

Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten.

II. Mitteilung.

Über die Fällung des Eialbumins durch Natriumsulfat.

Von

G. Guerrini.

Mit einer Kurvenzeichnung im Text.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie der Kgl. Universität zu Neapel, geleitet von G. Galeotti.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. Februar 1906.)

Auch die Fällung des Eialbumins durch Na_2SO_4 (vgl. Galeotti, Diese Zeitschrift, Bd. XL, S. 5—6) stellt einen Vorgang dar, welcher von der Konzentration dieses Salzes abhängt. Wie bei der Fällung durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ besteht auch in diesem Fall die feste Phase bloß aus Eialbumin.

Dieses ergibt sich aus den folgenden Untersuchungen, die in einer ähnlichen Weise vorgenommen wurden, wie die von Galeotti (a. a. O., S. 463) zu demselben Zweck mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ angestellten.

Aus der Analyse der Niederschläge von Eialbumin und der entsprechenden Lösungen ergab sich folgendes:

I.

Lösung:	Wasser	0,9364 g	=	86,74%
	Eialbumin	0,1297 »	=	1,19%
	Na_2SO_4	1,6505 »	=	12,07%
Niederschlag:	Wasser	11,8548 »		
	Eialbumin	0,1626 »		
	Na_2SO_4	0,1296 »		

Berechnet man nun nach der Analyse der Lösung die Menge von Na_2SO_4 , die in den 0,9369 g Wasser, welches den Niederschlag imbibierte, enthalten ist, so erhält man 0,1304 g

Na_2SO_4 , die man von den Zahlen des Sulfates des Niederschlags abrechnen muß, weil sie der flüssigen Phase in Wirklichkeit gehören.

II.

Lösung:	Wasser	6,7135 g	=	87,07%
	Eieralbumin	0,2512	»	= 3,25%
	Na_2SO_4	0,7458	»	= 9,67%
Niederschlag:	Wasser	1,1244	»	
	Eieralbumin	0,0889	»	
	Na_2SO_4	0,1243	»	

Menge des Sulfates, die der Imbibitionsflüssigkeit gehört, = 0,1249.

III.

Lösung:	Wasser	8,0192 g	=	88,48%
	Eieralbumin	0,0461	»	= 0,50%
	Na_2SO_4	0,9973	»	= 11,01%
Niederschlag:	Wasser	1,0604	»	
	Eieralbumin	0,1075	»	
	Na_2SO_4	0,1307	»	

Sulfatmenge, die der Imbibitionsflüssigkeit gehört, = 0,1319.

Daraus ergibt sich also:

Unter- suchung	Na_2SO_4 -Menge aus der Analyse des Niederschlages	Na_2SO_4 -Menge, die der Imbibitions- flüssigkeit des Niederschlags gehört	Unterschied
I.	0,1294	0,1304	— 0,0008
II.	0,1243	0,1249	— 0,0006
III.	0,1307	0,1319	— 0,0012

In den folgenden Untersuchungen zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen des Eieralbumins und des Natriumsulfats in Lösungen, die sich in Gegenwart von einem Eieralbuminniederschlag befinden, habe ich eine einfachere und raschere Methode angewendet, als die von Galeotti für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gebrauchte.

Zu einer gewissen Menge von Eieralbumin fügte man eine gewisse Menge Wasser zur Fällung der Eierglobuline hinzu. Das klare Filtrat wurde mit Natriumsulfat bei einer Temperatur von $+37^\circ \text{C}$. übersättigt. Der im Wasser aufgelöste Nieder-

schlag wurde nochmals bei derselben Temperatur gesättigt. Diese Manipulation wiederholte man dann ein drittes Mal.

Das auf diese Weise gereinigte Eialbumin wurde einfach in wenig destilliertem Wasser gelöst.

Diese Lösung wurde dann auf eine bestimmte Anzahl von geschlossenen Gefäßen verteilt, und zu den verschiedenen Portionen verschiedene Mengen einer sehr konzentrierten Na_2SO_4 -Lösung hinzugefügt. Hierauf erhielt man die Gefäße 24 Stunden lang bei konstanter Temperatur. Die einzelnen Temperaturen sind aus den folgenden zusammenfassenden Tabellen ersichtlich.

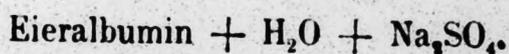
Die vom Albuminniederschlag durch Filtration getrennte Lösung wurde in folgender Weise analysiert.

In ein gewogenes, mit Deckel versehenes Gefäßchen brachte ich eine gewisse Menge der filtrierten Flüssigkeit und wog dasselbe. Diese Lösung wurde dann bei niedriger Temperatur verdunstet und nach deren vollständiger Austrocknung wieder gewogen. Die getrocknete Substanz wurde dann mit siedendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter hindurch filtriert, welches nach dem Trocknen wieder gewogen wurde. Somit war mir das Gewicht der Flüssigkeit, d. h. das Gesamtgewicht der Lösung, das Gewicht des Trockenrückstandes derselben und das Gewicht des Albumins bekannt.

Aus diesen Daten berechnete ich das Gewicht des Wassers und des Na_2SO_4 .

Zuerst suchte ich die Isothermen zu ermitteln, die sich auf nicht gesättigte und einen Eialbuminniederschlag haltende Na_2SO_4 -Lösungen beziehen. Doch bemerkte ich sofort, daß diese Isothermen wenigstens für die Temperatur, bei der ich meine Untersuchungen ausführte, ganz kurz waren, und daß es praktisch unmöglich ist, Punkte desselben zu erhalten. Dann dachte ich, die Lösungen zu untersuchen, die in Berührung mit dem Albuminniederschlag und mit den Krystallen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ blieben. Ich suchte nämlich folgende dreiphasische Systeme zu bestimmen.

Eialbuminniederschlag



Zu diesem Zweck führte ich 6 Reihen von Analysen aus, von denen ich hier nur drei zusammenfassende wiedergeben will.

In einer gewissen Zahl von Gefäßen machte ich folgende Mischungen.

	Eieralbumin	Gesättigte Na ₂ SO ₄ -Lösung	Übersättigte Na ₂ SO ₄ -Lösung
I.	10	0	0
	10	0	15
	10	10	15
	15	15	15
II.	5	0	5
	5	5	5
	5	10	5
	5	15	5
III.	5	0	5
	5	5	5
	5	10	5

Diese zuerst völlig klaren Lösungen wurden mit einem kleinen Krystall von Dekahydrat geimpft; sodann setzten sich allmählich Krystalle ab und es bildeten sich Flocken von gefällttem Albumin. Ich muß erwähnen, daß ich bei ähnlichen bei derselben Temperatur ausgeführten Untersuchungen auch Impfungen mit Hexahydrat vorgenommen habe, ohne jemals eine Krystallisation dieses Salzes zu bekommen. Dagegen erhielten wir beständig Dekahydratkrystalle, wie aus geeigneten Analysen hervorging.¹⁾

In den folgenden Tabellen sind die Analysenergebnisse von diesen drei Untersuchungsreihen zusammengestellt.

Mit diesen Daten konnte ich keine Kurven in dem Dreieck konstruieren, in welchem man gewöhnlich die Isothermen der dreiphasischen Systeme darzustellen pflegt, weil die von

¹⁾ Bei anderen Untersuchungen über denselben Gegenstand und mit einer ähnlichen Methode gelang es mir jedoch, Krystallisation von anderen Na₂SO₄-Hydraten zu erhalten, besonders von Hexahydrat im Gleichgewicht mit Eieralbumin enthaltenden Lösungen. (G. Galeotti.)

mir gefundenen Punkte zu nahe nebeneinander lagen. Infolgedessen hätten die Kurven keine hinlängliche Deutlichkeit gehabt. Ich beschränkte mich infolgedessen darauf, einfachere Kurven aufzuschreiben, die die Schwankungen der Albuminkonzentration, auf den Ordinaten dargestellt, in Verhältnis zu den auf den Abszissen angegebenen Konzentrationen des Sulfates zur Anschauung bringen.

Tabelle I.

Zusammenfassung der Analyse			%o-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄
0,0462	8,3340	1,2545	4,80	86,50	8,69
0,3296	8,4444	0,8647	3,42	87,61	8,96
0,3827	13,0558	1,4179	2,57	87,88	9,54
0,1276	10,4831	1,4351	1,06	87,02	11,91

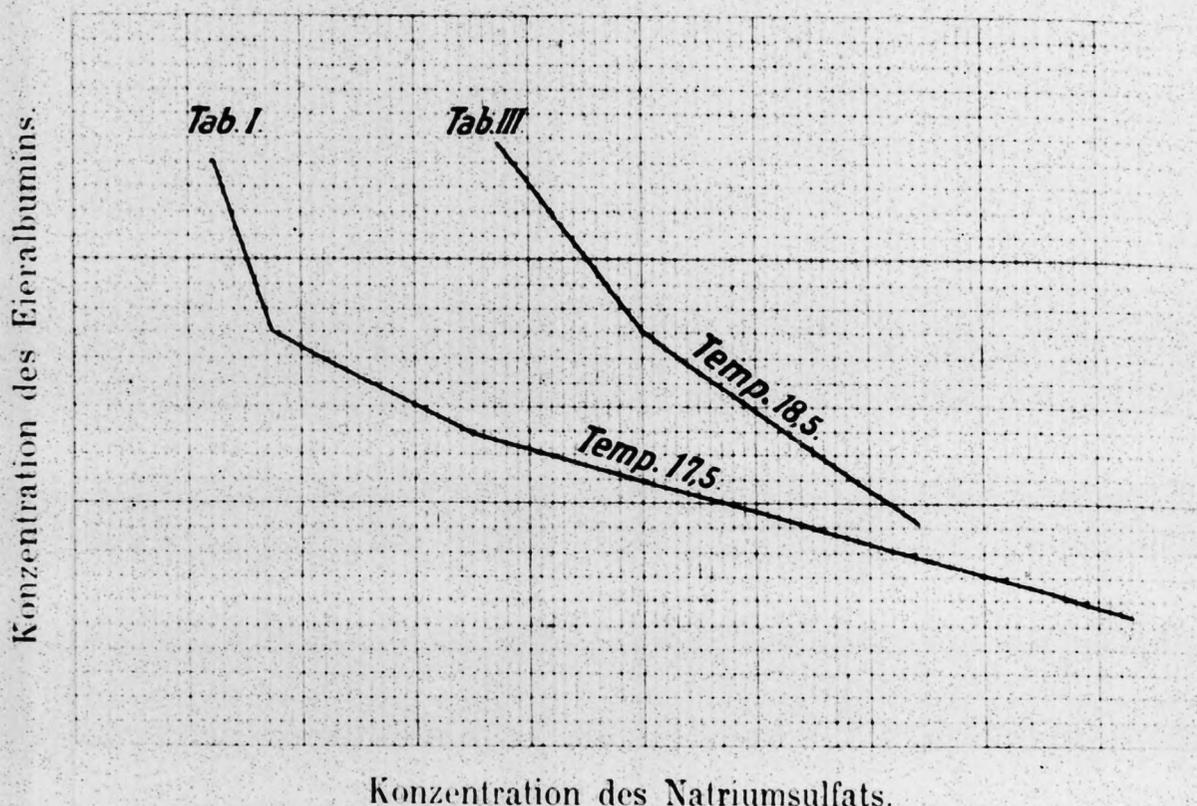
Tabelle II.

Zusammenfassung der Analyse			%o-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄
0,4960	8,9575	0,9021	4,79	86,50	8,70
0,3433	8,7444	0,9507	3,42	87,11	9,46
0,4229	14,1512	1,5069	2,63	88,00	9,36
0,2166	15,8651	1,9715	1,20	87,88	11,91

Tabelle III.

Zusammenfassung der Analyse			%o-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Albumin	H ₂ O	Na ₂ SO ₄
0,5368	10,1062	1,1502	4,77	85,50	9,72
0,4133	10,0557	1,7252	3,39	86,40	10,20
0,3344	16,1674	2,0595	1,80	87,00	11,19

Auf diese Weise konnte ich zwei Isothermen, die eine für die Temperatur von $+18,5^{\circ}$ C. und die andere für die Temperatur von $+17^{\circ}$ C. aufzeichnen.



Man sieht also, daß in einem dreiphasischen System aus drei Komponenten eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration erhalten werden konnte und daß die Na_2SO_4 -Konzentrationen und die Albuminkonzentrationen mit Kontinuität variieren. Die Übereinstimmung der oben erwähnten experimentellen Ergebnisse und anderer ähnlicher, die ich der Kürze halber nicht erwähnt habe, beweist, daß diese Kontinuität wirklich besteht, und daß die Konzentrationsschwankungen des Albumins und des Sulfats von einem Versuch zum anderen nicht zufällig und ohne Regel auftreten, sondern von einer gewissen Gesetzmäßigkeit bestimmt werden. Dieses Ergebnis der Veränderlichkeit in den Konzentrationen von Lösungen, die sich in Gegenwart von zwei immer gleichen festen Phasen, d. h. vom gefällten Eieralbumin und dem Dekahydrat befinden, ist ziemlich überraschend. Zunächst ist sie in Widerspruch mit der Phasenregel, doch besitzt dies keine wichtige Bedeutung, da, wie Galeotti¹⁾ klargelegt hat, man es nicht erwarten darf.

¹⁾ Zeitschrift. f. physik. Chemie, Bd. LIV, Heft 6.

daß die Phasenregel in Systemen, die Kolloide enthalten, verwirklicht werden, weil die Kolloide besondere Eigenschaften besitzen, infolge deren die thermodynamischen Gesetze, die für die chemischen Stoffe im allgemeinen gelten, auf dieselben keine strenge Anwendung finden können.

Ein zweiter Punkt bleibt noch schwer zu verstehen, nämlich die Ursache für die Schwankungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phase, wenn die festen Phasen, mit denen sie in Berührung steht, und die übrigen Bedingungen konstant bleiben.

Zweierlei Annahmen kann man bezüglich dieser Erscheinung aufstellen:

I. Daß die von mir analytisch gefundenen Punkte zu labilen Isothermen gehören, denjenigen ähnlich, die Galeotti synthetisch für das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (vgl. die zitierte Arbeit) erhalten hat.

II. Oder daß es sich um ein Pseudo-Gleichgewicht handelt, um ein Gleichgewicht nämlich, dessen Zustand von den Anfangsbedingungen abhängt.