138 Elsner, üb. Eiweiss — Quecksilberoxyd.

(unbezweifelt natürlich nur für die Verbindung des Eiweissstoffes, da ich die Verbindung des Faserstoffes nicht untersucht habe, obgleich bei der Aehnlichkeit beider Körper sich wohl auf ein ähnliches Verhalten schliessen lässt), — so dass jetzt das Schwankende in der Ansicht über die Zusammensetzung der oft erwähnten Niederschläge von Eiweiss und Käsestoff mit Sublimat als völlig beseitigt und festgestellt anzusehen ist.

Bei der besonderen Untersuchung des Niederschlages, den Quecksilbersublimat in Milch erzeugt, ergaben sich noch nachstehende Thatfachen.

Wird der Niederschlag mit destillirtem Wasser *ausgekocht*, so geht er weit rascher in die Verbindung von Quecksilberoxyd mit Käsestoff über, als dieses bei dem blos bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Aussüssen der Fall ist. — Er hat durch dieses Verfahren nur ein körnigeres und mehr gelbliches Ansehen gewonnen, gerade so, als wenn der Niederschlag im Wasserbade ausgetrocknet worden ist.

Enthält auch wirklich der Niederschlag im Anfange noch Sublimat, so wird im Verlaufe des Aussüssens dieser doch gänzlich entfernt und es bleibt nur zurück eine chemische Verbindung von Eiweiss oder Käsestoff mit Quecksilberoxyd.

XXII.

Betrachtungen über den chemischen Hergang bei der Zersetzung des Sublimats durch Eiweiss.

Von

Dr. L. E L S N E R.

Obgleich über die chemische Zusammensetzung des Niederschlages, den Sublimat in Eiweisslösungen hervorbringt, von mehreren Chemikern die verschiedensten Ansichten aufgestellt worden sind, wie ich in vorstehender Abhandlung ausführlich gezeigt habe, bis dessen Zusammensetzung endlich unbestreitbar und sicher festgestellt worden ist, so war immer noch eine naturgemässe Ansicht darüber aufzustellen, wie diese merkwürdige Zersetzung wohl vor sich gehen mag, da, wie wir wissen, selbst concentrirte Schwefelsäure den Sublimat nicht zersetzt. Ich erlaube mir, über diesen Gegenstand nachstehend meine An-

sicht mitzutheilen, die nichts weiter sein soll als eine den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen nicht widerstehende Hypothese. Zuvor mögen noch folgende kurze Bemerkungen ihren Platz finden.

Es wurde das Weisse von einem Ei mit destillirtem Wasser verdünnt und dessen geringe alkalische Reaction durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt, hierauf wurde vorsichtig durch eine nach und nach zugesetzte Sublimatlösung gefällt; — der anfangs entstehende Niederschlag löste sich bei einigem Schütteln der Flüssigkeit leicht auf und es gehörte ein grosser Ueberschuss von Sublimat hierzu, ehe der weisse Präcipitat beständig blieb, und ungeachtet dieses grossen Ueberschusses von Sublimat war dennoch Eiweiss in der über dem Präcipitate stehenden Flüssigkeit, wenn auch nur in geringer Menge; denn als ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen verdampft und der trockene Rückstand stark erhitzt wurde, färbte sich der Boden der Schale schwarz von verkohlt werdendem Eiweiss; — es scheinen demnach zwei Verbindungen des Eiweisses mit Quecksilber zu existiren, eine im Ueberschusse von Sublimatauflösung lösliche und eine zweite darin unlösliche. — Der käseartige Präcipitat wurde durch Filtriren von der über ihm stehenden Flüssigkeit getrennt, er hatte eine rein weisse Farbe und wurde durch einige Tropfen einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium orangeroth gefärbt, wodurch angezeigt wurde, dass er noch Sublimat in ziemlich grosser Menge adhärirend enthielt, der durch das Jodnatrium in Quecksilberjodid zersetzt worden war. Der etwa 12 Stunden lang mit Hülfe der Berzelius'schen Waschflasche mit destillirtem Wasser ausgesüsste Präcipitat ward wieder mit Jodnatriumlösung betröpfelt und auch jetzt noch zeigte sich deutlich die Bildung von Jodid durch noch frei dem Präparate anhängenden Sublimat, denn als der völlig ausgesüsste Niederschlag auf dieselbe Weise mit Jodnatrium geprüft wurde, zeigte sich durchaus keine Farbenänderung. Folglich gehört die Zersetzung des Jodnatriums nur dem noch nicht durch völliges Aussüssen entfernten Quecksilberchlorid an und nicht etwa einer Zersetzung der chemischen Verbindung des Quecksilberchlorides mit Albumen durch das Jodid des Natriums. Durch diesen einfachen Versuch ist es sogleich klar, dass das durch 12stündiges Aussüssen des Präcipitats nach

140 Elsner, üb. Eiweiss — Quecksilberoxyd.

Lassaigne's Angabe bereitete Präparat noch unzersetzen Sublimat enthalten haben müsse. — Diesen unbezweifelt noch sublimathaltigen Niederschlag schüttelte ich mit sehr concentrirten Lösungen von Chlor-, Jod- und Bromnatrium, allein ich fand nicht, wie Lassaigne angegeben, dass sich in diesen der Niederschlag schon durch blosses Schütteln auflöse, im Gegentheile setzte sich nach kurzer Zeit das Präparat unverändert ab. Der *völlig* ausgesüsste Niederschlag verhielt sich übrigens ganz gleich gegen die oben angegebenen Auflösungen; auch in seinem äusseren Ansehen hatte er ganz dieselbe Beschaffenheit wie der noch sublimathaltige; es scheint demnach, sobald nur durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels der Niederschlag Beständigkeit erhalten hat, durch das fortdauernde Aussüssen nur der dem Präparate noch adhärende Sublimat entfernt zu werden. — Hier muss ich jedoch bemerken, dass selbst nach durch 8 Tage fortdauerndes Auswaschen des Präparats noch durch salpetersaures Silberoxyd in den Waschwässern eine schwache, wolkige, weisse Trübung entstand, die nach einigen Tagen eine rothbräunliche Farbe annahm, nicht aber die violette Farbe des Chlorsilbers zeigte. Diese Farbenveränderung liess mich vermuthen, dass die Trübung nicht von Salzsäure herrührte, sondern davon, dass der völlig ausgesüsste Präcipitat in geringer Menge in Wasser löslich sei und durch salpetersaures Silber so zersetzt werde, dass sich salpetersaures Silberoxyd und eine Verbindung von Silberoxyd mit dem Eiweiss bilde. Dass diese Ansicht die richtige war, geht aus Folgendem hervor. In den Waschwässern wurde nächst der Reaction durch Silbersalpeter auch noch durch Hydrothionammoniak durch eine sehr schwache Bräunung die Gegenwart von Quecksilber dargethan, welche jedoch bei weitem deutlicher hervortrat, als einige Stunden hindurch ein blanker Kupferstreif mit der durchfiltrirten Flüssigkeit in Berührung gelassen wurde, wobei sich der Streif mit einem zarten grauen Hauche von Quecksilber überzog. Es war demnach auch noch Quecksilber in den letzten Waschwässern. — Als eine mehrere Lothe betragende Portion der Waschwässer in einer sehr dünnen und sehr weissen Porcellanschale bis zur Trockniss abgedampft und der Rückstand stark erhitzt wurde, färbte sich der Boden der Schale braun und es entwickelte sich der Geruch

von verkohlender organischer Substanz, auch zeigten sich deutlich bei Behandlung des Rückstandes mit reiner Salzsäure glänzende Kügelchen von reducirtem Quecksilber. — Ein zweiter Versuch wurde auf folgende Weise angestellt. Es wurde etwas des Präparats, welches durch Jodnatrium keinen Gehalt von adhärirendem Sublimat mehr zeigte, in dessen Waschwässern aber dennoch die Gegenwart von Quecksilber durch die Reagentien dargethan wurde und in denen eben so durch Silbersalpeter die wolkige weisse Trübung entstand, durch Erhitzen mit reiner concentrirter Schwefelsäure so zersetzt, dass die organische Substanz gänzlich verkohlt wurde; die mit destillirtem Wasser verdünnte filtrirte und mit Silbersolution geprüfte Flüssigkeit zeigte nun keine Spur von Trübung, die doch hätte entstehen müssen, hätte der Niederschlag noch Sublimat enthalten, da wir wissen, dass durch Erhitzen des Quecksilberchlorids mit Schwefelsäure ersteres nicht zersetzt wird; — der Niederschlag, der dennoch durch Silbersolution in den Waschwässern entstand, rührte demnach von einer Zersetzung der in geringer Menge im Wasser löslichen Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumen her. Es geht ferner noch aus dieser Beobachtung hervor, dass salpetersaures Silberoxyd auf das Vorhandensein von organischen Substanzen ein besseres Reagens sei als Sublimat und daher ersteres besser ist bei Untersuchung von destillirtem Wasser, welches man hingestellt hat, um darin das Vorhandensein von Miasmen in der Luft nachzuweisen. Um sich zu überzeugen, ob aller Sublimat durch Aussüssen entfernt worden ist, reicht demnach nicht die gewöhnliche Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd hin, sondern es muss der oben angezeigte Gang der Untersuchung eingeschlagen werden.

Was nun den chemischen Hergang betrifft bei der Zersetzung des Sublimats durch Eiweiss, so dürfte er sehr wahrscheinlich folgender sein:

Das Eiweiss lässt sich als ein Albuminat von Natron betrachten; der Sauerstoff des Natrons tritt an das Quecksilber, der Sublimat erzeugt Oxyd, während das Chlor an das Natrium tritt und Chlornatrium bildet, welches in der Auflösung bleibt; das Quecksilberoxyd verbindet sich mit dem Eiweiss und bildet den Niederschlag, gleichsam ein Quecksilberoxyd-Albuminat, in welchem das Natron durch das Oxyd das Quecksilber

vertreten wird. Diese einfache Ansicht wird in gewisser Hinsicht durch die Untersuchungen von Geoghegan bestätigt, der fand, dass auch chlorfreie Quecksilberoxydsalze dieselbe Verbindung aus Albumen und Oxyd fällen, wobei die Sauerstoffsäure des Salzes an das Natron des Natron-Aluminats tritt, während das Oxyd sich mit dem Albumen zu der chemischen Verbindung vereinigt. Ja selbst Quecksilberoxydul giebt mit Eiweiss eine ähnliche chemische Verbindung. — Aus allen diesen Erfahrungen scheint mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, dass das Eiweiss sich mit Salzbasen zu bestimmten chemischen Verbindungen vereinigt, in denen eine Basis durch eine andere vertreten werden kann.

Als ich schon diese Untersuchungen beendet hatte, wurde ich mit den Arbeiten Mulder's über Faserstoff und Eiweissstoff bekannt, aus welchen klar hervorgeht, dass es bestimmte chemische Verbindungen giebt zwischen Metalloxyden und Eiweissstoff sowohl als Faserstoff, deren Sättigungscapacität der Verfasser genau bestimmt hat und sich demnach berechtigt fühlt, eine bestimmte Reihe von Fibraten und Albuminaten aufzustellen, welche Ansicht mit der obigen von mir gegebenen recht gut übereinstimmt und ihr als ein gewisser Stützpunkt dienen dürfte. Uebrigens sind von Mulder nur, so viel mir bekannt ist, diejenigen Albuminate und Fibrate untersucht worden, welche durch Zersetzung mit Sauerstoffsäuren entstehen, *nicht aber* mit Chlorverbindungen, deren völlige Uebereinstimmung aber mit den ersteren durch meine Arbeiten, wie ich glaube, bestimmt nachgewiesen worden ist. Dürfen wir in der Milch ein ähnliches auflösliches Kalk-Caseat annehmen, wie es von Mulder für das Eiweiss und den Faserstoff geschieht, so giebt es auch hierbei unlösliche Caseate, wie aus meinen Versuchen über Zersetzung der Milch durch Sublimat hervorgeht, und die chemische Theorie würde auch hierbei dieselbe sein wie bei den Natron-Albuminaten.