

Elementaranalyse der Eihäute von *Scyllium stellare*, *Pristiurus melanostomis* und *Scyllium canicula* und Verteilung des Stickstoffes in denselben.

Von
Hans Buchtala.

(Der Redaktion zugegangen am 10. April 1908.)

Da die Eihäute der Selachier, wie es scheint, nur einmal Gegenstand chemischer Untersuchung waren (Krukenberg), so habe ich auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. K. B. Hofmann, die Elementaranalyse der oben genannten drei Arten vorgenommen und zugleich die Stickstoffverteilung in denselben bestimmt.

Das Material wurde einige Tage in 0,1%iger Salzsäure quellen gelassen, hierauf von dem anhaftenden Schleim sowie anderen Verunreinigungen mechanisch gereinigt. Dann wurde die Substanz in Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich mit Alkohol und Äther längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die Verbrennungen wurden in Pregls automatisch arbeitendem Ofen vorgenommen, der Stickstoff nach Dumas in etwas modifizierter Weise bestimmt und die Schwefelbestimmung wie in meiner früheren Arbeit¹⁾ mit Salpeter und Natriumhydroxyd vorgenommen.

Elementaranalyse.

I. *Scyllium stellare*.

Substanz bei 120° im Vakuum getrocknet.

0,1860 g	Substanz	gaben	0,3677 g CO ₂	= C	53,92%
			0,1219 g H ₂ O	= H	7,33%
0,4124	»	»	54,8 ccm N	= N	15,08%
				bei 729 mm und t = 15,5° C.	
0,3300	»	»	0,0345 g BaSO ₄	= S	1,44%
				Asche =	0,10%

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 475.

II. *Pristiurus melanostomis*.

0.3244 g Substanz gaben	0.6120 g CO ₂	= C 51,45%
	0,1916 g H ₂ O	= H 6,61%
0.3358 „ „ „	44,1 cem N	= N 14,33%
	bei 727 mm und t = 19,5° C.	
0.3386 „ „ „	0,0375 g BaSO ₄	= S 1,52%
	Asche	= 0,64%

III. *Scyllium canicula*.

0.2110 g Substanz gaben	0.4150 g CO ₂	= C 53,64%
	0,1224 g H ₂ O	= H 6,49%
0.2005 „ „ „	25,4 cem N	= N 14,23%
	bei 733 mm und t = 20° C.	
0.2790 „ „ „	0,0270 g BaSO ₄	= S 1,33%
	Asche	= 0,65%

Zum Vergleiche seien hier auch noch die Analysen von *Scyllium catulus*,¹⁾ von der Schalenhaut des Hühnereies²⁾ und *Coluber natrix*³⁾ beigebracht.

Übersichtstabelle.

	<i>Scyllium stellare</i>	<i>Pristiurus melanost.</i>	<i>Scyllium canicula</i>	<i>Scyllium catulus</i>	Schalenhaut des Hühnereies	<i>Coluber natrix</i> (Hilger)
C	53,92	51,45	53,64	51,50	49,78	54,68
H	7,33	6,61	6,49	6,51	6,64	7,24
N	15,08	14,33	14,23	15,34	16,43	16,37
S	1,44	1,52	1,33	0,88	4,25	angeblich S-frei

Um über die Art der Bindung des Schwefels in den drei untersuchten Objekten einen Aufschluß zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, ob nicht vielleicht ein Teil desselben im

¹⁾ Krukenberg, Vergleichend-physiol. Vorträge (Bd. I, S. 226) und Mitteilungen aus der zoologischen Station zu Neapel (Bd. VI, S. 293 ff.). *Scyllium catulus* Cuv. = *Scyllium stellare* Günth.

²⁾ Vgl. V. Lindwall, Beitrag zur Kenntnis des Keratins, Upsala Läkaref. förh., 16.

³⁾ Berliner Berichte, Bd. VI, S. 165.

Verteilung des Stickstoffes.

Hierbei wurde die Methode von Hausmann¹⁾ unter Berücksichtigung der Erfahrungen Gumbels²⁾ angewendet. Es wurden je 4 g der lufttrockenen Substanz mit 80 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler sechs Stunden lang gekocht. Nach Entfernung der Salzsäure wurde das Ammoniak durch Magnesiumoxyd in Freiheit gesetzt (a). Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt filtriert. Das Filter mit dem Niederschlag diente zur Bestimmung des Melanin-Stickstoffes (b). Von dem mit Wasser auf 500 ccm ergänzten Filtrate dienten zweimal je 25 ccm zur Bestimmung des Stickstoffes der Mono- und Diaminosäuren (c). Zum Zwecke der Bestimmung des Stickstoffes in den getrennten Mono- und Diaminosäuren wurden zweimal je 100 ccm des Filtrates mit 4 ccm 50%iger Phosphorwolframsäure gefällt. Die Filtrate von den Phosphorwolframsäureniederschlägen wurden für die Bestimmung des Stickstoffes in den Monoaminosäuren (d), die Niederschläge selbst für die Stickstoffbestimmung in den Diaminosäuren (e) verwendet.

I. Scyllium stellare.

Die lufttrockene Substanz hatte einen Aschegehalt von 0,1% und verlor beim Trocknen auf 120° C. 13,98% Wasser. Ihre Stickstoffmenge betrug 13,75%.

0,5642 g	verbrauchten nach Kjeldahl	27,55 ccm $\frac{n}{5}$ -HCl	= 13,67% N
0,5335	"	"	"
		26,35	= 13,83% "

Für die Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (a) wurden 10,05 ccm $\frac{n}{5}$ -HCl verbraucht, entsprechend 0,7% der Probe oder	Gesamtstickstoff	5,09%
Zur Auswertung des Melaninstickst. (b) zeigten sich 1,1 ccm $\frac{n}{5}$ -HCl erforderlich, entsprechend 0,078% der Probe oder . . .		0,56%
Es brauchten 25 ccm des auf 500 ccm ergänzten Filtrates (c) bei zwei Bestimmungen		

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVII, S. 95, und Bd. XXIX, S. 136.

²⁾ Hofmeisters Beiträge, Bd. V, S. 297.

je 9,3 ccm n_{15} -HCl, was 13,02% N des Präparates oder 94,69% des Gesamtstickstoffes entspricht.

Die Filtrate mit den Monoaminosäuren (d) verbrauchten 31,3 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 10,96% der Probe oder	Gesamtstickstoff 79,66%
Die Niederschläge mit den Diaminosäuren (e) verbrauchten 6,2 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 2,17% der Probe oder	15,78%
Die Summe der Prozente des in den einzelnen Bestimmungen gefundenen Stickstoffes beträgt sonach	<hr/> 101,09%

II. Pristiurus melanostomis.

Die lufttrockene Substanz hatte einen Aschegehalt von 0,79% und zeigte beim Trocknen auf 120° C. einen Wassergehalt von 12,97%.

Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffes verbrauchten 0,3417 g Substanz 17,80 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 14,59% N des Präparates.

Bei (a) wurden verbraucht 10,70 ccm HCl, entsprechend 0,75% N des Präparates oder	Gesamtstickstoff 5,13%
---	---------------------------

Bei (b) 0,3 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 0,021% des Präparates oder	0,14%
--	-------

Bei (c) I. 9,9 ccm n_{15} -HCl

II. 9,7 „ „

entsprechend 13,72% des Präparates oder 94,04% des Gesamtstickstoffes.

Das Filtrat (d) 27,8 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 9,70% des Präparates oder	66,45%
--	--------

Der Niederschlag (e) 12,0 ccm n_{15} -HCl, entsprechend 4,20% des Präparates oder	28,78%
---	--------

100,50%

Die noch übrig bleibenden 25 g der Eihäute wurden zur quantitativen Darstellung von Tyrosin benützt. Die Substanz wurde mit 250 ccm 25%iger Schwefelsäure 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, die Schwefelsäure hierauf mit Baryt

gefällt und nach gründlichem Waschen und Auskochen des Niederschlages das Filtrat samt den vereinigten Waschwässern auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation des Tyrosins eingengt: die beiden ersten Krystallisationen, die alles Tyrosin enthielten, wurden mit Eisessig ausgekocht, hierauf in Salzsäure gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Schließlich wurde das Tyrosin aus der reinen Lösung mit Natriumacetat ausgefällt. Nach zwei Tagen wurde von dem Niederschlage abgesaugt. Die Ausbeute an Tyrosin betrug 1,5 g, entsprechend 6,0% der untersuchten Probe.

III. Scyllium canicula.

Die lufttrockene Substanz hatte einen Aschegehalt von 1,38% und einen Wassergehalt von 12,31%.

Bei der Gesamtstickstoffbestimmung verbrauchten 0,5430 g Substanz 27,8 ccm $n/5$ -HCl, entsprechend 14,34% N der Probe.

Bei (a) wurden verbraucht 9,2 ccm $n/5$ -HCl,	Gesamtstickstoff
entsprechend 0,644% N der Substanz oder .	4,49%

Bei (b) 0,5 ccm $n/5$ -HCl, entsprechend	
0,035% N der Substanz oder	0,24%

Bei (c) I. und II. 9,8 ccm $n/5$ -HCl, entsprechend 13,72% N der Substanz oder 95,68% des Gesamtstickstoffs.

Die Filtrate (d) verbrauchten 26,3 ccm	
$n/5$ -HCl, entsprechend 9,21% N der Subst. oder	64,19%

Die Niederschläge (e) verbraucht 12,6 ccm	
$n/5$ -HCl, entsprechend 4,41% N der Subst. oder	30,75%

Gesamtstickstoff . . .	<hr/> 99,67%
------------------------	--------------

Auf den Gesamtstickstoff berechnet, gaben *Pristiurus mel.* und *Scyllium can.* Zahlenwerte gleicher Ordnung; etwas stärker weicht *Scyllium stellare* ab durch seinen größeren Gehalt an Melanin- und Monoaminostickstoff und einen kleineren an Diaminostickstoff. Die Stickstoffverteilung bei der *Membrana testacea* des Huhnes stimmt mit der bei *Pristiurus* und *Scyllium can.* gut überein, die Menge des Diaminostickstoffs nähert sich mehr jener bei *Scyllium stellare*.

Zusammenstellung der Resultate.

	Ammonik-N	Melanin-N	Monoamino-N	Diamino-N
Scyllium stellare	0,7 (5,09)	0,08 (0,56)	10,96 (79,66)	2,17 (15,78)
Pristiurus mel.	0,75 (5,13)	0,02 (0,14)	9,70 (66,45)	4,20 (28,78)
Scyllium canic.	0,64 (4,49)	0,04 (0,24)	9,21 (64,19)	4,41 (30,75)
Membrana test. des Huhnes (N = 13,6 ^o , „)	0,89 (6,6)	0,03 (0,21)	9,81 (72,7)	2,77 (20,5)

Die nicht eingeklammerten Zahlen geben die Prozente des Stickstoffs, bezogen auf die Substanz, an; die in Klammern stehenden bedeuten Prozente des Gesamtstickstoffs.