folgende Verdrängung der Kalilauge mit Wasser so langsam vor sich ging, daß die Reaktion der Masse und der sie umgebenden und in sie eingeschlossenen Flüssigkeit noch durch Monate eine alkalische war. Das Auswaschen geschah zuerst unter täglichem Wasserwechsel, dann drei Monate in strömendem Leitungswasser und schließlich 2 Monate mit täglich gewechseltem destilliertem Wasser. Zur Vermeidung von bakterieller Zersetzung wurde auch hier Chloroform und Thymol in erbsengroßen Stückchen hinzugefügt. Nach langem Auswaschen beginnt die Masse zu schrumpfen, wird kompakt, undurchsichtig, besser kolierbar und nimmt allmählich eine graue Farbe an. Auch nach fünfmonatlicher Behandlung war das Alkali noch nicht ganz verdrängt; zwar färbte sich ein an die Substanz angelegtes, rotes Lackmuspapier nicht mehr bläulich, aber die durch Kochen einer Probe mit Wasser hergestellte Lösung reagierte noch alkalisch. Erst nachdem drei Wochen hindurch täglich stundenlang mit häufig gewechseltem Wasser stark geschüttelt war, ließ sich die vollkommene Entfernung des Alkali feststellen. Das so erhaltene Präparat löste sich auf dem Wasserbade ziemlich leicht in Wasser: nach zwei-stündigem Erwärmen war fast alles gelöst. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, pulverisiert und mit Äther extrahiert (Kali-Glutin A). Ein zweites Präparat (Kali-Glutin B) stellte ich in derselben Weise dar, nur wurde hier, in der Meinung, die letzten Reste des Alkali vielleicht besser als Salz entfernen zu können, eine Behandlung mit 0,2%iger Essigsäure eingeschoben; indessen zeigte diese Modifikation wenig Vorteil, da die Entfernung der überschüssigen Essigsäure und des Kaliumacetats nicht weniger Zeit erforderte. Nur insofern empfiehlt sie sich vielleicht, als die Masse auf Zusatz von Essigsäure etwas schrumpft und sich bequemer kolieren läßt.

Kali-Glutin A ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem leicht: die Lösungen gelatinieren gut.

Kali-Glutin B ist schon in kaltem Wasser leicht löslich und seine Lösungen gelatinieren gleichfalls gut.

Kali-Glutin A.

Asche = 0.2 %.

Kohlenwasserstoff:

1. 0.3593 g geben 0.6655 g CO₂ und 0.2054 g H₂O
2. 0.2117 » » 0.3925 » » 0.1233 »
3. 0.2075 » » 0.3855 » » 0.1254 »

Stickstoff nach Kjeldahl:

1. 0.1475 g erfordern 19.15 ccm n₁₀ H₂SO₄
2. 0.1512 » » 19.6 » »

Stickstoff nach Dumas:

1. 0.1497 g geben 24.1 ccm N bei 17° und 758 mm Hg

	1	2	3
C	50.57	50.61	50.72
H	6.40	6.52	6.76
N (Kjeldahl)	18.2	18.29	—
N (Dumas)	18.65	—	—

Kali-Glutin B.

Asche = 0.814 %.

Stickstoff nach Kjeldahl:

1. 0.2142 g erfordern 28 ccm n₁₀ H₂SO₄
2. 0.2063 » » 27.2 » »
3. 0.2105 » » 27.55 » »
4. 0.2108 » » 27.65 » »

Stickstoff nach Dumas:

1. 0.1276 g geben 21 ccm N bei 18° und 753.5 mm Hg

Schwefel nach Liebig:

1. 1.5111 g geben 0.0250 g BaSO₄
2. 1.9127 » » 0.0366 » »
3. 1.0818 » » 0.0205 » »
4. 1.1569 » » 0.0210 » »

Schwefel nach Asbóth:

1. 1.3713 g geben 0.0287 g BaSO₄
2. 1.3437 » » 0.0279 » »
3. 1.3593 » » 0.0290 » »

	1	2	3	4
N Kjeldahl	18.30	18.46	18.32	18.36
N Dumas)	18.85	—	—	—
S Liebig)	0.309	0.357	0.354	0.339
S Asbóth)	0.391	0.390	0.399	—

3. Drittes Verfahren. Während die frischen, gereinigten und zerkleinerten Sehnen in 0,25%iger Sodalösung nicht quellen¹⁾ und auch bei zweimonatlichem Liegen bei 50° nicht verändert werden und ihre weiße Farbe behalten, verhalten sich die vorher mit 0,25%iger Kalilauge behandelten und dann durch Auswaschen mit Wasser von Alkali befreiten ganz anders. Sie quellen jetzt in 0,25%iger Sodalösung und gehen bei Körpertemperatur allmählich in Lösung. Nach 3 Wochen war fast völlige Lösung eingetreten. Filtriert man jetzt ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure, engt ein, dialysiert und fällt mit Alkohol, so erhält man eine Substanz, die sich in kaltem Wasser leicht löst und deren Lösung gelatiniert. Hat man zu der Sodalösung noch Trypsin hinzugefügt, so erhält man nicht mehr gelatinierende Substanz, jedenfalls eine Albumose. Durch die Einwirkung der Kalilauge ist also das Collagen so verändert, daß es nun schon durch Sodalösung bei Körpertemperatur allmählich in gelatinierenden Leim übergeführt wird. Aus Mangel an Material habe ich von diesem Präparat (Kali-Soda-Glutin) nur zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen ausführen können.

Kali-Soda-Glutin.

Asche = 0,6%.

Kohlenwasserstoff:

1. 0,2208 g geben 0,4125 g CO₂ und 0,1315 g H₂O
2. 0,1752 „ „ 0,3276 „ „ 0,106 „ „
3. 0,2178 „ „ 0,407 „ „ 0,133 „ „

	1	2	3
C	51,00	51,05	51,02
H	6,66	6,77	6,83

¹⁾ Eine Quellung findet auch nicht statt in 0,2%igem Ammoniak und in Kalkwasser.

Durchschnittliche Zusammensetzung der von mir und von van Name hergestellten Präparate.

	Trypsin- Glutin A	Trypsin- Glutin B	Kali- Glutin A	Kali- Glutin B	Kali- Soda- Glutin	Trypsin- Glutin (van Name)
C	50.87	51.10	50.63	—	51.02	50.06
H	6.85	7.06	6.56	—	6.75	6.56
N (Kjeldahl)	18.03	18.16	18.25	18.38	—	17.86
N (Dumas)	18.47	18.39	18.65	18.85	—	—
S (Liebig)	0.488	0.505	—	0.340	—	0.277
S (Asbóth)	0.472	0.526	—	0.393	—	—

Besprechung der analytischen Ergebnisse. Soweit das vorliegende Analysenmaterial Schlüsse zu ziehen gestattet, zeigen die von mir nach verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnenen Glutinpräparate eine übereinstimmende Zusammensetzung, nur der Unterschied im Schwefelgehalt ist bei einzelnen Präparaten größer, als daß man ihn durch unvermeidliche analytische Fehler erklären könnte. Ich komme auf diesen Punkt zurück. Die größere oder geringere Löslichkeit der einzelnen Substanzen in Wasser, ihr größeres oder geringeres Gelatinierungsvermögen kommen in der Zusammensetzung nicht zum Ausdruck. Es sind offenbar sehr geringe äußere Eingriffe, welche derartige Veränderungen in dem physikalischen Verhalten hervorrufen können. So hatte die kurzdauernde Behandlung des Collagens mit ganz verdünnter Essigsäure, welche alsbald wieder entfernt wurde, genügt, um dem aus diesem Collagen gewonnenen Glutin die Eigenschaften der Löslichkeit in kaltem Wasser zu geben (Kali-Glutin B), während ein Collagen, welches nicht mit Essigsäure in Berührung gekommen, im übrigen aber ganz gleich behandelt war, in kaltem Wasser unlösliches Glutin lieferte (Kali-Glutin A). Auch konnte ich feststellen, daß das in kaltem Wasser unlösliche Glutin in ein in kaltem Wasser lösliches übergeführt wurde, wenn man es aus seiner wässerigen Lösung, der Salzsäure bis 0,2% zugefügt war, mit Alkohol fällte. Die Zusammensetzung schien hierbei nicht geändert zu sein, wenigstens waren die Kohlenwasserstoffwerte dieselben geblieben:

Asche = 0.56%.

Kohlenwasserstoff:

1. 0.1936 g geben 0.3604 g CO₂ und 0.1175 g H₂O
 2. 0.1945 0.362 > 0.1172

	1	2
C	50.82	50.81
H	6.79	6.74

Auch schon beim längeren Stehen unter Wasser wird das in kaltem Wasser unlösliche Glutin allmählich in kaltem Wasser löslich. Ich beobachtete, daß das fein gepulverte Kali-Glutin A nach wochenlangem Stehen in Wasser (unter Thymolzusatz) in eine am Boden liegende syrupöse Masse übergeführt war, welche jetzt beim Schütteln sofort in Lösung ging. Die eingeeengte Lösung gelatinierte. Das aus dieser Lösung durch Alkohol gefällte Glutin zeigte sich ebenfalls in kaltem Wasser löslich, durch die Alkoholbehandlung wird die Löslichkeit nicht geändert. Die A-Modifikation war also in die B-Modifikation (Kali-Glutin B) übergegangen. Erwärmt man dieses Glutin 6 Stunden auf 135° im Xylolbad, so wird es wieder in kaltem Wasser unlöslich, ist aber in heißem Wasser noch löslich. Unlöslichkeit in heißem Wasser wird nur nach viel längerem Erhitzen auf 135° erreicht. Kali-Glutin A wird schon bei fünf-stündigem Erhitzen auf 135° in heißem Wasser unlöslich. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Umwandlung der A-Modifikation in die B-Modifikation in einer Wasseraufnahme beruht. In diesem Zusammenhange mag noch erwähnt werden, daß das eben besprochene, durch Salzsäureeinwirkung in kaltem Wasser löslich gewordene Glutin nach siebenstündigem Erhitzen auf 135° in kaltem Wasser unlöslich, aber erst nach sechzigstündigem Erhitzen in heißem Wasser unlöslich wurde, während das oben besprochene Kali-Soda-Glutin auch nach 60 Stunden seine Löslichkeit in kaltem Wasser behalten hatte.

Während nun, wie gesagt, meine Präparate bis auf den Schwefelgehalt in ihrer Zusammensetzung miteinander übereinstimmen, weichen sie von den von van Name dargestellten ab.

van Name fand, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, weniger Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Diese Differenz muß auffallend erscheinen, da ich bei der Herstellung des Trypsin-Glutins im allgemeinen nach den Angaben von van Name verfahren bin. Die einzige Abweichung, welche ich mir gestattete, weil ich sie für eine Verbesserung der Methode hielt, bestand darin, daß ich die vollständige Entfernung der Soda bewirkte, während van Name dies unterlassen hat. Die Folge davon war, daß bei der Darstellung von van Name der Prozeß der Umwandlung des Collagens in Glutin und das Eindampfen der Glutininlösung auf dem Wasserbad bei alkalischer Reaktion vor sich ging. Es wäre nun wohl möglich, daß der Grund für die abweichende Zusammensetzung in der Einwirkung der Soda in der Hitze auf das Collagen bei van Name zu suchen ist. Es scheint mir diese Erklärung um so näher liegend, als von meinen Präparaten dasjenige, bei dessen Darstellung fixes Alkali lange Zeit auf das Collagen eingewirkt hatte, einen niedrigeren Kohlenstoff- und Schwefelgehalt aufwies, als das, welches mit Hilfe des Trypsinverfahrens gewonnen war. Danach würde die Trypsinmethode die indifferenteste sein: die Ätzalkalibehandlung würde schon eine gewisse Veränderung hervorrufen, und diese würde eine noch stärkere sein, wenn ein an und für sich schwächeres Alkali (Soda) in der Hitze einwirkt, wie bei van Name. Die Einwirkung des Alkali auf das Collagen ist nicht zu bezweifeln, sie geht auf das deutlichste aus der oben mitgeteilten Beobachtung hervor, daß mit Alkali behandelte und darauf völlig ausgewaschene Sehnen sich in schwacher Soda-lösung auflösen, während frische Sehnen dies nicht tun.

Die Abweichungen zwischen den von van Name und mir dargestellten Präparaten beziehen sich nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Löslichkeit und Gelatinierbarkeit. Mein nach van Name dargestelltes Präparat ließ sich in einen in kaltem Wasser löslichen und einen in kaltem Wasser schwer löslichen Teil trennen, von denen letzterer ein starkes Gelatinierungsvermögen zeigte. van Name bezeichnet seine Präparate als ziemlich bemerkenswert (rather noticeably) löslich in kaltem Wasser: die Lösungen reagierten alkalisch, wenn

auch nur sehr schwach, und 2^oige zeigten nur eine Tendenz zum Gelatinieren. Dieses verschiedene Verhalten dürfte auf den geringen Gehalt der Präparate von van Name an Alkali zurückzuführen sein und nicht, wie van Name auf Grund einer Angabe von Nasse¹⁾ meint, auf die größere Reinheit, speziell auf den geringen Aschegehalt. Die Ansicht von Nasse, daß das Gelatinierungsvermögen mit dem abnehmenden Aschegehalt abnimmt, ist schon von C. Th. Mörner²⁾ widerlegt worden.

Ob mein Erklärungsversuch für die in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften beobachteten Unterschiede das Richtige trifft, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Es ist das für die Auffassung der Zusammensetzung des Glutins natürlich von prinzipieller Bedeutung. Übrigens möchte ich hier die Vermutung aussprechen, daß die bisher dargestellten Glutine vielleicht alle keine einheitlichen Körper sind und daß es sich hier möglicherweise nicht so sehr um die Frage handelt, ob mehr oder weniger rein, als vielmehr um die, ob das Glutin nicht als ein Gemenge verschiedener Stoffe aufzufassen ist. Einige Beobachtungen, welche ich gemacht habe und weiter verfolgen werde, scheinen mir für die Richtigkeit dieser Auffassung zu sprechen.

Anhangsweise teile ich noch einige Analysen bester französischer Gelatine, die nach den Angaben von C. Th. Mörner³⁾ mit Hilfe von 0.25^oiger Kalilauge gereinigt und durch Auswaschen mit Wasser von Alkali vollkommen befreit war, mit. Mörner hatte nur den Schwefelgehalt eines auf diese Weise gereinigten Präparates bestimmt. Zu dieser Untersuchung wurde ich dadurch veranlaßt, daß die von mir für das Sehmenglutin gefundenen Werte von den Werten, die in der Literatur für die mehr oder weniger gereinigte Handelsgelatine angegeben sind, abweichen.

¹⁾ Malys Jahresbericht 1889, S. 32.

²⁾ Diese Zeitschr., 28, 505, 1899.

a. a. O., S. 473.

Asche = 1.54⁰o.

Kohlenwasserstoff:

1. 0.2169 g geben 0.4082 g CO₂ und 0.1375 g H₂O
2. 0.2006 » » 0.3791 » » » 0.1257 » »

Stickstoff nach Kjeldahl:

1. 0.2042 g erfordern 25.6 ccm n₁₀ H₂SO₄
2. 0.2097 » » 26.15 » » »
3. 0.2063 » » 25.65 » » »

Stickstoff nach Dumas:

1. 0.1401 g geben 22.1 ccm N bei 19° und 766 mm Hg
2. 0.2006 » » 31.7 » » » 21° » 763 » »
3. 0.1233 » » 19.55 » » » 21° » 774 » »

Schwefel nach Liebig:

1. 1.6941 g geben 0.0417 g Ba₂SO₄
2. 1.2987 » » 0.0322 » »

Schwefel nach Asbóth:

1. 1.1565 g geben 0.0260 g Ba₂SO₄
2. 1.7615 » » 0.0371 » »

	1	2	3	Mittel
C	51.34	51.55	—	51.45
H	7.10	7.06	—	7.08
N (Kjeldahl)	17.55	17.46	17.41	17.47 ¹⁾
N (Dumas)	18.36	18.08	18.11	18.18 ¹⁾
S (Liebig)	0.460	0.463	—	0.462
S (Asbóth)	0.420	0.394	—	0.407

In der folgenden Tabelle stelle ich obige Mittelwerte zusammen mit den von mir für Sehnenglutin gefundenen Zahlen und einigen Analysen anderer Autoren, die sich auf gereinigte Handelsgelatine beziehen.

¹⁾ Auf die auffallende Differenz zwischen den nach Kjeldahl und Dumas gefundenen Werten gehe ich in der nächsten Abhandlung ein.

Durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Gelatinen.

	Gelatine (Faust ¹⁾) 0.42% Asche	Gelatine (Paal ²⁾) fast aschefr.	Gelatine (Mörner ³⁾) 0.17% Asche	Gelatine (Sadikoff) aschefrei	Sehnenglutin (Sadikoff) aschefrei
C	49.09	50.09	—	51.45	50.90
H	6.76	6.68	—	7.08	6.80
N (Kjeldahl)	17.68 ⁴⁾	—	—	17.47	18.2
N (Dumas)		18.12	—	18.18	18.59
S (Liebig)	0.48	0.57	0.2	0.462	0.34—0.5
S (Asbóth)	—	—	—	0.407	0.39—0.53

Es ist eine angenehme Pflicht für mich, dem Professor Thierfelder für Anregung, Unterstützung und lebhaftes Interesse während meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Arch. f. exper. Path. und Pharm., 41, 309 (1898).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges., 25, 1202 (1892).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Es fehlt eine Angabe darüber, ob die Analyse nach Dumas oder nach Kjeldahl ausgeführt ist.