

Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper.

III. Mitteilung.

Von

M. Siegfried und C. Neumann.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts der Universität Leipzig.)

(Der Redaktion zugegangen am 10. Januar 1908.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ ist der Beweis erbracht worden, daß Amidosäuren und andere amphotere Amidokörper Kohlensäure bei Gegenwart von Erdalkalien oder Alkalien unter Bildung von Salzen der Carbaminosäuren entionisieren. Es galt weiter festzustellen, in welchem Umfange diese Reaktion verläuft. Die bei der Reindarstellung der Kalksalze einer Anzahl von Carbaminosäuren erhaltenen Ausbeuten machten es wahrscheinlich, daß wenigstens in den meisten Fällen unter den gegebenen Bedingungen quantitativ die Amidosäuren in die Salze der Carbaminosäuren übergeführt werden. War aber dies der Fall, dann ließ sich die Carbaminoreaktion zu Konstitutionsbestimmungen verwenden. Schon die von dem einen²⁾ von uns festgestellte Tatsache, daß Asparagin nicht mit der Säureamidgruppe und Arginin nur mit der Aminogruppe der Seitenkette reagiert, hatte das verschiedene Verhalten verschiedener Aminogruppen gezeigt.

Die Frage, ob aus einer einfachen Aminosäure, z. B. Glykokoll, bei Gegenwart von Kalkhydrat durch Kohlensäure quantitativ das Kalksalz der Carbaminosäure entsteht, läßt sich dadurch beantworten, daß man in der Lösung des Kalksalzes erstens die Menge der gebundenen Kohlensäure durch Er-

¹⁾ M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 85 u. Bd. XLVI, S. 402.

²⁾ M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XLVI, S. 407 u. 410.

mittelung des beim Kochen der filtrierten Lösung abgespaltenen Calciumcarbonates und zweitens den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Dividiert man die erhaltenen absoluten Zahlen durch das Molekulargewicht des Calciumcarbonates bzw. durch das Atomgewicht des Stickstoffes, so erhält man Werte, welche angeben, wieviel Moleküle Kohlensäure den Stickstoffatomen entsprechen. Setzt man ferner den für Kohlensäure erhaltenen Wert = 1, so erhält man durch Division den

$$\text{Quotienten } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$$

Die durch den Versuch bestimmte Zahl x gibt somit an, wieviel Stickstoffatome der Verbindung 1 Molekül aufgenommener CO_2 entsprechen: z. B. wird $x = 1$, der Quotient $\frac{1}{1} = 1$ sein, wenn Glykokoll quantitativ in das Salz der Glykokollcarbon-säure übergeführt wird. Beim Arginin wird, wenn nur die Amidogruppe der Seitenkette und diese quantitativ reagiert, $x = 4$ und der Quotient $\frac{1}{4}$ sein.

Die Bestimmung des Quotienten ist ferner wertvoll zur Feststellung, ob ein Gemenge von Eiweißspaltungsprodukten oder eine Verbindung derselben vorliegt, denn durch die Spaltung einer Peptidbindung wird der Quotient vergrößert. Es läßt sich deshalb auch durch Bestimmung des Quotienten ermitteln, ob eine Substanz, ein Pepton oder Kyrin oder Peptid durch Enzyme gespalten wird, und schließlich kann man den Verlauf von proteolytischen Spaltungen an der Hand der Bestimmungen dieses Quotienten, der mit fortschreitender Verdauung wächst, kontrollieren. Die letztere Anwendung der Methode wird im Einverständnis mit dem einen von uns von anderer Seite ausgearbeitet.

I. Die Methode der Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$

A. Die Ausführung der Methode.

Von der zu prüfenden Substanz werden 0,1 bis 0,5 g in ca. 50 ccm Wasser gelöst. Je reicher die Substanz an reagierenden N-Gruppen ist, um so geringer kann die anzu-

wendende Menge sein: jedenfalls nimmt man soviel Substanz, daß die Menge des beim Kochen des Filtrates erhaltenen Niederschlages von Calciumcarbonat wenigstens 0,1, am besten ca. 0,2 g beträgt. Zu der in Eiswasser abgekühlten Lösung gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Phenolphthalein in Kalkwasser und ca. 10 ccm ebenfalls abgekühlte Kalkmilch (200 g Ätzkalk aus Marmor in 1 l Wasser). Man leitet unter stetigem Umschwenken Kohlensäure ein, bis die rote Farbe des Indikators fast verschwunden ist, gibt ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu, leitet wieder wie vorher Kohlensäure bis zum Verblässen der roten Farbe ein, gibt wieder ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu, leitet wieder Kohlensäure wie vorher ein und schüttelt nach weiterem Zusatze von ca. 20 ccm Kalkmilch kräftig durch. Während des ganzen Versuches wird gut in Eiswasser gekühlt: als Reaktionsgefäß verwendet man am vorteilhaftesten ein Pulverglas mit eingeschliffenem Stopfen. Hierauf wird auf einer kleinen Nutsche abgesaugt, das Filtrat, welches völlig klar sein muß, in einen ca. 500 ccm fassenden Erlenmeyer übergeführt und mit ca. 150 ccm ausgekochten Wassers vermischt. Der Erlenmeyer wird sogleich mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein nach abwärts umgebogenes Natronkalkrohr geführt ist. Der Kolben wird zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten des Inhaltes wird auf gewogenem Gooch- oder bequemer Neubauer-Tiegel abgesaugt, hierbei der Kolben sorgfältigst mit einem Gummischer von etwa anhaftendem Calciumcarbonat befreit. Nach Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Tiegel bei etwa 120° getrocknet: die Gewichtszunahme desselben gibt das gesuchte Gewicht Calciumcarbonat an.

Das Filtrat vom Calciumcarbonat wird nach Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure und etwas Kaliumsulfat in einem 500 ccm fassendem Kjeldahlkolben eingedampft und schließlich unter Zusatz von Kaliumpermanganat fertig kjeldahlisiert. Man erhält so die gesuchten Kubikzentimeter $n/10$ -Säure.

Außer amphoteren Aminokörpern sind von uns auch Ammoniak und Amine untersucht worden. Bei diesen Körpern erfährt die Methode wegen der Flüchtigkeit der Substanzen

dadurch eine Modifikation, daß das Filtrat vom Kalkmilch-niederschlage im Maßkolben aufgefüllt und in gleiche oder aliquote Teile geteilt wird, von denen der eine Teil zur N-Bestimmung, der andere zur Bestimmung des Calciumcarbonates verwendet wird.

B. Die Berechnung des Quotienten.

Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ gibt das Verhältnis der aufgenommenen Moleküle Kohlensäure zu den Atomen Stickstoff der Verbindung an. Setzt man

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$$

so gibt x an, wieviel Atome Stickstoff auf 1 Molekül aufgenommener und abspaltbarer Kohlensäure kommen.

Die Zahl x wird aus den gefundenen Werten für CaCO_3 und N folgendermaßen berechnet: Die erhaltenen Gramm Calciumcarbonat liefern die molekulare Menge Calciumcarbonat resp. Kohlensäure durch Division mit dem Molekulargewicht des Calciumcarbonates = 100,1, also:

$$\frac{\text{g CaCO}_3}{100,1} = a;$$

ebenso wird die atomistische Menge Stickstoff durch Division der gefundenen Gramme Stickstoff durch das Atomgewicht des Stickstoffs gefunden, also:

$$\frac{\text{ccm } n_{/10}\text{-Säure} \times 0,00141}{14,1} = \text{ccm } n_{/10}\text{-Säure} \times 0,0001 = b$$

ferner:

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{a}{b} ; a = 1,$$

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{\frac{b}{a}} ; x = \frac{b}{a}$$

Beispiel: Gefunden CaCO_3 : 0,1810 g $a = 0,001808$

• ccm $n_{/10}$ -S 17,7 $b = 0,00177$

$x = 0,98.$

C. Bemerkungen zu der Methode.

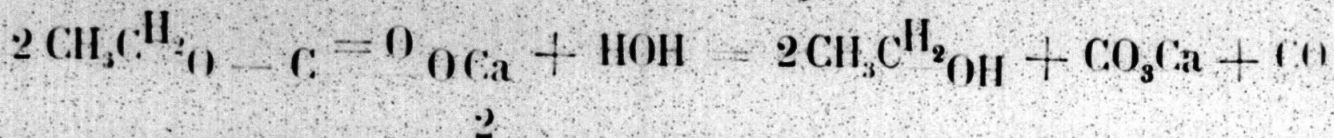
Bei den ersten, mehrere Jahre zurückliegenden Bestimmungen, von denen vor etwa Jahresfrist einige mitgeteilt

Erkalten nicht völlig löst. Denn Calciumoxydhydrat ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Somit ergibt sich das für alle Fälle brauchbare Verfahren, vor dem Absaugen mit Kalkmilch gut durchzuschütteln und das Filtrat mit dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser zu verdünnen.

Ein zweiter wichtiger Punkt ist die Vermeidung von Alkohol.¹⁾ Es wird der Indikator, Phenolphthalein, in Kalkwasser gelöst verwendet. Blinde Versuche mit einem Tropfen alkoholischer Indikatorlösung gaben keine bemerkbare Trübung beim Kochen. Diese tritt schon schwach bei Verwendung von zwei Tropfen auf und nimmt bei Zusatz von mehr Alkohol zu.

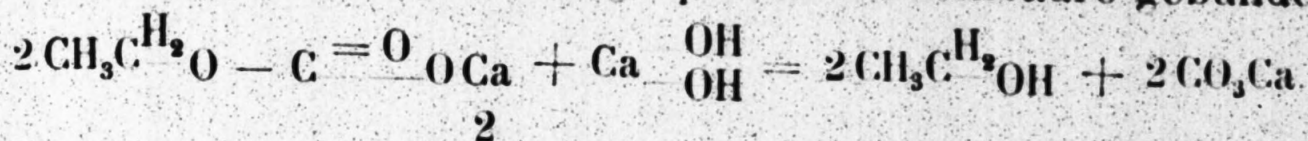
Merkwürdigerweise wurden bei einigen Substanzen, z. B. Kyrinen, die gleichen Werte, welche später mitgeteilt werden sollen, erhalten, gleichviel ob alkoholische Phenolphthaleinlösung verwendet wurde oder kalkalkalische, während bei den meisten Körpern, namentlich bei Peptonen und Peptiden, große Unterschiede gefunden wurden. Auch hier verhalten sich verschiedene Körper verschieden, indem bei einigen etwas mehr oder weniger Alkohol keinen Unterschied bewirkt, sodaß der Wert für x durch Verwendung alkoholischer Phenolphthaleinlösung ganz gleichmäßig erniedrigt wird, während andere bei Verwendung einiger Tropfen Alkohol ganz wesentlich niedrigere Werte gaben.

Die auffallende Reaktion, daß Alkohol in großen Verdünnungen nach Einleiten von Kohlensäure bei Gegenwart von Kalkhydrat und nachherigem Aufkochen Calciumcarbonat liefert, beruht zweifelsohne auf der Bildung von Verbindungen, bei denen die Kohlensäure organisch gebunden ist. Denn wenn man nach wiederholtem Einleiten von Kohlensäure bei Gegenwart von Kalkmilch vor dem Absaugen nicht mit genügender Menge Kalkmilch geschüttelt hat, so wird das Filtrat, das vor dem Kochen stark alkalisch reagiert, beim Kochen sauer und es entwickelt viel Kohlensäure. Diese Erscheinung entspricht völlig dem Verhalten von z. B. äthylkohlensaurem Salze:



¹⁾ M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 506.

Bei genügend vorhandener Menge überschüssigen Kalkhydrates hingegen wird alle abgespaltene Kohlensäure gebunden:



Wäre etwa Calciumcarbonat durch den Alkohol colloid geworden, so fände dieses Verhalten der Filtrate keine Erklärung, man müßte denn die Existenz colloiden Calciumbicarbonates, das in gesättigter Kalkhydratlösung beständig wäre, annehmen.

Ferner haben Versuche, mit welchen Herr Howwjanz im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, für den Methylalkohol ergeben, daß schon bei Gegenwart von 0,05 g Methylalkohol in 100 ccm wässriger Lösung fast quantitativ $\frac{1}{2}$ Molekül Kohlensäure von 1 Molekül Methylalkohol aufgenommen und beim nachherigen Kochen abgespalten wird. Bemerkenswerterweise hört dieser Parallelismus zwischen gebundener Menge Kohlensäure und vorhandener Menge Methylalkohol, der von der Konzentration 0,05% Methylalkohol mit zunehmender Konzentration fortbesteht, bei der Konzentration 0,3% Methylalkohol auf, sodaß bei allmählich weiteren Konzentrationen weniger als $\frac{1}{2}$ Molekül CO_2 auf 1 Molekül Methylalkohol erhalten werden. Es hat den Anschein, als ob hier die allgemeinen Gesetze verdünnter Lösungen in Betracht kämen. Die Fortführung der Versuche klärt diese Reaktion hoffentlich auf.

Ebenso wie einwertige Alkohole verhalten sich auch mehrwertige, bis zu einem gewissen Grade auch verschiedene Zucker und Oxysäuren, z. B. Milchsäure. Die Milchsäure nimmt bei Gegenwart von Kalkhydrat relativ viel Kohlensäure auf. So wurde bei Versuchen, welche der eine (S.) von uns mit umkrystallisierten, krystallwasserfrei getrocknetem Calciumsalze der Gärungsmilchsäure, das nach der Ca-Bestimmung rein war, unter gleichen Bedingungen, bei denen der Quotient bei Amino-körpern bestimmt wird, gegen 30% der für 1 Molekül Kohlensäure berechneten Menge CaCO_3 erhalten. Bei dieser vorläufigen Mitteilung der Hydroxylkohlensäurereaktion sei bereits darauf hingewiesen, daß dieser Reaktion von hydroxylhaltigen Körpern, die so verbreitet im pflanzlichen und tierischen Or-

ganismus sind, eine biologische Bedeutung zukommen dürfte, die ähnlich der der Carbaminoreaktion ist.¹⁾

II. Ergebnisse der Methode.

Die geprüften Aminosäuren waren teils von der Firma Kahlbaum bezogen und wurden fast durchgängig dreimal umkrystallisiert, teils waren sie selbst dargestellt. In allen Fällen wurde ihre Reinheit durch N-Bestimmung resp. Schmelzpunkt- und Löslichkeitsbestimmungen kontrolliert. Das verwendete Phenylglykokoll besaß zwar den Fp. 118—119° anstatt 126 bis 127°, war aber nach der N-Bestimmung rein.

Arginin, Lysin und Histidin waren aus Rinderblutkörperchenbrei durch Zersetzung mit Salzsäure dargestellt, Arginin als Argininnitrat isoliert und kontrolliert, Lysin als Dichlorid, Histidin als Base. Vor der Bestimmung des Quotienten wurde das Argininnitrat über das Phosphorwolframat in die Base übergeführt.

Folgende Tabellen I und II enthalten die Resultate.

Diese Resultate zeigen, daß die Aminogruppe der aliphatischen Aminosäuren quantitativ in die Carbaminogruppe übergeführt wird; das gleiche gilt für die methylierte Aminogruppe des Sarkosins. Im Histidin reagiert nur die N-Gruppe der Seitenkette, die N-Atome des Imidazolringes nicht; ebenso verhalten sich die Phenylaminoessigsäure und das Phenylalanin wie reine aliphatische Aminosäuren. Hingegen reagieren aromatische Aminosäuren, d. h. solche, welche den Stickstoff mit Kernkohlenstoff verbunden haben, wie die Aminobenzoesäuren und das Phenylglykokoll, nur unvollkommen. Bei diesen Verbindungen wird sich unter anderen Versuchsbedingungen der Reaktionsverlauf studieren lassen und man wird so zu weiter differenzierten Resultaten gelangen.

Man sieht also, daß man mit Hilfe der einfachen Bestimmung der Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ leicht feststellen kann, ob eine, einen aromatischen Kern enthaltende Aminosäure den Kern

¹⁾ M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 95.

Tabelle I.
Aliphatische Aminosäuren.

	Ver- wen- dete Menge in g	Gefunden CaCO ₃ dmg	Gefunden n ₁₀ -S. ccm	x der ein- zelnen Ver- suche	x Mittel
Glykokoll	0,3	3220	32,15	1,00	1,01
	0,3	3550	36,63	1,03	
Sarkosin	0,25	2907	28,7	0,99	1,00
	0,14	1660	16,7	1,01	
Betain	0,1	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	
Phenylaminoessigsäure	0,2	1203	11,7	0,98	1,00
	0,2	1096	11,0	1,00	
	0,15	815	8,4	1,03	
i-Alanin	0,25	1643	16,1	0,98	0,985
	0,25	2640	26,0	0,99	
i-Phenylalanin (Phenyl- α -Aminopropionsäure)	0,20	1015	9,7	0,96	0,985
	0,20	995	10,1	1,01	
i-Aminovaleriansäure	0,20	1970	19,3	0,98	0,99
	0,20	2505	24,95	1,00	
Leucin (i-Aminoisobutylelessigsäure)	0,25	1460	13,8	0,94	0,955
	0,25	2630	25,5	0,97	
Histidin	0,1	1335	38,7	2,90	2,91
	0,15	1870	54,5	2,92	
l-Asparaginsäure	0,2	1440	13,2	0,92	0,955
	0,2	1060	10,5	0,99	
l-Asparagin	0,2	1200	23,15	1,93	1,955
	0,2	1233	24,15	1,98	
d-Glutaminsäure	0,2	1978	19,35	0,99	0,995
	0,2	2185	21,75	1,00	
d-Lysin	0,2	1315	13,05	0,99	1,00
	0,2	1260	12,8	1,0	

Tabelle II.
Aromatische Aminosäuren,
Guanidin und Guanidinderivate, Harnstoff und Biuret.

	Verwen- dete Menge in g	Gefunden CaCO ₃ dmg	Gefunden n/10-S. ccm	x der ein- zelnen Versuche	x Mittel
o-Aminobenzoesäure	0,25	358	9,8	2,74	—
	0,16	307	14,4	4,70	
	0,75	1032	62,75	6,09	
	0,75	520	46,1	8,86	
m-Aminobenzoesäure	0,24	1048	15,45	1,48	—
	0,15	502	13,7	2,73	
	1,00	2032	46,3	2,28	
	1,25	1160	73,8	6,36	
p-Aminobenzoesäure	0,2	372	12,9	3,47	—
	1,25	1820	65,25	3,59	
	0,75	506	48,7	9,62	
Phenylglykokoll (Anilidoessigsäure)	0,3	424	20,7	4,88	
	0,4	130	9,95	7,65	
Hippursäure	0,4	0	—	∞	∞
	0,5	0	—	∞	
Guanidincarboxylat Guanidinchlorid	0,2	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	
Arginin	0,2	2140	84	3,93	3,965
	0,25	1995	79,7	4,00	
Kreatin	0,2	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	
Kreatinin	0,2	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	
Harnstoff	0,2	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	
Biuret	0,2	0	—	∞	∞
	0,2	0	—	∞	

am Stickstoff oder am Kohlenstoff gebunden enthält, also zwischen Phenylglykokoll $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ und Phenylaminoessigsäure $C_6H_5CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ scharf unterscheiden kann.

Die Hippursäure reagiert nicht, während die Gruppe $NH \cdot CO \cdot C$ bei den untersuchten Peptiden (siehe folgende Mitteilung) bis zu einem gewissen Grade reagiert.

Guanidin und seine Derivate Kreatin und Kreatinin geben auffallenderweise die Carbaminoreaktion gar nicht, ebenso reagiert Arginin nur mit der Aminogruppe der Seitenkette. Nicht reagiert ferner die Säureamidogruppe in Asparagin, Harnstoff und Biuret.

Im Anschluß an die mitgeteilten Versuche wurde der Quotient bei Ammoniak und mehreren aromatischen Aminen bestimmt. Wie bereits oben angegeben (S. 425), mußte hier wegen der Flüchtigkeit der stickstoffhaltigen Substanz die Methode insofern abgeändert werden, als nicht in dem ganzen Filtrate vom Kalkmilchniederschlage sowohl Calciumcarbonat als Stickstoff bestimmt wurde, sondern, daß das Filtrat in 2 gleiche Teile geteilt wurde, von denen der eine zur Bestimmung des Calciumcarbonates, der andere zur N-Bestimmung verwendet wurde. Deshalb mußten entsprechend größere Mengen Substanz verwendet werden. Hier konnte natürlich die eine Hälfte des Filtrates direkt mit Natronlauge destilliert werden.

Diese Bestimmungen zeigen, daß primäre und sekundäre Amine quantitativ reagieren, tertiäre und quaternäre, wie zu erwarten, überhaupt nicht. Entsprechend war (S. 431) beim Betain keine Carbaminoreaktion erhalten worden.

Versuche der Anwendung der Carbaminoreaktion auf die Glykoalbumose.

Auf Veranlassung des einen von uns werden mit verschiedenen Albumosen Versuche angestellt, sie mit Hilfe der Baryumsalze¹⁾ der Carbaminoalbumosen weiter zu trennen oder zu reinigen. Als eine der wichtigsten Aufgaben erschien die Bearbeitung der Glykoalbumose. War doch von den Ergebnissen

¹⁾ M. Siegfried, Berl. Ber., Bd. XXXIX, S. 387.

Tabelle III.

	Gefunden CaCO ₃ dmg	Gefunden n/10-S. ccm	x der ein- zelnen Versuche	x Mittel
Ammoniak	1965	19,5	0,99	1,00
	2125	21,75	1,02	
Monomethylamin	1322	13,15	0,99	1,00
	1545	16,0	1,02	
Dimethylamin	2035	20,9	1,02	1,00
	1970	19,55	0,99	
Trimethylamin	0	—	x	x
Tetramethylammoniumchlorid	0	—	x	x
Monoäthylamin	1495	15,0	1,00	1,01
	1745	17,9	1,02	
Diäthylamin	1123	11,1	0,99	0,995
	1020	10,25	1,00	
Triäthylamin	0	—	x	x
Butylamin	2563	25,7	1,00	1,015
	1702	17,55	1,03	
Diisobutylamin	487	4,7	0,97	1,00
	1033	10,4	1,00	
	1434	14,6	1,02	

der Pickschen¹⁾ Albumosearbeiten zweifelsohne das das interessanteste, daß er eine Glykoalbumose oder Glykoalbumosefraktion isolierte, welche sich gegenüber den Fällungsreaktionen wie eine Deuteroalbumose verhält und die doch, wie es scheint,

¹⁾ E. P. Pick, Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 246, Bd. XXVIII S. 219. Hoffmeisters Beitr., Bd. II, S. 481.

gleichzeitig mit den primären Albumosen bei der Pepsinverdauung entsteht. Bei der Schwierigkeit der Darstellung der Glykoalbumose ist es verständlich, daß Pick nur sehr wenig reine Albumose erhielt und die Frage nach der Einheitlichkeit der Glykoalbumose nicht bearbeiten konnte.

Die Glykoalbumose enthält nur gegen 14% N. Es war zu erwarten, daß sie, wenn sie ein Gemenge war, bei der fraktionierten Carbaminofällung in stickstoffreichere und stickstoffärmere Fraktionen gespalten werden konnte.

Wir haben durch Verarbeitung mehrerer Kilo Wittepepton und sehr häufiges Umfällen schließlich 6 g Glykoalbumose von dem Verhalten der Pickschen Albumose und einem N-Gehalt von 14,03% erhalten. Sie war aschefrei.

Versuch I. In die Lösung von 1 g der Albumose in 30 ccm Barytwasser wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser Kohlensäure, bis Lackmuspapier kaum mehr gebläut wurde, eingeleitet. Hierzu wurden 15 ccm eisgekühltes, bei dieser Temperatur gesättigtes, Barytwasser gegeben, abgesaugt und mit 30 ccm der eisgekühlten Mischung von 1 Teil bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Barytwassers und 3 Teilen Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung auf dem Wasserbade behandelt, das baryumfreie Filtrat eingedampft. Es blieben nur Spuren eines Rückstands zurück. Das Filtrat wurde ebenfalls mit Ammoniumcarbonat vom Baryum befreit und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,8955 g Rückstand. Die hieraus durch Alkohol gefällte Albumose besaß den ursprünglichen N-Gehalt:

0,1345 g im Wassersiedeapparate bis zum konstanten Gewicht getrockneter Substanz erfordern 13,5 ccm n_{10} -S. = 14,05% N.

Versuch II glich dem ersten. Aus dem Filtrate wurden 0,8500 g Rückstand erhalten. Die mit Alkohol gefällte und wie oben getrocknete Albumose besaß denselben N-Gehalt wie in Versuch I.

0,1162 g erfordern 11,7 ccm n_{10} -S. = 14,10% N.

Versuch III wurde wie die vorigen Versuche mit 1 g Albumose ausgeführt, jedoch wurden zur Lösung 60 ccm Baryt-

wasser genommen und in diesem noch 1,5 g fein gepulverten Barythydrates suspendiert.

Aus dem Niederschlag wurden 0,0750 g Rückstand erhalten, aus dem Filtrate 0,8050 g.

Die hieraus gefällte Albumose gab:

0,1085 g erfordern 10,9 ccm $n/10$ -S. = 14,06% N.

Der aus dem Barytniederschlag gewonnene Rückstand wurde nach dem Trocknen im Luftbade bei 100° direkt kjeldahlisiert und gab:

0,0750 g erfordern 7,4 ccm $n/10$ -S. = 13,81% N.

Die Versuche ergaben, daß in dem Filtrate der Carbamino-Baryumfällung eine Albumose von dem gleichen N-Gehalte wie das Ausgangsmaterial vorhanden war und das überraschende Ergebnis, daß in dem Niederschlage nur Spuren, bzw. in dem baryumcarbonatreichen Niederschlage des III. Versuches nur sehr geringe Mengen Albumose geblieben waren.

Entweder also bildet die Glykoalbumose oder Glykoalbumosefraktion kein schwerlösliches Baryumsalz der Carbamino-Verbindung oder sie reagiert überhaupt nicht bei der Carbamino-reaktion.

Die Versuche der Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ zeigten, daß das letztere der Fall ist, wodurch die Glykoalbumose sich von den anderen bisher untersuchten Albumosen und Peptonen unterscheidet.

In drei Versuchen wurden nämlich nach Kochen des Filtrates vom Kalkniederschlag überhaupt keine Ausscheidungen von Calciumcarbonat beobachtet. Entweder ist das Molekül der Glykoalbumose, oder es sind die Moleküle der Glykoalbumosefraktion so groß, daß sich x dem ∞ sehr nähert. Oder es gibt überhaupt keine reagierende N-Gruppe.

Uns scheint, daß auch diese neuen Befunde eine weitere Bearbeitung der Glykoalbumose wünschenswert machen.