(Aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.)

Ueber Verbindungen des Glykogen nebst Bemerkungen über die mechanische Absorption.

Von

Otto Nasse.

In Gemeinschaft mit meinen Assistenten DDr. Hammerbacher und Heffter habe ich während der letzten Jahre versucht, Verbindungen des Glykogen darzustellen und zu analysiren, in der Hoffnung, durch dieselben einen Beitrag zur Feststellung des Molekular-Gewichtes des Glykogen liefern zu können. Es musste sich auf diese Weise doch bestimmen lassen, und das schien mir schon ein Gewinn zu sein, wie gross zum Mindesten das Molekular-Gewicht des Glykogen sei, während allerdings die Möglichkeit nicht auszuschliessen war, dass das wirkliche Molekular-Gewicht ein Multiplum des gefundenen wäre. Wenn nun auch die Hoffnung zu constanten Verbindungen des Glykogen zu gelangen, leider nicht vollkommen in Erfüllung gegangen ist, so halte ich es doch für nicht ganz unzweckmässig, unsere Beobachtungen und Erfahrungen in Kürze mitzutheilen, da einerseits durch dieselben gezeigt wird, dass manche verbreitete und, weil in den Lehr- und Handbüchern stets enthalten, als richtig angesehene Angaben über Verbindungen des Glykogen und die hieraus gezogenen Schlüsse zu streichen sind, und andererseits späteren Forschern auf diesem Gebiete vielleicht manche mühevoll Arbeit erspart werden kann.

Zu den Versuchen ist meist Leber-Glykogen von Kaninchen verwendet worden. Ob und wie weit die Resultate durch die Verschiedenheit der Präparate, die übrigens vom Aschengehalt abgesehen nicht näher zu beschreiben ist, beeinflusst werden, wird später zu erörtern sein. Als die beste Methode der Darstellung des Glykogen hat sich mir immer noch die von Brücke bewährt.

Arbeitete ich nach den Vorschriften von Abeles¹⁾, so war das Product stets viel aschenreicher. Das ist auch Abeles selbst nicht entgangen. Das von Landwehr²⁾ empfohlene Verfahren, verschieden von den früheren Methoden, insofern eine Glykogen-Verbindung gebildet und nachträglich wieder zerlegt wird, habe ich nicht genügend beherrschen gelernt, um es zur Darstellung von Glykogen zu verwenden; vielleicht eignet sich dasselbe überhaupt mehr zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen sowie zum Nachweis von Spuren von Glykogen. Ganz entschieden muss ich aber bestreiten, dass Landwehr's Methode den ihr besonders zugeschriebenen Vorzug besitze, das Glykogen von Dextrin zu trennen. Nicht einmal das am fernsten stehende Achroodextrin wird von der Fällung ausgeschlossen: ich habe vollkommen reines Glykogen-Achroodextrin nach der Eisen-Methode ausgefällt und auch ohne Verlust wieder gewonnen. Nach meinen Erfahrungen bleibt die wichtige Aufgabe, Dextrin von Glykogen (und ebenso von löslichem Amylum) zu trennen noch in ihrem vollen Umfang zu lösen.

Analysirbar sind zunächst nur solche Verbindungen des Glykogen, welche sich unter gewissen Verhältnissen unlöslich abscheiden lassen. Diese Abscheidung ist weiter nur so zu bewerkstelligen, dass eine Lösung von Glykogen versetzt wird mit flüssigen, mit Wasser mischbaren Substanzen oder mit wässrigen Lösungen fester Substanzen. Tritt nun ein Niederschlag auf, so kann derselbe — um mit dem einfachsten Fall zu beginnen — aus reinem Glykogen bestehen, das in der neuen Flüssigkeit nicht mehr löslich ist. So wird ganz sicher Glykogen einfach aus seiner Lösung niedergeschlagen durch die fetten einatomigen Alkohole, soweit dieselben mit Wasser mischbar sind, nämlich durch Methyl-, Aethyl- und Propyl-Alkohol sowie durch Allylalkohol und ferner durch Aceton. Dasselbe gilt für die lösliche Stärke. Es kann dann aber weiter der Niederschlag eine Verbindung von Glykogen mit der fällenden Substanz sein. Man möchte nun vielleicht denken, eine rasche Entscheidung hierüber zu erhalten durch Untersuchung der von dem Niederschlage abgehobenen Flüssigkeit auf ihren Gehalt an fällender Substanz, natürlich unter

1) Med. Jahrb. d. K. K. Gesellsch. d. Aerzte. Wien 1877. S. 555.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie. VIII. S. 165. 1884.

Berücksichtigung der eingetretenen Verdünnung. Die Zusammensetzung der Verbindung würde so auch ermittelt sein. Hiermit ist indess noch nicht Alles entschieden, denn es könnte das Glykogen doch nur einfach ausgefällt, zugleich aber die fällende Substanz mitgerissen (absorbirt?) sein. Endlich bleibt noch die dritte Möglichkeit, dass sich zwar eine Verbindung des Glykogen gebildet habe, mit dieser aber auch von dem Fällungsmittel Theile niedergeschlagen seien. Ob dies bloss eine theoretisch construirte Möglichkeit ist, oder ob dieser Fall in Wirklichkeit eintritt, wodurch natürlich die Arbeit bedeutend erschwert werden würde, wird sich später zeigen.

Hier sei nur noch eines anderen die Arbeit erschwerenden Umstandes gedacht, nämlich dessen, dass der Niederschlag, er mag eine einfache Verbindung sein oder nicht, sich nicht isoliren lässt, und die Analyse gerade in den wichtigsten Fällen nur zu ermöglichen ist durch eine umständliche Differenzbestimmung des Niederschlages nebst einer gewissen Menge eingeschlossener Flüssigkeit einerseits und der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit andererseits.

Der nun folgenden kurzen Uebersicht der in einer Glykogenlösung hervorzurufenden Fällungen, wobei von den durch fette Alkohole u. s. w. bedingten abgesehen werden soll, ist vorauszuschicken, dass es, soweit bis jetzt bekannt, ausschliesslich Substanzen basischer oder saurer Natur sind, bei deren Zusatz Fällungen, welche auch die fällende Substanz enthalten, entstehen.

1. Fällungen durch basische Substanzen.

Während Kaliumhydrat, Natriumhydrat und Ammoniak nicht fällen, im Gegentheil die Lösung von Glykogen aufhellen, wird diese gefällt durch Bariumhydrat. Den hierauf bezüglichen Mittheilungen von Chittenden¹⁾ und Abeles²⁾ gingen voraus die Beobachtungen über die Fällbarkeit der Stärke durch Bariumhydrat von Payen und Persoz³⁾, sowie von Delffs⁴⁾. Der Niederschlag setzt sich gut ab, besser bei vollständiger als bei

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. 178. S. 266. 1875.

2) Med. Jahrb. d. K. K. Gesellsch. d. Aerzte. Wien 1877. S. 551.

3) Ann. d. chim. et d. phys. LVI. S. 337. 1834.

4) Poggendorff's Annal. d. Phys. 109. S. 648. 1860.

unvollständiger Ausfällung des Glykogen; er ist unlöslich in gesättigter Lösung von Bariumhydrat, löslich in Wasser und weiter auch in verdünnten Lösungen von Bariumhydrat. Hier lässt sich nicht genau eine Grenz-Concentration angeben, weil die Temperatur dabei eine grosse Rolle spielt. Es löst sich nämlich der Niederschlag beim Erwärmen der ganzen Masse, und das auch in concentrirter Lösung von Bariumhydrat, um beim Abkühlen wieder aufzutreten. Um in einer bestimmten Lösung von Glykogen das letztere vollkommen niederzuschlagen, bedarf es begreiflicherweise sehr viel weniger Bariumhydrat bei Anwendung von gesättigter als bei Anwendung von nicht gesättigter Lösung. Ebenso versteht sich nach dem Obigen, dass es eine nicht näher anzugebende Grenz-Concentration der Lösung gibt, durch welche ein Niederschlag überhaupt nicht mehr erzeugt werden kann. Die Ausfällung wird dann noch ermöglicht durch den Zusatz von Chlorbarium (nicht aber von Chlornatrium), vorausgesetzt, dass die absolute Menge von Bariumhydrat genügend ist. Mit dem von K ü l z ¹⁾ entdeckten Einfluss von Salzmolekülen ²⁾ auf die Fällbarkeit des Glykogen durch Alkohol kann diese Erscheinung nicht direct verglichen werden, weil die Fällung durch Alkohol nur in Unlöslichmachen des Glykogen besteht, Bariumhydrat dagegen eine Verbindung mit Glykogen bildet. Dagegen möchte ich hier aufmerksam machen auf eine andere offenbar nahe verwandte, so viel ich weiss noch nirgends mitgetheilte Thatsache, nämlich auf die Verstärkung der Jodreaction durch Zusatz von Chlornatrium und Chlorammonium, aber auch, was mir bemerkenswerth erscheint, durch Salze beliebiger anderer Säuren, wie z. B. durch Natriumacetat. Bei Nachweis von nur kleinen Mengen von Glykogen könnte eine mit Chlornatrium gesättigte Jod-Jodkaliumlösung gute Dienste leisten. Für Amylumlösungen ist hingegen ein starker Salzzusatz nicht angebracht, weil sich, wie bekannt, in stärkeren Salzlösungen das Jodamylum sehr rasch abscheidet. Auffallender Weise wird eine Glykogenlösung, die so

1) Berl. chem. Ber. XV. S. 1300. 1882.

2) In gleicher Weise wie Salzzusatz wirkt ein Tropfen Essigsäure. Für die Praxis würde sich erforderlichen Falles empfehlen eine kleine Menge essigsauren Alkali zu verwenden, weil sich dasselbe durch Auswaschen mit Alkohol leicht wieder entfernen lässt.

lange mit Jod-Jodkalium versetzt ist, bis die Bräunung nicht mehr zunimmt, auch noch viel dunkler durch Zufügen von gesättigter Chlornatriumlösung. Gibt man statt eines der erwähnten Salze eine starke Lösung von Jodkalium hinzu, so sieht man im Gegentheil die Färbung verschwinden. Endlich ist noch zu erwähnen, dass bei Zusatz verschiedener Salze zu nur schwach gefärbten Jod-Glykogenlösungen die Farbentöne verschieden sind. Ganz besonders fällt die blauviolette Farbe auf, die durch Natriumacetat bedingt wird und zwar bei Glykogenen der verschiedensten Abstammung. Auf Grund dieser Beobachtungen müssten, wenn, wie das bekanntlich wiederholt geschehen ist, Differenzen der Jod-Glykogene im Farbenton gefunden werden, auf die Reinheit der Präparate besonders geachtet werden, da vielleicht auch andere Stoffe, und das in kleiner Menge, die Färbung zu modificiren im Stande sind ¹⁾).

Das Jod-Glykogen verhält sich noch in einer anderen Beziehung der Bariumhydrat-Glykogen-Verbindung ähnlich: wie bei dem Erwärmen der letzteren, vertheilt in der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden ist, die für die Lösung der Verbindung erforderliche Temperatur mit dem Gehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat steigt, so muss auch zur Entfärbung der Jod-Glykogenlösung dieselbe um so höher erhitzt werden, je salzreicher die Mischung ist. Jod-Amylum verhält sich ebenso, wie aus einer Anmerkung²⁾ in der oben wiederholt erwähnten Arbeit von Payen und Persoz hervorgeht, in welcher es heisst: „la temperature à laquelle s'opère la décoloration de l'amidone bleuie est plus élevée lorsque l'iode sous l'influence de l'eau salée a pris une certaine cohésion.“ Diese Notiz bildete für mich den Anstoss, die entsprechenden Versuche mit dem Glykogen anzustellen.

Von den Eigenschaften des Bariumhydrat-Glykogen-Niederschlags ist noch die schon von Payen und Persoz bei der Amylumverbindung nachgewiesene Zersetzung durch Kohlensäure anzuführen. In gleicher Weise zersetzen auch andere Säuren. Ferner zerlegen den Niederschlag verschiedene Salze in leicht erklärlicher Weise, wie Natriumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid u. v. a.

1) Auch der Farbenton der Jod-Stärke ist verschieden bei Anwesenheit gewisser Salze. Vgl. u. A.: Göppelsröder, Poggend. Annal. 119. S. 57. 1863.

2) A. o. a. O. S. 352.

Abeles hat den Niederschlag analysirt; die verwendeten Präparate waren gewonnen durch vollständige Ausfällung des Glykogen und Trocknen des durch schwaches Absaugen isolirten Niederschlages. Der eingeschlossenen Flüssigkeit halber muss bei diesem Verfahren der Bariumgehalt stets zu hoch gefunden werden, doch fällt der Fehler bei der geringen Menge der in der analysirten Substanz enthaltenen Flüssigkeit und dem hohen Bariumgehalt der Präparate nicht in das Gewicht. Abeles hat aus seinen Analysen die Formel berechnet $C_{18}H_{30}O_{16}Ba$ ($= C_{18}H_{30}O_{15} \cdot BaO?$), während Hoppe-Seyler¹⁾ in seinem Handbuch nach einem im Text des Aufsatzes von Abeles einige Male wiederkehrenden Druckfehler die Formel $C_{18}H_{30}O_{15}O$ und Beilstein²⁾ in dem Handbuch der organischen Chemie die Formel $C_{18}H_{28}O_{15}Ba$ (Substitution von Ba an Stelle von 2H) wiedergibt. Die Zahlen von Abeles lassen aber unter Berücksichtigung der von Kütz³⁾ aufgefundenen Rechenfehler überhaupt nicht die Aufstellung nur Einer Formel zu. Hätte Abeles eine grössere Anzahl von Präparaten unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und analysirt, so würde er selbst von der Aufstellung einer Formel Abstand genommen haben. Es ist nämlich, wie unsere später zu besprechenden Versuche lehren, auch bei vollkommener Ausfällung des Glykogen die Zusammensetzung des Niederschlages verschieden und zwar abhängig von dem Gehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat. Die Formel von Abeles muss somit gestrichen werden.

Wie durch Bariumhydrat wird Glykogen auch gefällt durch Calciumhydrat. Der Niederschlag ist dem eben beschriebenen ganz ähnlich. Die Fällbarkeit des löslichen Amylum durch Calciumhydrat wird ebenfalls schon von Payen und Persoz erwähnt.

Von basischen Verbindungen der schweren Metalle bildet Bleiessig wie mit löslicher Stärke (Payen und Persoz) so auch mit Glykogen (Bizio⁴⁾ und Chittenden⁵⁾) Niederschlag. Derselbe setzt sich nach meinen Erfahrungen sehr schwer ab, meist

1) 5. Aufl. Berlin 1883. S. 130.

2) Hamburg u. Leipzig. 1883. S. 598.

3) Dies. Archiv. XXIV. S. 19. 1881.

4) Compt. rend. 65. 1867.

5) A. o. a. O.

erhielt ich nur starke Trübung, die beim Erwärmen verschwand, um beim Abkühlen in stärkerem Grade zurückzukehren, als sie vor dem Erwärmen gewesen war.

Zum Analysiren scheint mir der Niederschlag wenig geeignet zu sein. Es sind indess Analysen vorhanden, eine von Bizio, der ohne nähere Angaben über Darstellung des Präparates und Art der Untersuchung die Formel $C_{12}H_{18}PbO_{10}$ mittheilt, und mehrere von Chittenden, die wegen der starken Schwankungen in dem Bleigehalt mit Recht den Autor selbst zu dem Schlusse führen, dass die Zusammensetzung des Niederschlages nicht constant sei. So weit sich die Analysen auf eine bestimmte Art von Glykogen beziehen, wird abgesehen von der auch hier unvollkommenen Methode der Isolirung des Niederschlages wieder in dem Gehalt der Mischung an löslichem, nicht mitgefälltem Bleisalz die Ursache der Schwankungen zu suchen sein.

Fügt man statt Bleiessig eine Lösung von Bleioxydnatron zu Glykogen, so sind die Erscheinungen zunächst ganz die gleichen. Ist aber der Wassergehalt beider Flüssigkeiten nicht sehr gross (Zahlen vermag ich nicht anzugeben), so wird das Bild ein anderes: die anfangs nur opalescirende Flüssigkeit wird beim Erwärmen undurchsichtiger und es kommt sogar zu flockiger Fällung. Lösliche Stärke zeigt dasselbe Verhalten.

Aehnlich wie Bleioxydnatron wirkt Zinnoxidulnatron, während Zinkoxydnatron keinen Niederschlag liefert, und ebenso nicht Zinkoxydammoniak und Silberoxydammoniak. Dagegen kann man durch schwefelsaures Kupferoxydammoniak in Lösungen von Glykogen wie von Amylum eine Trübung erzeugen, die beim Kochen verschwindet. Beim Erkalten wird die Masse gallertig, der Niederschlag setzt sich also sehr schlecht ab.

Die Verbindungen des Glykogen mit Metalloxyden, gebildet gleichzeitig mit dem Ausfällen dieser selbst (vgl. die Eisenverbindung von Landwehr) lasse ich ausser Acht, weil ihrer Isolirung noch grössere Schwierigkeiten im Wege stehen.

2. Fällungen durch Säuren.

C. G. Lehmann¹⁾ hatte beobachtet, dass das Glykogen aus concentrirten wässrigen Lösungen durch starke Essigsäure gefällt

1) Handb. d. physiol. Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1859. S. 152.

wird, und diese Thatsache zur Reinigung des Glykogen von albuminösen Materien und anderen in Essigsäure löslichen Beimengungen benutzt. In derselben Weise wird Glykogen und ebenso lösliche Stärke niedergeschlagen durch Propionsäure und Buttersäure, während die höheren Säuren der Fettsäurereihe der geringen Löslichkeit in Wasser wegen nicht mehr wirken. Diese Niederschläge lösen sich, wenn genügend Säure vorhanden, beim Erwärmen nicht, sondern ballen sich im Gegentheil noch mehr zusammen. Ohne dieselben genauer untersucht zu haben, glaube ich es doch schon als wahrscheinlich hinstellen zu können, dass man es hier mit einer einfachen Ausscheidung von Glykogen zu thun hat. Nach den bisherigen Erfahrungen verschwinden nämlich diejenigen Niederschläge, welche aus Verbindungen bestehen, stets beim Erwärmen.

Substituirte Fettsäuren, ferner Oxalsäure und andere fette Di- und Tricarbonsäuren fällen weder Glykogen noch lösliche Stärke.

Mit aromatischen Säuren habe ich viele Versuche gemacht, aber alle mit negativem Erfolge. Einzig durch Gerbsäure wird Glykogen ausgeschieden. Die Fällung der löslichen Stärke durch Gerbsäure und die Eigenschaften des Niederschlages: Lösung beim Erwärmen, Wiederkehr beim Erkalten wurden bereits beschrieben von Payen und Persoz. Man kann diese Beschreibung ohne Weiteres auf die Glykogenverbindung übertragen. Der Gehalt der Mischung an unverbrauchter Gerbsäure hat auf die Fällung und auf die Lösungstemperatur den gleichen Einfluss, wie solcher oben bei den Bariumhydrat-Verbindungen geschildert worden ist. Nur einiger Zusätze bedarf es noch. Zunächst ist der Eigenthümlichkeit zu gedenken, dass sehr gesättigte Gerbsäurelösung Glykogen nicht fällt, die Ausscheidung des Niederschlages aber eintritt bei Verdünnung der Masse. Bei starker Verdünnung der Gerbsäure wird, genügende absolute Menge von Gerbsäure vorausgesetzt, die Bildung und das Absetzen des Niederschlages begünstigt durch Chlornatrium. Mit nur kleinen Mengen von Chlornatrium lässt sich übrigens Nichts erreichen. Der Niederschlag wird zerlegt durch Alkohol (von Kalinowsky¹⁾ bei der Amylumverbindung schon beobachtet) durch Alkalien und durch Säuren, im letzteren Falle unter Abscheiden von Gerbsäure, dagegen wie es scheint

1) Journ. f. pract. Chemie. Bd. 2. S. 201. 1845,

nicht durch Salze. Ein Tropfen Essigsäure befördert die Ausscheidung der Verbindung.

An dieser Stelle möchte ich aus sofort begreiflich werdenden Gründen ein paar Bemerkungen über das Verhalten von Gerbsäure zu Leim einschalten, welche auch für die β -Leim genannte, durch längeres Erhitzen mit Wasser gewonnene Modification des Glutin gelten. Meine Versuche habe ich wesentlich mit β -Leim angestellt, weil sich mit dessen Lösungen sehr viel bequemer arbeiten lässt. Kocht man die Leimlösung nach Zusatz von Gerbsäure bei Ueberschuss von Gerbsäure, so verändern sich die entstandenen Flocken, heften sich als klebrige, erkaltet leicht zu pulverisirende Massen an die Wand des Gefässes an, die Flüssigkeit selbst wird klar. Fügt man aber erst zu der kochenden Gerbsäurelösung die ebenfalls heisse Leimlösung unter stetigem Umschütteln hinzu, so kommt es zur Flockenbildung erst wenn das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird.

Hier begegnen wir also einem Gegensatz zu dem Verhalten des Glykogen, doch ist derselbe nicht so vollständig als es den Anschein hat. Wenn ich nämlich zu sehr concentrirter Gerbsäurelösung wenig Leim hinzugebe, so tritt wie bei Glykogen keine Fällung ein, sondern im höchsten Fall milchige Trübung, und diese verschwindet beim Erwärmen, um bei Abkühlung wieder aufzutreten. (Verdünnen mit Wasser lässt wie bei Glykogen die Fällung vollkommen werden bis zur Ausscheidung von Flocken). Auch die klare Flüssigkeit, welche man erhält durch Kochen einer kalt hergestellten Mischung unter Abscheidung der vorher erwähnten klebrigen Massen trübt sich beim Erkalten und wird bei erneutem Erwärmen wieder klar. Diese Trübung verschwindet bei Zusatz von Alkohol (oder Aether), während frischer in Wasser suspendirter Gerbsäure-Leim-Niederschlag in Alkohol nicht verschwindet, weil bei der Zersetzung desselben durch Alkohol der Leim-Antheil von Neuem ausgeschieden wird. So hätte man es denn bei der erwähnten durch die Abkühlung bedingten Trübung der gekochten Flüssigkeit doch nicht mit Wiederausscheidung der in der Wärme gelösten Gerbsäure-Leim-Verbindung zu thun, sondern mit einem anderen, einstweilen unaufgeklärten Vorgang? Dieser Schluss würde falsch sein, die auffallende Erscheinung findet ihre Erklärung einfach darin, dass die durch den Alkohol ausgefällten Leimtheilchen zu klein und zu durchsichtig sind, um erkennbar

zu sein. Dass mit dieser Erklärung das Richtige getroffen ist, wird bewiesen dadurch, dass auch bei Vertheilung von gerbsaurem Leim in möglichst kleinen Flöckchen in viel Wasser durch Vermischen mit Alkohol keine sichtbaren Leimtheilchen abgeschieden werden. Haben wir somit eine grosse Aehnlichkeit zwischen Leim und Glykogen in dem Verhalten ihrer Gerbsäureverbindungen, so muss schliesslich aber doch noch ein freilich auch nur unbedeutender Unterschied angeführt werden, der darin besteht, dass Leim in noch so grosser Verdünnung auch durch ganz schwache Gerbsäurelösung stets gefällt wird.

Stoffe der verschiedensten Art habe ich noch in die Untersuchung hineingezogen, aber ausser durch die erwähnten niemals Niederschläge in Glykogenlösungen entstehen sehen, so u. A. auch nicht durch verschiedene Gerbstoffe, deren Prüfung mir wegen des Vergleichs mit Leim wünschenswerth erschien. Ausser dem Glykogen habe ich aber andererseits Erythro- und Achroodextrin mit den fällenden Agentien in Berührung gebracht und, wie ich schon oben einmal bemerkte, eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Muttersubstanzen gefunden. Wie die entgegengesetzten Behauptungen, die sich hin und wieder in der Literatur finden, entstanden sind, kann ich mir nicht erklären.

Wir haben nun die Niederschläge des Glykogen mit Barium und mit Gerbsäure ihrer Zusammensetzung nach untersucht.

1. Der Glykogen-Bariumhydrat-Niederschlag.

Es sind zwei Reihen von Versuchen gemacht worden, nämlich bei vollständiger und bei unvollständiger Ausfällung des Glykogen.

Bei der vollständigen Ausfällung des Glykogen würde man am einfachsten und schnellsten zum Ziele gelangen, d. h. den Gehalt des Niederschlages an Ba erfahren, wenn man zu einer bestimmten Menge von Glykogen in wässriger Lösung Bariumhydratlösung von bekannter Stärke zufügte und nach Absetzen des Niederschlages den Gehalt der überstehenden Flüssigkeit an Bariumhydrat feststellte. Auf diese Weise sind eine Anzahl unserer Experimente angestellt worden. Bei anderen dagegen haben wir einen umständlicheren Weg eingeschlagen, der hier gleich beschrieben werden mag, weil er in der zweiten Versuchsreihe bei unvollständigem Ausfällen des Glykogen als einzig mög-

licher Weg eingeschlagen werden muss. Um eine nur indirecte Analyse des Niederschlages handelt es sich aber auch bei dieser Methode. Zu einer vorher nicht genau bestimmten Menge von Glykogen gelöst in Wasser — Wasser und Gefäss von Kohlensäure möglichst befreit — wird Bariumhydratlösung zugefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es muss gut gemischt, jedoch die Bildung von Schaum möglichst vermieden werden. Nach Absetzen des Niederschlags werden von der klaren überstehenden Flüssigkeit zwei Proben genommen, gewogen und unter genügendem Zusatz von vollkommen reinem, stets frisch bereitetem Ammoniumbicarbonat zur Trockne abgedampft und geglüht. So findet man nach Umrechnen des Bariumcarbonat auf Bariumhydrat das Verhältniss von Wasser zu Bariumhydrat in der Flüssigkeit. Gleichzeitig mit jenen beiden Proben werden nach Abgiessen der Flüssigkeit von dem Niederschlag zwei Portionen des letzteren natürlich nebst unbestimmten Mengen von Flüssigkeit genommen und ebenfalls unter Zusatz von Ammoniumbicarbonat bei 100° C. zur Trockene abgedampft, gewogen, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des Glykogen. Die Summe des zurückgebliebenen Bariumcarbonat, auf Bariumhydrat umgerechnet, + Glykogen abgezogen von dem ursprünglichen Gewicht des Niederschlags liefert den Wassergehalt des letzteren. Von der Gesamtmenge des Bariumhydrat wird eine diesem Wassergehalt entsprechende (nach der Untersuchung der Flüssigkeit zu berechnende) Menge abgezogen, der Rest des Bariumhydrat muss dann in irgend einer Form mit dem Glykogen in Verbindung gewesen sein. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass die Rechnung einen Fehler in sich schliessen kann: wenn ein Theil des Wassers im Niederschlag der Bariumhydrat-Glykogen-Verbindung selbst angehört (als Hydratwasser), so wird der Ba-Gehalt der Verbindung zu niedrig ausfallen und zwar um eine diesem Hydratwasser entsprechende Menge von Ba. Es ist übrigens nicht wahrscheinlich, dass dieser Fehler gross genug ist, um an den wichtigsten Folgerungen eine Aenderung zu veranlassen.

Die Ergebnisse unserer Analysen bei vollständiger Ausfällung des Glykogen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Versuche sind nach steigendem Gehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat geordnet.

Tabelle I.

Laufende No. des Versuchs.	In d. Flüssigkeit ist	Im Niederschlag ist
	$\text{H}_2\text{O}:\text{BaH}_2\text{O}_2 =$ 100:	Glykogen: $\text{BaH}_2\text{O}_2 =$ 100:
1	1,658	28,3
2	1,709	28,4
3	1,727	28,7
4	1,868	29,4
5	1,904	31,0
6	2,39	32,0
7	4,503	42,2

Es wächst hiernach der Ba-Gehalt des Niederschlags mit dem Gehalt der umspülenden Flüssigkeit an Bariumhydrat, und es kann von einer bestimmten Verbindung des Glykogen mit Bariumhydrat unter diesen Verhältnissen nicht die Rede sein. Die Zurückweisung der Zahlen von Abeles findet in dieser Versuchsreihe ihre Begründung.

Es war nun die Frage, ob bei unvollständiger Ausfällung des Glykogen eine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Die Untersuchung wird hierbei etwas complicirter, weil nun in der Flüssigkeit auch die Menge des Glykogen ermittelt werden muss, um eine dem Wassergehalt des Niederschlages entsprechende Menge von dem Glykogen des Niederschlages abzuziehen. Bei dem stets nur geringen Gehalt der Flüssigkeit an Glykogen kann hier leicht ein Fehler entstehen. Einer unserer Versuche ist hier ausführlich mitgetheilt.

Versuch XII. (No. 6 der Tabelle.)

2 gr lufttrockenes Kaninchenleberglykogen werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm annähernd gesättigter Lösung von Bariumhydrat versetzt. Ueber dem dicken Niederschlag steht eine stark opalescirende Flüssigkeit.

Untersuchung der Flüssigkeit.

1. Probe. 21,0337 gr, darin 0,2256 BaCO_3 + Glykogen

0,1838 $\text{BaCO}_3 = 0,1596 \text{ BaH}_2\text{O}_2$

somit: 0,0418 Glykogen.

In den angewendeten gr 21,0337
sind also feste Bestandtheile:

- 1) BaH_2O_2 0,1596
- 2) Glykogen 0,1418

in Summa: 0,2014

bleibt Wasser: 20,8323.

Hieraus berechnet: $\text{H}_2\text{O} : \text{BaH}_2\text{O}_2 = 100 : 0,7658$

$\text{H}_2\text{O} : \text{Glykogen} = 100 : 0,2007.$

2. Probe: 16,5938 gr, darin 0,1790 BaCO_3 + Glykogen

0,1454 $\text{BaCO}_3 = 0,1262 \text{ BaH}_2\text{O}_2$

somit: 0,0336 Glykogen.

In den angewendeten gr 16,5938
sind also feste Bestandtheile:

- 1) BaH_2O_2 0,1262
- 2) Glykogen 0,0336

in Summa: 0,1598

bleibt Wasser: 16,4340.

Hieraus berechnet: $\text{H}_2\text{O} : \text{BaH}_2\text{O}_2 = 100 : 0,7680$

$\text{H}_2\text{O} : \text{Glykogen} = 100 : 0,2046.$

Im Mittel aus beiden Proben ergibt sich in der Flüssigkeit:

$\text{H}_2\text{O} : \text{BaH}_2\text{O}_2 = 100 : 0,7669$

$\text{H}_2\text{O} : \text{Glykogen} = 100 : 0,2027.$

2. Untersuchung des Niederschlags.

1. Probe: 11,7342 gr, darin 0,7120 BaCO_3 + Glykogen

0,2130 $\text{BaCO}_3 = 0,1849 \text{ BaH}_2\text{O}_2$

somit: 0,4990 Glykogen.

In den angewendeten gr 11,7342
sind also feste Bestandtheile:

- 1) BaH_2O_2 0,1849
- 2) Glykogen 0,4990

in Summa: 0,6939

bleibt Wasser: 11,0403, welchem entsprechen BaH_2O_2 0,0847
Glykogen 0,0224.

Es ist also thatsächlich im Niederschlag selbst:

BaH_2O_2 0,1849 Glykogen 0,4990

abzüglich 0,0847 abzüglich 0,0224

0,1002 0,4766.

Hieraus berechnet: $\text{Glykogen} : \text{BaH}_2\text{O}_2 = 100 : 21.$

2. Probe: 13,7864 gr, darin 0,8356 BaCO₃ + Glykogen
 0,2498 BaCO₃ = 0,2168 BaH₂O₂

somit: 0,5858 Glykogen.

In den angewandten gr 13,7864
 sind also feste Bestandtheile:

- 1) BaH₂O₂ 0,2168
- 2) Glykogen 0,5858

in Summa: 0,8026

bleibt Wasser: 12,9838, welchem entsprechen BaH₂O₂ 0,0996
 Glykogen 0,0263.

Es ist also thatsächlich im Niederschlag selbst:

BaH ₂ O ₂ 0,2168	Glykogen 0,5858
abzüglich 0,0996	abzüglich 0,0263
0,1172	0,5594.

Hieraus berechnet: Glykogen : BaH₂O₂ = 100 : 20,9.

Im Mittel aus beiden Proben ergibt sich ein Niederschlag:

Glykogen : BaH₂O₂ = 100 : 20,95.

In der folgenden Tabelle über acht Versuche, die ersten sechs mit demselben Kaninchen-Leber-Glycogen, welches bei der ersten Versuchsreihe zur Verwendung kam, die beiden letzteren mit Hundeleberglycogen angestellt, sind dieselben wieder nach steigendem Gehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat geordnet.

Tabelle II.

Art des Glyko- gen.	No. des Ver- suchs.	In der Flüssigkeit ist		Im Niederschlag ist Glykogen : BaH ₂ O ₂ = 100 :
		H ₂ O : BaH ₂ O ₂ = 100 :	H ₂ O : Glykogen = 100 :	
Leberglykogen von Kaninchen	1	0,58	0,2425	18,7(?)
	2	0,5898	0,0625	20,2
	3	0,6084	0,0928	20,0
	4	0,6227	0,138	19,5(?)
	5	0,6407	0,0728	20,6
	6	0,7669	0,2027	20,95
Hund	7	0,9447	0,19	21,6
	8	0,9662	0,3372	21,4

Die Versuche der ersten Gruppe stimmen, wenn man absieht von den bereits mit einem ? versehenen Nr. 1 und 4 leidlich mit einander überein. Sind es doch der Fehlerquellen bei der Analyse und bei der Berechnung noch allzu viele!

Von den letzteren habe ich schliesslich noch dessen zu gedenken, der auf der Schwierigkeit das Glykogen vollkommen zu trocknen, beruht. Das gilt ganz besonders für das aus wässriger Lösung eingedampfte hautartige Glykogen, während das durch Alkohol gefällte sehr viel leichter das Wasser abgibt. Die Analysen stimmen nun am besten zu der Verbindung $5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \cdot \text{BaH}_2\text{O}_2$, in welcher auf 100 Glykogen 21,1 BaH_2O_2 kommen, während die Verbindung $6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \cdot \text{BaH}_2\text{O}_2$, welche der von Külz nach einer Reihe sehr gut miteinander übereinstimmender Analysen für das Glykogen aufgestellten Formel $6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, nur 17,6 BaH_2O_2 verlangt. Die Zahlen von Külz sind aber umgekehrt durchaus nicht unverträglich mit der Annahme der Formel $5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$. Diese Formel verlangt 43,47% C und 6,28% H, Külz hatte gefunden im Mittel 43,61% C und 6,45% H. Immerhin würde es gewagt sein, hieraus jetzt schon zu folgern, das Glykogen-Molekül enthalte zum Mindesten 30 Atome Kohlenstoff. Zu einer solchen Folgerung genügen die Analysen noch lange nicht. Die Tabelle lässt sogar den Verdacht aufkommen, es ändere sich wie bei der vollständigen Ausfällung des Glykogen auch hier die Zusammensetzung des Niederschlages mit dem Gehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat. Ich hätte gern diese Frage noch erledigt, doch war leider der Vorrath von Glykogen derselben Darstellung — man müsste vielleicht richtiger sagen derselben Mischung, weil eine Anzahl von Kaninchen das Glykogen lieferte — zu Ende. Wir machten dann noch die oben mitgetheilten beiden Versuche mit Hundeleberglykogen, die untereinander auch sehr gut stimmen, von den Versuchen mit Kaninchenglykogen aber nicht unbeträchtlich abweichen. Der Unterschied könnte dadurch bedingt sein, dass die Glykogene der verschiedenen Thiere verschieden sind, viel wahrscheinlicher ist mir indess, dass dem Hundeglykogen Dextrin beigemischt war. Es ist ja doch wohl anzunehmen, dass das Dextrin-Molekül kleiner ist als das Glykogen-Molekül und demgemäss die Verbindung des Dextrin mit Bariumhydrat reicher an Ba als die des Glykogen. Hierüber könnte man zur Gewissheit kommen, wenn man die Niederschläge von Bariumhydrat mit mög-

lichst reinem Glykogen und mit aus demselben bereiteten Erythro- und Achroodextrin auf ihren Ba-Gehalt mit einander vergliche. Ja es sollte vielleicht, so lange die Reinigung des Glykogen von Dextrin noch nicht möglich ist, mit der Untersuchung der Verbindungen des Achroodextrin (zunächst aus Amylum darzustellen?) beginnen. Wenn nun schliesslich die Zusammensetzung auch nur einer Glykogenverbindung genau ermittelt ist, so würde man wieder in der Darstellung und Analyse derselben ein Kriterium für die Reinheit von Glykogenpräparaten haben.

Ohne nähere Begründung habe ich bisher stets angenommen, es handle sich bei dem untersuchten Niederschlag um eine zu den sogenannten Molekular-Verbindungen zu zählende Verbindung von Glykogen mit Bariumhydrat, und nach dieser Annahme die Rechnungen ausgeführt. Es ist diese Annahme jedenfalls die einfachste und einwurffreieste, es sprechen für sie die Eigenschaften, insbesondere die leichte Zersetzlichkeit der Verbindungen. Dagegen liegt gar kein Grund vor, mit Beilstein (und ebenso mit Bizio bei der Blei-Verbindung) an ein Eintreten von Ba in das Molekül an Stelle von 2H zu denken; entstehen doch auch bei den andern Kohlehydraten bei Berührung mit basischen Körpern wohl nur einfache Verbindungen mit diesen. Will man Metall oder ein anorganisches oder organisches Radical in das Molekül einführen, so bedarf es, wie bekannt, ganz andrer Mittel.

2. Der Glykogen-Gerbsäure-Niederschlag.

Die Versuche mit vollständiger Ausfällung des Glykogen ergaben übereinstimmend mit den Baryt-Versuchen ein Zunehmen des Niederschlages an Gerbsäure mit Zunahme dieser in der umspülenden Flüssigkeit.

Tabelle III.

No. des Versuchs.	In der Flüssigkeit ist H_2O :Gerbsäure = 100:	Im Niederschlag ist Glykogen:Gerbsäure = 100:
1	0,975	62,3
2	1,989	79,1
3	2,735	91,0
4	6,34	91,0

Bemerkenswerth erscheint hier, dass trotz ganz bedeutender Zunahme der Gerbsäure in der Flüssigkeit der Gehalt des Niederschlages an Gerbsäure, wenn er einen gewissen Grad erreicht hat, nicht mehr wächst. Auf diese Thatsache werde ich noch einmal zurückkommen.

Von Versuchen mit unvollständiger Ausfällung des Glykogen haben wir geglaubt Abstand nehmen zu sollen, weil das Ergebniss derselben wohl nicht der aufgewendeten Mühe entsprechen würde. Es ist zu schwierig, oder vielleicht sogar unmöglich, chemisch reine Gerbsäure zu erhalten, und es treten bei der Analyse zu leicht Störungen ein. Das haben wir erfahren, als wir in der ersten Versuchsreihe in ähnlicher Weise wie bei den Bariumhydrat-Versuchen in der Flüssigkeit die Gerbsäure und im Niederschlag den Wassergehalt bestimmten und dann aus dem getrockneten und wieder in Wasser gelösten Niederschlag durch Alkohol die Gerbsäure zu entfernen versuchten, um das Glykogen schliesslich auf einem gewogenen Filter zu sammeln.

Es sind nun schliesslich noch zwei Punkte zu besprechen.

Der erste betrifft die auffallende Erscheinung, dass die Niederschläge, als welche die oben näher besprochenen Verbindungen des Glykogen stets auftreten, in der Wärme verschwinden und bei Abkühlung wieder auftreten, eine Erscheinung, die meines Wissens ähnlich nur zeigt die Hemialbumose¹⁾ gefällt durch Salpetersäure sowie durch Essigsäure und neutrale Alkalisalze oder Ferrocyankalium. Für den Vorgang habe ich bis dahin stets den allgemeinen Ausdruck Lösung gebraucht, ohne dass damit aber das Wesen desselben hätte ausgedrückt werden sollen. In der That könnte man wohl auf den ersten Blick geneigt sein, den Vorgang als eine einfache Lösung aufzufassen, ihn mit der Lösung von Chlorblei etwa vergleichen. Mir ist indess viel wahrscheinlicher, dass bei dem Erwärmen eine Trennung der nach Allem offenbar sehr lockeren Verbindung (Molekularverbindung) in die

1) Hemialbumose scheint ein nicht seltener Bestandtheil des Bieres zu sein, dem dasselbe die von den Brauern etc. sehr gut gekannte, vielfach wohl nicht gern gesehene Eigenschaft verdankt, bei starker Abkühlung (Lagern auf Eis) trüb zu werden. Bei folgender Erwärmung auf ca. 10° C. verschwindet die Trübung vollkommen wieder. Ueber die Abstammung der Hemialbumose vgl. Griessmayer, „Ueber die Peptone der Würzen“, Berl. chem. Ber. X. S. 617. 1877.

beiden Componenten eintritt. Für diese Auffassung spricht ganz besonders die grosse, wiederholt hervorgehobene Aehnlichkeit dieser als Niederschläge auftretenden Verbindungen mit der Verbindung des Glykogen oder Amylum mit Jod. Dass hier in höherer Temperatur eine vollkommene Trennung erfolgt, ist unbestreitbar. Man kann ja das Jod schliesslich vollkommen aus der Mischung verjagen.

Weit mehr hat uns beschäftigt der zweite Punkt, die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlages von der Concentration der zurückbleibenden Flüssigkeit bei der vollständigen Ausfällung des Glykogen. Diese Abhängigkeit war bei der Fällung durch Bariumhydrat und durch Gerbsäure beobachtet worden, sie zeigt sich ebenso wenn β -Leim durch überschüssige Gerbsäure niedergeschlagen wird, wie aus den nachstehenden Zahlen hervorgeht.

Tabelle IV.

No. des Versuchs.	In 100 Flüssigkeit sind Gerbsäure	Im Niederschlag ist Leim:Gerbsäure = 100:
1	0,077	141
2	0,712	211
3	6,5	272

Es ist mir unzweifelhaft, dass man ähnliches finden wird bei anderen entsprechenden Untersuchungen, so, um zunächst bei dem Leim zu bleiben, bei Fällung desselben durch Taurocholsäure. Diese Fällung ist vor Kurzem studirt worden von Emich¹⁾, aber doch wohl nicht eingehend genug, sonst hätte gewiss die Ansicht, die Fällungen seien nicht chemische Verbindungen, einer anderen weichen müssen. Ebenso werden sich ferner verhalten die Fällungen von eiweissartigen Körpern durch Gerbsäure. Es ist zu hoffen, dass sich über die relative Grösse der Moleküle verschiedener Eiweissarten auf diesem Wege etwas feststellen lässt. Je kleiner das Molekül, desto reicher an Gerbsäure wird die Verbindung sein, wie ich das schon oben bei den Verbindungen des

1) Wiener akad. Sitzgsber. 1885. XCI. Januarheft.

Glykogen und seiner Abkömmlinge mit Bariumhydrat als Vermuthung ausgesprochen habe. Die oben erwähnte Arbeit von Emich liefert schon ein Beispiel für die Richtigkeit dieser Betrachtung: die Leimniederschläge enthalten stets mehr Gallensäure als die Eiweissfällungen. Das entspricht dem allgemein angenommenen Unterschiede in der Grösse des Moleküls der beiden Substanzen.

Nun findet die in Frage stehende Abhängigkeit des Niederschlages von der Menge des gelöst bleibenden Fällungsmittels in der Flüssigkeit wahrscheinlich ihre Erklärung darin, dass es mehrere Verbindungen des Glykogen mit der fällenden Substanz gibt und zwar mindestens zwei. Die glykogenreichere wird erhalten bei der unvollständigen Ausfällung, die glykogenärmere wird man wahrscheinlich stets finden bei der vollständigen Ausfällung bei einer nicht im Voraus zu bestimmenden Concentration der zurückbleibenden Flüssigkeit. Wenn man nämlich auf den Gehalt dieser Flüssigkeit an unverbrauchtem Fällungsmittel als Abscisse den Gehalt des Niederschlages an Fällungsmittel als Ordinaten aufträgt, so erhält man in allen Fällen eine Curve, die anfangs rascher, dann immer langsamer steigt, um wahrscheinlich schliesslich stets so wie in den Versuchen mit Glykogen und Gerbsäure asymptotisch der Abscisse zu verlaufen. Es entspricht mit anderen Worten wahrscheinlich bei jeder dieser Verbindungen einer bestimmten Concentration der Flüssigkeit ein bestimmter Gehalt des Niederschlages an Fällungsmittel, der nun auch bei weiterem Steigen der Concentration der Flüssigkeit sich nicht mehr ändert. Dieses Stadium ist erreicht in den Versuchen mit Glykogen und Gerbsäure, vielleicht auch in den Versuchen mit Bariumhydrat, nämlich in Tabelle I, Nr. 4, woselbst im Niederschlage auf 100 Glykogen 42,2 BaH_2O_2 kommen. Es stimmen diese Zahlen vollkommen zu der Verbindung 5 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \cdot 2 (\text{BaH}_2\text{O}_2)$, welche verlangt 42,2 BaH_2O_2 auf 100 Glykogen. Wenn die Uebereinstimmung auch wohl rein zufällig ist, so wird die Zahl 42,2 der Grenzzahl immerhin sehr nahe kommen, weil das mögliche Maximum der Concentration der Bariumhydratlösung fast erreicht ist. Gibt es wirklich zwei Verbindungen des Glykogen mit 1 und 2 Molekülen des Fällungsmittels auf 1 Molekül Glykogen ($5\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), so könnten dann weiter die ihrer Zusammensetzung nach zwischen den beiden Verbindungen liegenden Niederschläge als durch

Mischungen jener entstanden angesehen werden. Gegen diese letztere Auffassung lässt sich indess ein Einwand erheben. Es ist nämlich denkbar, dass die Verbindungen des Glykogen in hohem Grade mit dem Vermögen begabt seien, Stoffe aus Lösungen, und zwar zunächst aus Lösungen, welche den einen der Componenten enthalten, mit niederzureissen oder zu absorbiren. Ueber das Wesen einer solchen Absorption von festen Stoffen aus Lösungen müssen wir zuerst in das Klare zu kommen suchen. Es gehen die reine Chemie und ebenso die Physik meist mit Stillschweigen über sie hinweg. Ist diese Art der Absorption ein rein chemischer Vorgang, wie solches sicher anzunehmen ist bei den meisten Absorptionerscheinungen des Bodens und theilweise wenigstens bei denen der Kohle, die sogar die Fähigkeit besitzt, salzartige Verbindungen in Säure und Basis zu spalten (Liebermann¹⁾), so ist allerdings kein Grund vorhanden, von der Absorption als einem Vorgang *sui generis* besonders zu handeln. Die Zersetzungen sind dann bei den Bestandtheilen des Bodens sowie bei der Kohle u. s. w. zu besprechen. Gibt es dann aber gar keine „mechanische Absorption“? Aus den Angaben in der Literatur, die ich freilich nur zum kleinen Theil habe durchsehen können, da sie sehr zerstreut und meist in den mir nicht zugänglichen Schriften über Landwirthschaft enthalten sind, habe ich mir nur ein so unvollkommenes Bild über diesen immerhin doch sehr wichtigen Vorgang machen können, dass ich mich zu eigenen neuen Versuchen entschloss, die ich hier ausführlich mittheile, weil sie mir von allgemeinerem Interesse zu sein scheinen.

1. Versuche über Absorption von Bariumhydrat.

Bariumhydrat wird absorbirt von Filtrirpapier. Hierzu ein Beispiel: 4 gr von anhaftender Kohlensäure befreites Filtrirpapier in Schnitzeln absorbirt binnen zwei Tagen 0,5 gr BaH_2O_2 aus einer annähernd gesättigten Lösung.

Niemals habe ich dagegen Absorption beobachtet, wenn ich einen Brei von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Bariumsulfat oder Bariumcarbonat in Lösungen von Bariumhydrat verschiedener Stärke eintrug, aber auch nicht, wenn ich in der Lösung selbst einen Niederschlag von Bariumcarbonat oder von Bariumoxalat

1) Wiener akad. Sitzgsber. (2.) LXXV. S. 77. 1877.

erzeugte. Anders lag es, wenn durch verdünnte Schwefelsäure Bariumsulfat ausgefällt wurde; hier hat wiederholt unzweifelhaft eine Absorption stattgefunden, aber wunderbarer Weise nicht immer. Es ist mir nicht gelungen, den Grund dieser Unregelmässigkeit zu entdecken. Zwei Beispiele von Absorption von Bariumhydrat bei Ausfällen von Bariumsulfat seien hier wiedergegeben.

I.

200 ccm einer annähernd gesättigten Lösung von Bariumhydrat, von welcher 100 ccm durch 141 ccm verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wurden, versetzte ich am 18./6. 1883 mit 50 ccm dieser Schwefelsäure. Das Neutralisationsvermögen der Mischung, in ccm Schwefelsäure ausgedrückt, war somit auf $282 - 50 = 232$ herabgesetzt, betrug aber am 20./6. nur mehr 202,5. Fast genau dieselbe Herabsetzung wurde gefunden, als 200 ccm der Bariumhydratlösung vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit 250 ccm Wasser verdünnt worden waren.

II.

Benutzt wurde eine Bariumhydratlösung von 3,62% (in der Zusammenstellung als BaH_2O_2 aufgeführt), von der 100 ccm neutralisirt wurden durch 176 ccm der gleichzeitig verwendeten Schwefelsäure (in der Zusammenstellung mit H_2SO_4 bezeichnet).

	Die Mischung enthält ccm			Neutralisationsvermögen ausgedrückt in ccm H_2SO_4		$\frac{\beta}{\alpha}$	Procentgehalt der Flüssigkeit an Bariumhydrat.
	BaH_2O_2 .	H_2O .	H_2SO_4 .	α berechn.	β gefunden.		
1	200	—	50	302	302	1	2,49
2	100	125	25	151	116,3	0,77	0,96
3	100	375	25	151	126,9	0,84	0,52
4	100	875	25	151	125,6	0,83	0,258
5	100	—	33,3	142,7	142	1	1,9
6	100	—	50	126	126,5	1	1,73
7	100	—	100	76	64	0,84	0,67

Die ersten 4 Versuche sind durch einen Strich abgetrennt, weil in ihnen das Verhältniss von H_2SO_4 zu BaH_2O_2 das nämliche ist.

Läge nur diese Versuchsreihe vor, so möchte man schliessen, es fände Absorption nur bei gewissen niederen Graden der Concentration der den Niederschlag umspülenden Flüssigkeit Statt, aber andere Versuche, deren ausführliche Mittheilung ich dem Leser erspare, lassen eine solche, übrigens auch ganz unerklärliche Regelmässigkeit nicht erkennen, es wurde weder bei höherer noch bei niederer Concentration Absorption wahrgenommen.

2. Versuche über Absorption von Gerbsäure.

Wie Bariumhydrat wird auch Gerbsäure absorbirt durch Filtrirpapier und zwar zeigte sich in drei Versuchen mit gleicher Menge von Filtrirpapier und Gerbsäure (42,8 gr Gerbsäure und 1 Bogen Filtrirpapier), aber verschiedenem Wassergehalt der Mischungen (der ursprüngliche Gerbsäuregehalt betrug 8,56, 4,28 und 2,14 %), dass unter den vorliegenden Bedingungen die Concentration der Gerbsäurelösung nicht von Einfluss auf die Stärke der Absorption war. Von dem angewendeten Filtrirpapier absorbirte 1 Bogen 2,37 gr Gerbsäure innerhalb 3 Tagen. Auch aus alkoholischer Lösung nimmt Filtrirpapier Gerbsäure auf; so fand sich, als 250 cc alkoholischer Gerbsäurelösung mit 3,39 % Trockensubstanz drei Tage mit einem halben Bogen Filtrirpapier (wie in allen Versuchen unter öfterem Umschütteln und in verschlossenem Gefäss) in Berührung gewesen waren, die Lösung auf 2,97 % hinuntergegangen. Eine wenn auch nur geringe Absorption übt endlich auch reiner Quarzsand aus.

Es ist nun noch Rohrzucker, Chlornatrium, Hühnereiweiss und Natriumcarbonat in Lösungen verschiedener Stärke mit Filtrirpapier in Berührung gebracht, aber nur bei Natriumcarbonat eine schwache Absorption beobachtet worden. Unverändert bleiben ebenso wässrige Lösungen von Chlornatrium und Glycerin bei längerem Schütteln mit Sand.

Die Deutung der vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist nicht ganz leicht. Als einen einfachen chemischen Vorgang fasse ich auf die Absorption von Bariumhydrat durch Filtrirpapier, mich stützend auf die Verbindungen, welche Bariumhydrat mit verschiedenen anderen Kohlehydraten eingeht. Dasselbe wäre zu sagen von der Absorption der Gerbsäure durch Filtrirpapier, wenn hier nicht die Thatsache entgegenstände, dass Filtrirpapier auch aus alkoholischer Lösung Gerbsäure aufnimmt,

und die Beständigkeit von Verbindungen von Gerbsäure mit in Alkohol unlöslichen Kohlehydraten in Alkohol mehr als fraglich wäre. Und doch würde ich noch nicht mechanische Absorption in diesem Falle annehmen, bevor nicht die Möglichkeit eines chemischen Prozesses, vielleicht bedingt durch den in den Poren des Filtrirpapiers (und ebenso im Sand) verdichteten Sauerstoff einer eingehenden Prüfung unterzogen worden wäre. Natürlich würde ein positives Resultat dieser Prüfung auch die Deutung der Absorption aus wässriger Lösung von Gerbsäure beeinflussen.

Nicht erklärlich in chemischer Weise erscheint mir dagegen die Absorption von Bariumhydrat durch Bariumsulfat und ebenso nicht die in der analytischen Chemie und bei der Darstellung von Präparaten so oft störende Erscheinung, dass von Niederschlägen, sowohl amorphen wie krystallinischen, Substanzen auf das zähste festgehalten werden, von denen chemische Beziehungen zu den ersteren gar nicht nachzuweisen oder überhaupt denkbar sind. Nicht erklärlich als chemischer Vorgang ist ferner die Thatsache, dass Fermente (und ebenso wohl noch viele andere Verbindungen meist von hohem Molekulargewicht) bei Erzeugung von fein vertheilten Niederschlägen ganz indifferenter Substanzen aus ihren Lösungen ausgefällt, d. h. mit zu Boden gerissen werden. So gibt es denn sicher eine mechanische Absorption, doch soll man sich wohl hüten auf solche zu schliessen, so lange noch eine chemische Erklärung möglich ist. Es liessen sich viele Fälle vorführen, in denen gegen diese Regel gefehlt worden ist.

Dass beide Arten von Absorption — wenn man überhaupt noch von chemischer Absorption reden darf — gleichzeitig auch bei ganz einfachen Mischungen eintreten können, unterliegt keinem Zweifel. So wäre auch, um auf den Ausgangspunkt zurückzukommen, in unseren Versuchen eine mechanische Absorption von Gerbsäure oder Bariumhydrat neben der Bildung chemischer Verbindungen ein Niederschlag möglich. Der Umstand, dass der Gehalt des Niederschlages an Fällungsmittel und somit auch die mechanische Absorption, eine Grenze hat, spricht nicht gegen diese Annahme. Man könnte sich sehr wohl vorstellen, dass die bei vollständiger Ausfällung gebildete glykogenärmere Verbindung, weil aus grösseren Molekülen ($5[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5] \cdot 2[\text{BaH}_2\text{O}_2]$) bestehend, weniger geeignet wäre, Theile des Fällungsmittels mechanisch an sich zu fesseln als die kleineren Moleküle der bei unvollständiger

Ausfällung entstehenden glykogenreicheren Verbindung ($5[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5].\text{BaH}_2\text{O}_2$).

Die mechanische Absorption, mit der wir uns zuletzt beschäftigt haben, bietet nicht bloss allgemeines Interesse, sondern ist vielleicht noch von besonderer Bedeutung für die Physiologie. Ich habe hier zunächst nur noch die Hüllen im Auge, welche bei Emulsionen um die emulgirten Substanzen gelagert sind. Diese Hüllen sind in den von der Natur gelieferten Emulsionen reicher an festen Bestandtheilen als die umgebende Flüssigkeit. Das geht hervor aus den Durchschnittsanalysen der Kuhmilch und zwar von Vollmilch, Magermilch und Rahm. In der Vollmilch kommen auf 100 Wasser 10,2 Theile fester Bestandtheile excl. Fett, in der Magermilch nur 9,5, im Rahm dagegen 11,8¹⁾. Es wird daher auch oft von einer „condensirten Serumhülle“ gesprochen, welche die Milchkügelchen umgibt²⁾, durch „Molekularattraction“ an deren Oberfläche fixirt. Unter Serum ist aber hier nicht zu verstehen eine Lösung der Milchbestandtheile mit Ausschluss des Fettes und des Caseïns, sondern die Lösung sämmtlicher Milchbestandtheile excl. Fett. Es betheiligt sich sogar, wie die Analysen lehren, das Caseïn in höherem Grade bei der Bildung der Hüllen als die andern Stoffe. In den festen Bestandtheilen der Milchflüssigkeit excl. Fett sind enthalten in der Magermilch 37, im Rahm dagegen fast 47% „Stickstoffsubstanz“, wie es in der Zusammenstellung der Analysen bei König heisst. Es schien mir nun wichtig genug zu untersuchen, ob auch bei künstlichen Emulsionen eine solche Molekularattraction oder mechanische Absorption, wie wir sagen, nachzuweisen ist. Die Herstellung einer Emulsion von β -Leim mit reinstem, vollkommen säurefreiem Olivenöl, in welcher die Rahmschicht mit der unteren Flüssigkeit verglichen werden sollte, gelang nicht, viel leichter war es, die Erfahrungen von Landwehr³⁾ über die Betheiligung des thierischen Gummi bei der Emulgirung des Fettes benutzend, eine Emulsion mittelst Glykogenlösung zu bereiten. Die Analyse einer solchen Emulsion (Dr. Heffter nach Haidlen's Methode) ergab folgendes: es enthielten 100 Theile

1) Die Zahlen zur Berechnung sind entnommen: König, Chem. Zusammensetzung d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. 2. Aufl. Berlin 1882.

2) Vgl. u. A.: Kreusler, Landwirthschaftl. Jahrbücher. IV. 1875. S. 304.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie. IX. S. 361. 1885.

	Wasser	Glykogen	Fett
1) der unteren, stark opalescirenden Flüssigkeit	96,9	2,83	0,27
2) des Rahmes	78,67	10,04	11,29.

Während somit in der unteren Flüssigkeit auf 100 Theile Wasser 2,9 Theile Glykogen kommen, enthält die Rahmschicht deren 12,8 auf 100 Wasser, woraus zu schliessen ist, dass die Hülle der Fettkügelchen selbst noch sehr viel reicher an Glykogen ist. Diese Form der mechanischen Absorption verdient noch eingehender verfolgt zu werden.

Die mechanische Absorption kann unter Umständen beträchtlich störend wirken auf Untersuchungen, so u. A. beim Filtriren, besonders wenn es sich um nur kleine Mengen von Flüssigkeit handelt. Verringerung der Concentration einer Lösung beim Filtriren kann aber auch verschiedene andere Ursachen haben. Eine derselben ist oben schon besprochen, nämlich die chemische Einwirkung der Lösung auf das Filtrirpapier, die Bildung unlöslicher Verbindung, unvermeidlich z. B. bei Filtriren von Bariumhydrat. Eine dritte Ursache ist wieder mechanischer Art: es wirkt das Filtrirpapier auf die Lösungen wie ein Sieb, hält die die Wassermoleküle an Grösse stets übertreffenden Moleküle (oder auch Molekülgruppen-Micellen Naegeli's) der gelösten Substanzen zurück, sodass, wenn Lösungen durch sehr dicke Schichten von Filtrirpapier hindurchgehen, schliesslich reines Wasser ablaufen kann. Krysinski ¹⁾ hat über diese für die Theorie der Lösungen nicht unwichtige Erscheinung ausgedehnte Versuche angestellt.

1) Sitzungsber. d. Jen. Gesellsch. f. Med. u. Naturwissensch. f. d. J. 1884. Jena 1885. S. 8.