

# Untersuchungen über tierische Leimstoffe.

## IV. Mitteilung.

### Das Verhalten gegen Salzlösungen und Säure.

Von

**Wl. S. Sadikoff.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medizin  
in St. Petersburg. 1903.)

(Der Redaktion zugegangen am 27. Oktober 1905.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß die Leimstoffe (Glutine und Gluteine) durch ihre verschiedene Löslichkeit in konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze (NaCl, KCl, KNO<sub>2</sub>, KCN) unterschieden werden können. Glutin aus der gereinigten Gelatine, sowie auch Sehnenglutin, erwiesen sich als in konzentrierten Lösungen von KCl, KNO<sub>2</sub> und KCN unlöslich, während alle geprüften Gluteine in diesen Lösungsmitteln leicht löslich waren, wie auch in gesättigter, kalter Kochsalzlösung. Auffallend ist das abweichende Verhalten des Sehnenglutins zur Kochsalzlösung; Sehnenglutin ist in NaCl-Lösung unlöslich, während Gelatine löslich ist. Gelatine war auch teilweise in starken Lösungen von KCl und KNO<sub>2</sub> löslich, sodaß man sie in zwei Teile trennen könnte, einen in diesem Lösungsmittel schwer löslichen und einen leicht löslichen.

Auf Grund dieser Beobachtungen könnte man voraussetzen, daß entweder das Glutin aus Gelatine ein Gemenge von verschiedenen Körpern sei, welche durch die Behandlung mit den betreffenden Neutralsalzlösungen trennbar sind, oder daß die Produkte, welche in Neutralsalzlösungen löslich sind, die Umwandlungsprodukte des ursprünglichen, in Salzlösungen unlöslichen Glutins darstellen. Die letzte Voraussetzung scheint wahrscheinlicher zu sein, denn das Glutin, welches nach einem

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 15, 1904.

neuen Glutinierungsverfahren<sup>1)</sup> aus Sehnen und Knochen gewonnen war und wobei jede Zersetzung vermieden wurde, war vollständig in NaCl-, KCl-, KNO<sub>2</sub>-Lösungen unlöslich.

Verschiedene Muster von käuflicher Gelatine, welche eine verschiedene chemische und thermische Vorgeschichte haben, verhalten sich gegen diese Salzlösungen verschieden, je nach der Menge von Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten, welche im Laufe der Glutinierung des Kollagens mit Wasser entstanden sind; diese Produkte sind wenig beständig und gehen leicht ineinander im Sinne der fortschreitenden Zersetzung über, bis zu einer gewissen Phase sind sie durch die Hitzewirkung reversibel (Kondensation),<sup>2)</sup> bei der weiteren Entwicklung des hydrolytischen Prozesses wird diese Kondensationsfähigkeit dem Wasser und Salzlösungen gegenüber eingebüßt, während die Gelatinierungsfähigkeit und die elementare Zusammensetzung noch erhalten bleiben<sup>3)</sup> (das negative Glutin).

Eine allmähliche Zergliederung des Glutins unter dem Einflusse des Wassers, der Wärme, der Salze und Bildung einer Reihe von Umwandlungsprodukten von abnehmender Dichte ist von Schroeder<sup>4)</sup> in seiner Untersuchung: «Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine» festgestellt. «Gelatine-lösung — sagt er S. 76 — wird einem Verseifungsprozeß unterzogen, der dadurch zum Ausdruck kommt, daß die innere Reibung der Gelatinelösung im Laufe der Zeit abnimmt. Der Vorgang verläuft einsinnig (irreversibel) und zwar annähernd als logarithmische Funktion der Zeit.» Das Auffinden von einzelnen Verseifungsprodukten des Glutins gelingt aber nicht, sei es durch die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung, sei es durch die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Gallerte während der ersten Stufen des hydrolytischen Prozesses. Das Verhalten der Verseifungsprodukte den Salzlösungen und Säuren gegenüber gestattet uns, diesem Erscheinungskreis näher zu treten.

<sup>1)</sup> Das Verfahren wird in der nächsten Mitteilung beschrieben.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 18, 1904.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXIX, S. 406, 1903.

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. physikal. Chem., Bd. XLVI, 1903.

Nimmt man 10 oder 20% wässrige Lösung von käuflicher Gelatine und sättigt die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung mit fein gepulvertem NaCl oder KCl in Substanz, so weit, daß ein Salzbodenkörper entsteht, und läßt die Lösung ruhig erkalten, so fangen aus der noch warmen Lösung die gallertartigen Fäden und Tropfen an heraufzufallen, sie sammeln sich auf dem Boden und bilden eine kompakte Gallerte (Salzgel a). Die überstehende Salzlösung enthält einen Teil der Gelatine (Salzsol); bei dem vorsichtigen Ansäuern der letzteren in der Kälte mit schwacher Säure (Essigsäure oder Salzsäure) fällt ein eigenartiger, sehr klebriger, fadenziehender, firnisähnlicher Niederschlag heraus, welcher sich fest an die Wandungen oder den Boden ansetzt, im Überschusse der Säure ist er löslich (Säuregel b). In saurer Salzlösung ist noch ein Teil der Gelatine gelöst vorhanden, sie kann aus der sauren oder neutralen Lösung durch schwefelsaure Salze ( $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  etc.) ausgesalzen werden (Säuresalzsol c).

Auf diese Weise kann man in Gelatine auf Grund des Verhaltens gegen Salzlösung drei Bestandteile unterscheiden: a) einen in Salzlösung unlöslichen, b) einen in Salzlösung löslichen, durch Säure ausfällbaren, und c) einen in saurer Salzlösung löslichen. Nehmen wir den ersten Bestandteil a, lösen ihn in Wasser, und wiederholen die Sättigung mit demselben Salz und unter denselben Bedingungen, so läßt sich die Bildung des Salzgels a nicht wieder beobachten, sondern es entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, oder es entsteht überhaupt keine Fällung mehr; beim Ansäuern dieses Salzsols fällt ein Säuregel und bleibt ein Teil (c) in saurer Salzlösung zurück. Die Möglichkeit der Bildung der Bestandteile b und c aus dem Bestandteil a (und zwar in größeren Mengen) bei nachträglicher Sättigung zeigt, daß a, b und c keine festen, einzelnen Bestandteile des Glutins sind, sondern nur Zustände oder Stufen eines Umwandlungsprozesses, eines Verseifungsprozesses, und sich bei der Salzsättigung selbst bilden.

Sehnenglutin, welches in der Kälte in konzentrierter NaCl- oder KCl-Lösung unlöslich ist, bildet bei der Übersättigung mit diesen Salzen in Substanz in der Wärme auch Salzgel, Säure-

gel und Säuresalzsol. Sehnenglutin ist beim Erwärmen in kaltgesättigter KCl-Lösung löslich und bleibt auch beim Abkühlen gelöst, während es in der Kälte in kaltgesättigter KCl-Lösung völlig unlöslich war. Besonders auffallend ist das Verhalten der  $MgSO_4$ -Lösung, da die letztere ein Fällungsmittel für den Leimstoff ist. Glutin ist in 20%iger  $MgSO_4$ -Lösung in der Kälte völlig unlöslich, beim Erwärmen löst sich aber das Glutin in dieser Lösung auf, um beim Abkühlen sich teilweise als flockige Fällung abzuscheiden: der größte Teil bleibt jedoch in Salzlösung und wird beim Ansäuern flockig vollständig gefällt.

In allen angegebenen Fällen beobachten wir die Umwandlung eines in der einen oder anderen Salzlösung unlöslichen Glutins in ein Glutin, welches in derselben Lösung löslich ist: und diese Umwandlung geschieht unter dem Einfluß der Wärme und des Lösungsmittels selbst: sie kann also als ein Ausdruck des Verseifungsprozesses angesehen werden. Ich schlage vor, diese Erscheinung als Salzinversion des Glutins zu bezeichnen.

Auf die Einwirkung der stärkeren Neutralsalzlösungen auf Glutin beim Erwärmen haben zunächst Dastre und Floresco<sup>1)</sup> ihre Aufmerksamkeit gelenkt. Sie nahmen eine Umwandlung des Glutins in die nicht gelatinierenden Produkte an und somit eine chemische Bildung der Gelatose aus dem Glutin. Die Salze NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ , KJ etc. hatten in 10%igen wässerigen Lösungen bei der Einwirkung auf 1-, 2,5-, 5%ige Lösungen des Glutins im Laufe von mehreren Stunden bei 40° die Gelatinierungsfähigkeit vernichtet und wirkten, nach der Meinung der Autoren, hydrolytisch, wie peptische Enzyme oder Bakterien. Diese Erscheinung wurde von Dastre und Floresco als eine «digestion saline de la gelatine» bezeichnet. Diese Behauptungen wurden jedoch von Mörner<sup>2)</sup> widerlegt. Die chemische Umwandlung des Glutins wurde auf den Verlust der Gelatinierungsfähigkeit des Glutins nach der Digestion desselben mit Salzlösungen in der Wärme zurückgeführt. Nachdem Mörner die Tatsache festgestellt hatte, daß die Gelatinierungszeit unter dem

<sup>1)</sup> Arch. de physiologie, Bd. XXVII, S. 701, 1895.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, S. 507—523, 1899.

Einflüsse der Salze eine Verzögerung erleidet, und daß sie ferner unabhängig ist von vorhergehender Digestion in der Wärme, hat er den Schluß gezogen, daß die Abnahme der Gelatinierungszeit nicht durch die Bildung der Gelatose oder irgendwelcher Umwandlungsprodukte des Glutins bedingt sei, sondern nur durch die Beimengung des Salzes, und daß nach der Entfernung dieses letzteren die ursprüngliche Gelatinierungsfähigkeit in vollem Maße wieder hergestellt wird. Aber die Gelatinierungsfähigkeit allein gibt keine Berechtigung, über den Zustand des Glutins zu urteilen, denn z. B. «negatives» Glutin, welches in seinen Eigenschaften tief angegriffen ist (Verhalten gegen kaltes Wasser, Salzlösungen, Salzlösungen und Säure, sauren Alkohol und Alkali, Kondensationsfähigkeit) behält die Fähigkeit, eine Gallerte zu bilden. Die Gelatinierungszeit dürfte wohl weniger maßgebend für die Beurteilung des Zustandes sein, in dem sich dies Glutin befindet, als die innere Reibung. Die letztere aber zeigt bei den Versuchsbedingungen von Dastre und Floresco das Vorhandensein eines Verseifungsprozesses an, das heißt eines wenig tiefgreifenden hydrolytischen Prozesses. Erwärmen, Zeitdauer der Einwirkung, chemische und thermische Vorbehandlung des Glutins, Gegenwart von Salzen, alles beeinflusst eine langsame, fortschreitende, chemische Umwandlung, und sollten, parallel mit diesem ursprünglichen Prozeß, noch andere physikalische Vorgänge verlaufen, welche sich in der Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit äußern, so würden diese nichts weiter sein, als eine «spezifische Beeinflussung» (Schroeder, l. c., S. 90) eines chemischen Hauptprozesses.

Außer dieser Wirkung des Salzes, als eines katalytischen Agens bei der Verseifung des Glutins mittels Wassers, kann man auch eine andere chemische Beziehung zwischen Salzlösung und Glutin annehmen, nämlich eine Verbindung des Glutins mit den Molekeln des Salzes. Dafür spricht schon das verschiedene Verhalten verschiedener Salze gegenüber Leimstoffen, sowie auch der Verlust der Salzlöslichkeit derselben bei der Hitzewirkung. Wie schon oben angegeben wurde, ruft das Ansäuern der Salzlösung des Glutins eine Fällung hervor. In diesem Sinne wirkt jede Säure ( $\text{CO}_2$ , Citronensäure, Essig-

säure, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc.): im Überschusse der Säure ist der Niederschlag mehr oder weniger leicht löslich, was von der Natur des Salzes und der Säure abhängig ist. So gibt CO<sub>2</sub> nur eine unvollständige Fällung, Mineralsäuren aber lösen den schon einmal gebildeten Niederschlag leichter als die organischen Säuren. Andererseits ist ein aus Kochsalzlösung mit Säure gefällter Niederschlag leichter löslich als ein aus KCl-Lösung und besonders ein aus der MgSO<sub>4</sub>-Lösung gefällter: in letzterem Falle findet eine fast vollständige Fällung des Glutins statt. Das Zusammenwirken von Salzlösung und Säure ist also einerseits bedingt durch die Natur des Salzes, andererseits durch die größere oder geringere Löslichkeit der Verbindung des Glutins mit dem Salz in der Säure. Daß eine solche Verbindung zustande kommt, kann übrigens auch durch die folgenden Reaktionen bestätigt werden. Der Niederschlag, welcher in der Glutinkochsalzlösung durch die Säure hervorgerufen wird, ist im Überschusse der Säure löslich, aber er erscheint beim Erwärmen wieder, um beim Abkühlen wieder zu verschwinden; ein bei Gegenwart von wenig Säure beständiger Niederschlag löst sich in NaCl-Lösung bei Zusatz von wenig Alkohol oder Alkali und erscheint wieder beim Ansäuern oder beim Abdampfen des Alkohols.

Analog der Verbindung des Glutins mit Salzen kann man auch eine Verbindung zwischen Glutin und Säure annehmen. Diese Verbindung bildet sich auch durch Umsetzung einer Salzlösung und ist bei Gegenwart von Alkohol löslich. Ferner, setzen wir zu einer wässerigen, abgekühlten, aber noch nicht erstarrten Lösung des Glutins irgend eine Säure (Essigsäure, Salzsäure) hinzu, und darauf 2—3 Volumen Alkohol, so findet keine Fällung des Glutins durch Alkohol statt, sondern der ganze Leimstoff bleibt in der sauren alkoholischen Lösung, und es bildet sich eine Verbindung (Glutin + Säure), welche in 70%igem Alkohol löslich ist. Bei stärkeren Konzentrationen des Glutins und der Säure erstarrt die alkoholische Lösung zu einer alkoholischen Gallerte.

Aus seiner sauren alkoholischen Lösung wird das Glutin durch Neutralisation mit Alkali gefällt, was durch die Zersetzung

der Verbindung (Glutin + Säure) und Zurückbildung des in neutralem oder alkalischem Alkohol unlöslichen freien Glutins bedingt ist.

Die angegebenen Reaktionen des Glutins: 1. Die Löslichkeit in der gesättigten Salzlösung in der Kälte oder beim Erwärmen, besonders aber in  $MgSO_4$ -Lösung. 2. Das Ausfallen aus diesen Salzlösungen beim Ansäuern. 3. Die Löslichkeit in 70%igem sauren Alkohol. 4. Das Ausfallen bei der Neutralisation dieser Lösung haben ein besonderes Interesse, insofern als sie nur denjenigen Leimstoffen eigen sind, welche keine Verseifung erlitten haben. Schon sehr geringe Einflüsse (Einwirkung von Wasser, Salzen, Säuren, Alkalien, Wärme), welche die Verseifung des Glutins hervorrufen, kommen sofort zur Geltung, denn in diesen Fällen fallen die genannten Reaktionen negativ aus. Aus diesem Grunde gehören die erwähnten Reaktionen ebenso, wie das Verhalten des Glutins zu kaltem Wasser und Neutralsalzlösungen, zur notwendigen Charakteristik des Glutins.

Dieselben Reaktionen können auch mit Erfolg zur Reinigung des Leimes von verschiedenen Beimengungen angewendet werden, denn sie sind nur den echten Leimstoffen eigen.