(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts
zu Berlin.)

Ueber das Harnack'sche aschenfreie Albumin.

Von

Dr. Br. Werigo.

Die Frage über das sogenannte aschenfreie Albumin, obgleich in der physiologischen Literatur vielfach discutirt, bleibt bekanntlich bis jetzt unentschieden: die Substanz, welche einige Autoren (Aronstein¹⁾, Alexander Schmidt²⁾) mittelst der Dialyse der albuminhaltigen Flüssigkeiten dargestellt haben und als aschenfreies Albumin betrachteten, erwies sich nach den anderen Untersuchungen (Heynsius³⁾, Winogradoff⁴⁾) als nicht aschenfrei. Ferner wurden die eigenthümlichen Eigenschaften dieses jedenfalls aschenarmen Eiweisses (Uncoagulirbarkeit in der Siedhitze, Löslichkeit im Wasser u. s. f.) aus dem Alkaligehalt der betreffenden Flüssigkeiten erklärt. In der allerneuesten Zeit hat Harnack⁵⁾ diese Frage wiederum angeregt und behauptet, es sei ihm gelun-

1) Aronstein: Ueber die Darstellung salzfreier Albuminlösungen mittelst der Diffusion. Pflüger's Arch. VIII. S. 75—93.

2) Alexander Schmidt: 1) Untersuchung des Eiereiweisses und Blutserums durch Dialyse. Beiträge d. Anat. u. Physiol. als Festgabe Karl Ludwig gewidmet. Leipzig 1874. S. XCIV—CXV; 2) Weitere Untersuch. d. Blutserums, des Eiereiweisses und der Milch durch Dialyse. Pflüger's Arch. XI. S. 1—52.

3) Heynsius: 1) Ueber die Eiweissverbindungen des Blutserums und des Hühnereiweisses. Pflüger's Arch. IX. S. 514—552; 2) Ueber das Albumin und seine Verbindungen. Pflüger's Arch. XI. S. 624—626 und XII. S. 549—596.

4) Winogradoff: Darstellung und Eigenschaften salzfreier Eiweisslösungen. Pflüger's Arch. XI. S. 605—610.

5) Harnack: Ueber die Darstellung u. d. Eigenschaften aschenfreien Albumins. Berichte d. deutschen chemischen Gesellsch. XXII. 1889. S. 3046—3052.

gen, ein wirklich aschenfreies Albumin darzustellen und zwar fast mit denselben eigenthümlichen Eigenschaften, die früher für das vermeintlich aschenfreie Albumin von Aronstein angegeben wurden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Salkowski habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Angaben von Harnack einer ausführlichen Prüfung zu unterwerfen.

Bei der Darstellung des aschenfreien Albumins ging Harnack von der von ihm früher untersuchten ¹⁾ Kupferverbindung des Albumins aus. Um das Albumin vom Kupfer zu trennen, löste Harnack diese Verbindung in einer reichlichen ²⁾ Menge von Natronlauge auf und liess die Lösung 24 Stunden lang ruhig stehen. Dadurch soll die Zersetzung der Kupfereiweissverbindung durch die Einwirkung des starken Alkalis eintreten, sodass jetzt die Neutralisation der Lösung mit Salzsäure die Ausscheidung nicht der Kupferverbindung, sondern des Albumins selbst bewirkt. Nach Auswaschung dieses Albumins (wobei ein grosser Verlust wegen der Löslichkeit desselben in Wasser stattfindet), erhält man eine Substanz, deren wichtigste Eigenschaften in Folgendem bestehen: sie löst sich leicht im Wasser auf, coagulirt nicht bei Siedhitze, wird durch Alkohol und Tannin nicht gefällt, wird gefällt im Gegentheil durch Mineralsäuren und Neutralsalzlösungen. Nach Verbrennung erweist sich diese Substanz als fast vollkommen aschenfrei.

Meine Versuche, bei denen ich zuerst ganz auf die von Harnack angegebene Weise verfuhr, haben seine thatsächlichen Angaben bestätigt: in der That erhält man auf dem von ihm angegebenen Wege eine Substanz, welche alle die von ihm angegebenen Eigenschaften zeigt. Nur in einer Beziehung habe ich von den Harnack'schen abweichende Resultate erhalten. Als ich aus der alkalischen Lösung der Kupfereiweissverbindung die Harnack'sche Substanz durch Neutralisation mit Salzsäure auszufällen suchte, konnte ich diese Substanz nur dann erhalten, wenn ich einen (obgleich kleinen) Ueberschuss von Säure hinzufügte. Bei genauer Neutralisation dagegen bekam ich immer dieselbe

1) Harnack: Untersuchung über die Kupferverbindungen des Albumins. Zeitschr. f. physiol. Chemie V, S. 198—210.

2) Im Orig. nicht gesperrt.

Kupferverbindung, von welcher ich ausging. Dabei erwies es sich als ganz gleichgültig, ob wir die alkalische Lösung der Kupfer-eiweissverbindung sofort oder nach Verlauf von 24 Stunden (wie es Harnack fordert) neutralisirten. Auf Grund dessen glaube ich, dass auch Harnack einen Ueberschuss von Säure angewandt hat, ohne dabei bemerkt zu haben, dass diesem Ueberschusse eine grosse Bedeutung zukommt.

Nachdem ich mich auf solche Weise von der Richtigkeit der thatsächlichen Angaben Harnack's überzeugt hatte, stellte ich mir die Aufgabe, die Untersuchung der erhaltenen Substanz weiter zu führen. Bei dieser Untersuchung habe ich zunächst bemerkt, dass die wässrige Lösung derselben eine sehr ausgeprägte saure Reaction aufweist. Da ich, wie früher bemerkt, zur Darstellung dieser Substanz einen Ueberschuss von Säure anwenden musste, d. h. dieselbe aus einer sauren Lösung fällte, so lag der Gedanke nahe, dass diese saure Reaction von der Beimischung von Salzsäure herrührt. Es hat sich in der That erwiesen, dass diese Vermuthung richtig ist: nach Ausfällung des Eiweisses aus der wässrigen Lösung durch Salpetersäure konnte ich im Filtrat durch Zusatz von AgNO_3 einen Niederschlag von AgCl bewirken.

Nach dieser Erfahrung musste ich selbstverständlich prüfen, ob vielleicht alle die merkwürdigen Eigenschaften des Harnack'schen Eiweisses nur dem Vorhandensein von HCl ihren Ursprung verdanken, ob vielleicht diese Substanz kein eigentliches Albumin, sondern nur ein dem Acidalbumin nahe stehender Körper sei. Zu dem Zwecke habe ich versucht, die Lösung der Harnack'schen Substanz durch sehr schwache Lösung von NaHO (80 mal verdünnte „Normalnatronlauge“) zu neutralisiren. Und dabei erwies sich, dass bei dieser Neutralisation ein reichlicher flockiger Niederschlag entsteht, welcher im Wasser nicht mehr löslich ist, aber sich ungemein leicht in einem kleinen Ueberschusse sowohl von Säure als Alkali löst. Die Untersuchung der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ergab, dass die Fällung vollständig ist: die empfindlichsten Reagentien auf Eiweisskörper (Phosphorwolframsäure) bewirken nur kaum bemerkbare Trübung.

Dadurch wird also unzweifelhaft bewiesen, dass die Substanz, welche Harnack als aschenfreies Albumin betrachtete, nur ein Derivat desselben darstellt, das seinen Eigenschaften zufolge den sogenannten Acid-

resp. Alkalialbuminaten nahe gestellt werden muss.

Dieses Resultat lässt uns begreifen, warum die Eigenschaften der von Harnack dargestellten Substanz mit den früher von Aronstein angegebenen Eigenschaften seines aschenfreien Albumins fast vollkommen übereinstimmen: der eine hat es mit saurer, der andere mit alkalischer Lösung zwei sehr nahe verwandter oder sogar einer und derselben Substanz zu thun gehabt. Nur im Verhalten des vermeintlich aschenfreien Albumins zu den Lösungen von neutralen Salzen zeigt sich nach Angaben beider Autoren ein kleiner Widerspruch, der übrigens auch sehr leicht gehoben werden kann.

Harnack giebt nämlich an, dass die wässrige Lösung seiner Substanz durch neutrale Salze ohne irgend welche Veränderung ausgefällt wird. Die Abwesenheit solcher Veränderungen wird dadurch bewiesen, dass die durch Salze ausgefällte Substanz nach dem Auswaschen wiederum ihre ursprünglichen Eigenschaften aufweist. Wenn man aber diese ausgefällte Substanz in der zur Ausfällung benutzten Salzlösung kocht, so verwandelt sie sich allmählig in eine nicht mehr in Wasser lösliche Modification: das Eiweiss wird in einen geronnenen Zustand übergeführt. Nach Aronstein und Schmidt wird ihre Substanz im Gegentheil durch neutrale Salze nicht gefällt, sondern gewinnt dadurch nur die Fähigkeit wieder beim Kochen zu coaguliren.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt nur darin, dass Harnack mit einer sauren und Aronstein mit einer alkalischen Lösung arbeitete: es erweist sich in der That, dass die Harnack'sche Substanz, wenn man sie durch Neutralisation mit Alkali fällt und in kleiner Menge von überschüssigem Alkali löst, durch neutrale Salzlösungen gleichfalls nicht mehr gefällt wird ¹⁾. Wenn man aber solche salzhaltige Lösung bis zum Kochen erwärmt, so geht das Eiweiss in eine coagulierte Modification über und scheidet sich vollständig aus.

Es kann nun die Frage entstehen, wie die von Harnack angegebene Darstellungsweise die Umwandlung von Albumin in

1) Solches Verhalten der sauren und alkalischen Lösung von Acid- resp. Alkalialbuminat zu den neutralen Salzlösungen ist schon längst bekannt. (Soyka, Pflüger's Arch. XII. S. 364.)

Albuminat herbeiführt. A priori sind in dieser Beziehung nur zwei Voraussetzungen möglich. Diese Umwandlung geschieht entweder schon bei Ausfällung der Eiweisslösung durch Kupfersalz, oder erst bei der nachfolgenden Wirkung der Reagentien auf Kupfereiweissverbindung.

Obgleich beim ersten Blicke die zweite Voraussetzung als viel wahrscheinlicher erscheint, da die Reagentien, welche auf Kupfereiweissverbindung wirken (Alkali und Säure) unzweifelhaft fähig sind, die in Rede stehende Umwandlung herbeizuführen, muss ich doch schon hier hervorheben, dass die Resultate meiner Untersuchung eher für die erste Voraussetzung sprechen. Deshalb halte ich es für wahrscheinlich, dass die Harnack'sche Kupfereiweissverbindung ein Analogon zu der als Alkalialbuminat bezeichneten Verbindung des Eiweisses mit Alkali darstellt: dasselbe Verhältniss zu dem Eiweissmoleküle, welches in der einen Verbindung das Alkali behauptet, wird in der anderen durch Kupfer vertreten. Von diesem Standpunkte aus wäre die Fällung des Eiweisses durch Kupfersalz (wahrscheinlich auch durch Salze anderer schwerer Metalle) analog der Wirkung des Alkalis: der einzige Unterschied bestände nur darin, dass in einem Falle eine lösliche, in dem anderen aber eine im Wasser unlösliche Verbindung entsteht. Diese Unlöslichkeit der Kupfereiweissverbindung könnte auch die Ursache sein, dass diese Verbindung so leicht entsteht, während wir, um durch die Wirkung von Alkali Alkalialbuminat zu erhalten, noch zu einer hohen Temperatur Zuflucht nehmen müssen. Auf solche Weise hat Harnack, meiner Meinung nach, vollkommen Recht, wenn er seine Substanz als schon in der Kupfereiweissverbindung präformirt ansieht; er hat nur Unrecht, wenn er sie als reines Albumin betrachtet.

Nachdem ich also den Standpunkt, von welchem ich das Verhältniss der Harnack'schen Substanz zu der Kupfereiweissverbindung betrachte, auseinandergesetzt habe, gehe ich jetzt zu den Beweisen über, die mir zur Verfügung stehen.

Zu Gunsten meiner Auffassung spricht schon die von Harnack¹⁾ flüchtig erwähnte Thatsache, von deren Richtigkeit ich

1) Auf S. 3049 bemerkt Harnack, dass seine Substanz durch Salze der schweren Metalle ausgefällt wird.

mich selbst überzeugt habe, dass das vermeintliche Albumin unter der Wirkung der Lösung von CuSO_4 wiederum in die ursprüngliche Kupfereiweissverbindung übergeführt wird, was unmöglich wäre, wenn das Eiweiss beim Uebergange der Kupferverbindung in die Harnack'sche Substanz irgend welche tiefgreifende Veränderungen erlitten hätte¹⁾. Diese einzige Thatsache, wenn sie nur mit voller Sicherheit festgestellt werden könnte, würde schon genügen, um unsere Anschauung vollkommen zu rechtfertigen. Leider ist es aber sehr schwer unzweifelhaft zu beweisen, dass der bei Wirkung von CuSO_4 auf eine Lösung der Harnack'schen Substanz entstehende Niederschlag der ursprünglichen Kupfereiweissverbindung ganz identisch ist. Auf Grund des äusseren Aussehens und der Reaktionen (Löslichkeit in Säure und Alkali) ist die Uebereinstimmung eine vollkommene. Da aber die Identität solcher complicirter Körper sogar durch die Elementaranalyse sehr schwer festzustellen ist, so muss man bei Beurtheilung der Identität in unserem Falle sehr vorsichtig sein.

Einen weiteren Beweis zu Gunsten meiner Anschauung habe ich in der Art und Weise, nach welcher die Harnack'sche Substanz aus der Kupfereiweissverbindung entsteht, gefunden.

Schon auf Grund des früher Gesagten musste ich zu der Ueberzeugung kommen, dass die Harnack'sche Auffassung der Reaktion, mittelst welcher er seine Substanz aus einer alkalischen Lösung der Kupfereiweissverbindung erhält, nicht ganz zutreffend ist. Wir haben nämlich gesehen, dass bei der genauen Neutralisation der alkalischen Lösung durch HCl sich nicht die Harnack'sche Substanz, sondern nur die ursprüngliche Kupfereiweissverbindung absetzt: um die Harnack'sche Substanz zu erhalten, muss man nothwendiger Weise eine entschieden saure Lösung vor sich haben. Es ist augenscheinlich, dass hierbei von der zersetzenden Wirkung des Alkalis auf die Kupfereiweissver-

1) Um die Harnack'sche Substanz wieder in die ursprüngliche Kupfereiweissverbindung überzuführen, genügt es übrigens nicht, bloss die Lösung von CuSO_4 hinzuzufügen: man muss ausserdem die Säure durch Alkali etwas abstumpfen. Die Nothwendigkeit eines solchen Verfahrens ist begreiflich auf Grund der Thatsache, dass die Kupfereiweissverbindung in der Säure löslich ist, sie kann deshalb nur bei Neutralisation der Lösung im Niederschlage erhalten werden.

bindung keine Rede sein kann, wenigstens in der Form, wie es Harnack annimmt. Deshalb musste ich nach Ursachen suchen, die bei den von Harnack angegebenen Bedingungen die Zersetzung der Kupfereiweissverbindung bewirken.

Folgende Vorstellung, die sich auf die allgemeinen Gesetze der Chemie stützt, schien mir am natürlichsten zu sein. Wenn die Kupfereiweissverbindung in der That eine Verbindung von Kupfer mit der Harnack'schen Substanz darstellt, so muss die Wirkung irgend welcher tiefgreifenden Reagentien (z. B. des starken Alkalis bei dem Harnack'schen Verfahren) ganz überflüssig sein. Es muss nämlich genügen, solche Bedingungen herzustellen, bei denen die Harnack'sche Substanz unlöslich erscheint: dann muss dieselbe nach dem Gesetze der Dissociation ausgeschieden werden. Wir haben früher gesehen, dass die Harnack'sche Substanz in salzreicher saurer Lösung unlöslich ist. Eben mit solcher Lösung haben wir bei dem Harnack'schen Verfahren zu thun: die reichliche Menge von Alkali, die Harnack zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung benutzt, dient bei nachfolgender Neutralisation durch HCl zur Bildung einer reichlichen Menge von NaCl , und der Ueberschuss von Säure, der, wie früher bemerkt, in diesem Falle nothwendig ist, bewirkt eine saure Reaction der Flüssigkeit.

Solche Auffassung der in Rede stehenden Reaction kann sehr leicht experimentell geprüft werden.

Harnack hat gezeigt, dass die Kupfereiweissverbindung sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure auflöst, ohne dabei irgend welche Veränderungen zu erleiden (bei der Neutralisation der Lösung scheidet sich wiederum die Kupfereiweissverbindung aus). Diese Eigenschaft benutzend, habe ich die Kupfereiweissverbindung in HCl (10 ccm officineller Salzsäure auf 1 Liter von destillirtem Wasser) gelöst und dann eine reichliche Menge von concentrirter NaCl -Lösung zugesetzt. Es erwies sich in der That, dass die Harnack'sche Substanz bei diesen Bedingungen ebenso gut und vollständig ausgeschieden wird, wie bei dem Harnack'schen Verfahren (es versteht sich von selbst, dass dabei alle Eigenschaften der erhaltenen Substanz auf das sorgfältigste durchgeprüft wurden) ¹⁾.

1) Die Richtigkeit dieser Auffassung habe ich noch auf eine andere

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass unsere Auffassung der bei Ausscheidung der Harnack'schen Substanz vor sich gehenden Reaction ganz richtig ist: diese Substanz kann unzweifelhaft ohne irgend welche Wirkung des Alkalis erhalten werden. Da aber auch die Wirkung der Säure von ganz untergeordneter Bedeutung ist (sie dient nur dazu, um eine Flüssigkeit herzustellen, in der die Harnack'sche Substanz bei Anwesenheit der Salze unlöslich ist), so ist es kaum möglich, dieser Wirkung die Umwandlung von Albumin in Acidalbumin zuzuschreiben: solche Umwandlung geht, wie bekannt, nicht so leicht vor sich, besonders bei der Anwesenheit einer reichlichen Menge von Salzen, wie es bei uns der Fall ist. Folglich wird dadurch ein neuer Beweis dafür beigebracht, dass die Umwandlung des Albumins in die Harnack'sche Substanz schon bei der Bildung der Kupfereiwässverbindung vor sich geht.

Unsere Vermuthung, dass die Kupfereiwässverbindung dem Alkalialbuminat analog sei, würde noch mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelungen wäre, zu zeigen, dass in dieser Verbindung Kupfer und Alkali einander vertreten können. Es gelang mir in der That, diesen weiteren Beweis beizubringen und zwar auf Grund der Versuche, bei denen ich die Löslichkeit der Kupfereiwässverbindung in Säure und Alkali genauer verfolgte.

Diese Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Die nach Harnack'schen Vorschriften im reinen Zustande dargestellte Kupfereiwässverbindung wurde in einer Reibschale möglichst gleichmässig zerrieben. Von dem auf solche Weise erhaltenen Brei wurde eine genau gewogene Portion in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht bei einer Temperatur von 120° C. im Luftbade getrocknet und zum zweiten Male gewogen. Andere ebenso genau gewogenen Portionen von demselben Brei (deren Gewicht im trockenen Zustande auf Grund der bei der ersten Portion erhaltenen Resultate berechnet wurde) wurden in

Weise geprüft. Die Harnack'sche Substanz ist nämlich unlöslich in verhältnissmässig concentrirten sauren Lösungen. Deshalb könnte man glauben, dass diese Substanz auch beim Hinzufügen von concentrirter HCl zu der sauren Lösung der Kupfereiwässverbindung ausgeschieden werden muss. Die Ausscheidung geht in der That vor sich, aber um dieselbe vollständig zu machen, muss man einen grossen Ueberschuss von Säure gebrauchen.

Bechergläser gebracht und hier in einer bestimmten Menge (im Ueberschusse) der titrirten NaHO -Lösung gelöst. Der Ueberschuss von Alkali wurde nun durch Säure (HCl) unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit bis zum Entstehen einer nicht mehr verschwindenden Trübung titirt. Da die von mir gebrauchten titrirten Lösungen von Säure und Alkali einander genau angepasst wurden (1 ccm Alkalilösung wurde genau durch 1 ccm Säure gesättigt), so konnte ich aus der Differenz der zur Auflösung und zur nachfolgenden Titrirung verbrauchten Quantitäten der Flüssigkeit ohne Weiteres die Alkaliquantität bestimmen, die zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung, oder besser gesagt, zum Erhalten derselben im gelösten Zustande nöthig ist.

Selbstverständlich kann man mittelst desselben Verfahrens auch die zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung nöthige Quantität von Säure bestimmen: hier muss man nur die Kupfereiweissverbindung im Ueberschusse von Säure auflösen und dann durch Alkali titriren.

Uebrigens modificirte ich immer das oben beschriebene Verfahren auf solche Weise, dass ich auf einmal die Löslichkeit der Kupfereiweissverbindung sowohl in Säure als in Alkali bestimmte. Diese Modification stellte nur die Fortsetzung und Ergänzung des beschriebenen Verfahrens dar und wurde folgendermaassen ausgeführt.

Nachdem das Titriren der alkalischen Lösung der Kupfereiweissverbindung durch Säure zu Ende gebracht worden war, fügte ich die neue Quantität von Säure hinzu, und zwar eine solche, welche zur Ausfällung und Wiederauflösung der Kupfereiweissverbindung genügend war. Da hier ein mehr oder minder grosser Ueberschuss von Säure nicht zu vermeiden ist, so titirte ich diesen Ueberschuss wiederum durch Alkali bis zur Entstehung des ersten constanten Niederschlages. Auf solche Weise konnte ich also genau die Quantität von Säure bestimmen, die zur Ausfällung der Kupfereiweissverbindung und zu deren Wiederauflösung nöthig ist. Ebenso verfuhr ich auch in dem Falle, wenn die Kupfereiweissverbindung vorläufig in Säure gelöst wurde. Hier aber musste ich das Alkali anwenden, um die Kupfereiweissverbindung zu fällen und wieder aufzulösen und deshalb bestimmte ich die zur Erreichung dieses Resultates nöthige Quantität von Alkali.

Da die von mir gebrauchten titrirten Lösungen von Säure

und Alkali, wie früher schon bemerkt, einander ganz genau angepasst wurden, so ist es selbstverständlich, dass die auf die oben beschriebene Weise bestimmten Quantitäten von Säure resp. Alkali nichts anderes als die Summe der zur Auflösung der Kupfereiwissverbindung nöthigen (in cem ausgedrückten) Quantitäten von Säure und Alkali darstellen. In der That, wenn wir z. B. die in Alkali gelöste Kupfereiwissverbindung durch Säure fällen und wiederauflösen, so kann nur ein Theil der verbrauchten Säure zur Auflösung dieser Verbindung dienen, der andere Theil aber muss vorläufig das die Kupferverbindung in Lösung haltende Alkali sättigen: der letzte Theil muss augenscheinlich dieser Quantität von Alkali genau entsprechen. Wenn wir annehmen, dass die zur Auflösung der Kupfereiwissverbindung nöthigen Quantitäten von Säure und Alkali einander äquivalent sind (was, wie wir es sogleich sehen werden, der Wirklichkeit entspricht), so müssen die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Quantitäten von Säure resp. Alkali zwei Mal so gross sein, wie die nur zur Auflösung nöthigen.

In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die Resultate zusammen, die von mir bei sechs solchen Versuchen ermittelt wurden.

No.	I Quantität der trockenen Substanz	II Die zur Auflösung nöthige Quantität von Säure resp. Alkali (in cem)	III Die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthige Quantität von Alkali resp. Säure (in cem)	IV Verhältniss zwischen diesen Quantitäten	V Die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali als Mittel aus den vorigen Zahlen genommen (in cem)	VI Berechnete Quantität des Natriums (in mgr)	VII Procentischer Gehalt an Natrium
1	1,0860 (S.)	10,4	19,8	1,94	10,066	11,073	1,020 %
2	2,5585 (Al.)	22,5	46,5	2,07	23	25,300	0,989 %
3	2,0987 (Al.)	19,2	39,2	2,04	19,466	21,413	1,020 %
4	2,3076 (S.)	20	38,4	1,92	19,466	21,413	0,928 %
5	3,0892 (S.)	26,5	53,2	2,01	26,566	29,223	0,946 %
6	2,9726 (S.)	26	51,2	1,97	25,733	28,307	0,952 %
Summe	14,1126	124,6	248,3	1,99	124,3	136,73	0,969

Zur Erläuterung dieser Tabelle muss ich Folgendes hinzufügen:
Die in der Spalte I neben den Quantitäten (in gr) der

trockenen Substanz in Klammern gestellten Buchstaben S. und Al. zeigen an, ob die Kupfereiweissverbindung von Anfang an in Säure (S.) oder in Alkali (Al.) aufgelöst wurde. Die in den Spalten II und III angeführten Zahlen stellen die auf die früher beschriebene Weise bestimmten Quantitäten (in cem der von mir gebrauchten titrirten Lösungen ausgedrückt) von Säure resp. Alkali dar, die zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung (II) und zu deren Ausfällung und Wiederauflösung (III) nöthig sind. In der Spalte IV ist das Verhältniss berechnet, welches zwischen den Zahlen der Spalten III und II besteht. Wir sehen sogleich, dass dieses Verhältniss der Zahl 2 immer sehr nahe steht, in Summe sogar derselben fast genau gleich ist. Indem wir uns auf die früher angeführten Betrachtungen stützen, können wir schliessen, dass die zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung nöthigen Quantitäten von Säure und Alkali einander äquivalent sind. Und deshalb können wir auch neben den in der Spalte II angeführten Zahlen die halbirten Zahlen der Spalte III als solche betrachten, welche die zur Auflösung der Kupfereiweissverbindung nöthigen Quantitäten von Säure resp. Alkali darstellen. Wenn wir also die entsprechenden Zahlen der Spalten II und III untereinander addiren und durch 3 dividiren, so erhalten wir die zur Auflösung nöthige Quantität von Säure, resp. Alkali, die gleichsam ein Mittel von 3 Versuchen darstellt. Diese in der Spalte V angebrachten Zahlen als viel genauere wurden von mir anstatt der Zahlen der Spalte II bei weiteren Berechnungen benutzt. In der Spalte VI ist die Quantität von Natrium in Milligrammen angeführt, welche den in der Spalte V befindlichen Zahlen entspricht (1 cem meiner titrirten Lösungen enthielt resp. entsprach 1,1 mg von Natrium). Und endlich ist in der Spalte VII der procentische Gehalt an Natrium in Bezug auf die Quantität von trockener Kupfereiweissverbindung ausgerechnet.

Wir bemerken sogleich, dass die Zahlen, welche den procentischen Gehalt an Natrium ausdrücken, nur in ziemlich engen Grenzen schwanken. In Anbetracht der Schwierigkeiten, welche der genauen Bestimmung im Wege stehen¹⁾, kann man sagen,

1) Diese Schwierigkeiten bestehen hauptsächlich darin, dass man den Punkt, wo man beim Titriren eine constante Trübung erhält, nur annähernd bestimmen kann; dem Momente, wo ein ganz deutlicher constanter Nieder-

dass diese Schwankungen ganz im Gebiete der Fehlergrenzen liegen und dass also die zur Auflösung von Kupfereiweissverbindung nöthige Quantität von Natrium in constanter Beziehung zur Quantität der zu untersuchenden Substanz steht.

Wenn wir die von Harnack angegebene Formel für Kupfereiweissverbindung annehmen und das Verhältniss der von uns erhaltenen Quantitäten von Natrium zum Molekulargewicht dieser Verbindung ausrechnen, so finden wir uns genöthigt zu schliessen, dass einem Moleküle genau 2 Atome von Natrium entsprechen. Die Kupferverbindung, mit der ich zu thun hatte, enthielt in einem Moleküle 2 Atome Kupfer, wie es mir eine speciell dazu ausgeführte Bestimmung gezeigt hatte. Das Molekulargewicht solcher Verbindung ist gleich 4740,8. Wenn wir annehmen, dass dieselbe sich nur dann auflöst, wenn 2 Atome Natriums auf ein Molekül in der Lösung vorhanden sind, so berechnen wir den procentischen Gehalt an Natrium gleich 0,970 %. Wir bemerken sogleich, dass alle Zahlen der angeführten Tabelle in der That um diese Zahl herum schwanken (1,020—0,928) und dass die Zahl, welche aus der Summe der bei allen 6 Versuchen erhaltenen Resultate berechnet wurde (0,969 %) mit derselben sogar ganz genau übereinstimmt.

Die Uebereinstimmung ist so auffallend, dass man es kaum vermeiden kann, die Auflösung von Kupfereiweissverbindung als einen chemischen Process zu betrachten, bei welchem Alkali und Säure in die Constitution des Eiweissmoleküles eingehen, indem sie wahrscheinlich das Kupfer aus seiner Verbindung verdrängen. Bezüglich dieses letzten Punktes bleibt es übrigens unbegreiflich, warum 2 Atome von Kupfer durch 2, nicht aber durch 4 Atome von Natrium verdrängt werden.

Wie dem auch sei, jedenfalls beweisen diese Versuche, dass wir hier mit einer solchen Eiweissart zu thun haben, welche fähig ist, Verbindungen mit Säure und Alkali einzugehen. Dadurch wird selbstverständlich unsere Voraussetzung, dass das mit Kupfer verbundene Eiweiss nicht als Albumin, sondern als eine Art von Alkalialbuminat betrachtet werden muss, im Wesentlichen bestätigt.

schlag entsteht, geht immer eine mehr oder minder stark ausgeprägte Opaleszenz der Flüssigkeit voran, so dass nur sehr schwer zu entscheiden ist, wo man beim Titriren anhalten soll.

Diese Versuche können ausserdem als Bestätigung der von Harnack für Kupfereiweissverbindung gegebenen Formel dienen. In der That, wenn wir auf Grund des aus der Summe aller Versuche berechneten Gehalts an Natrium das Molekulargewicht der Kupfereiweissverbindung berechnen wollen, so erhalten wir eine Zahl (4747,9), die mit der Harnack'schen Formel (4740,8) auffallend genau übereinstimmt.

Damit schliesse ich den ersten Theil meiner Untersuchung, der dem Qualificiren der Harnack'schen Substanz selbst und deren Verhältniss zu der Kupfereiweissverbindung gewidmet war. Ich kann nicht leugnen, dass die Beweise, welche ich für meine Vermuthung, dass die Kupfereiweissverbindung dem Alkalialbuminat gleichbedeutend ist, nicht so zwingend sind, um die Frage als ganz erledigt zu betrachten. Dennoch ist die blossе Möglichkeit, dass die Eiweisskörper bei ihrer Verbindung mit Metallen nicht als solche in Verbindung eingehen, sondern dabei mehr oder weniger tiefgreifende Veränderungen erleiden können, sehr wichtig. Fast alle Bestimmungen des Molekulargewichtes der Eiweisskörper, wörtüber wir verfügen, wurden an Eiweissverbindungen mit Metallen ausgeführt. Deshalb könnte man glauben, dass diese Bestimmungen nicht über das Molekulargewicht der Eiweisskörper, von denen man ausging, sondern nur über das Molekulargewicht ihrer Derivate Aufschluss geben. Das Molekulargewicht des genuinen Eiweisses möchte also viel höher als alle bis jetzt ermittelten Zahlen ausfallen. Der Gegenstand bedarf selbstverständlich einer weiteren Untersuchung, die auf Verbindungen des Eiweisses mit verschiedenen Metallen ausgedehnt würde.

Jetzt gehe ich über zu dem zweiten Theil meiner Untersuchung, welcher das Ziel hatte, die Löslichkeit der Harnack'schen Substanz in Säure und Alkali genauer zu verfolgen. Ich unternahm diese Untersuchung, da ich in der betreffenden Literatur keine genauen quantitativen Angaben darüber vorfand (keiner der Autoren, welche die Löslichkeit des Acid- resp. Alkalialbuminats in Säure und Alkali untersuchten, giebt die Quantitäten der zu den Versuchen gebrauchten trockenen Substanz an). Indessen sind die in dem ersten Theile beschriebenen Versuche über die Löslichkeit der Kupfereiweissverbindung im Stande, die Hoffnung zu erwecken, dass aus der Löslichkeit des Acid- resp. Alkalialbumi-

nats in Säure und Alkali die Schlüsse in Bezug auf das Molekulargewicht der betreffenden Substanzen gezogen werden können.

Die Methode, deren ich mich bediente, bedarf keiner weiteren Erklärung, da sie der früher in Bezug auf Kupfereiweissverbindung angewandten ganz identisch war.

Die ersten vorläufigen Versuche haben mir gezeigt, dass die Löslichkeit der Harnack'schen Substanz im Vergleich zu der Löslichkeit der Kupfereiweissverbindung viel grösser ist. Deshalb ist es nothwendig, um mehr oder minder genaue Resultate zu erhalten, sehr beträchtliche Mengen dieser Substanz bei den Versuchen anzuwenden. Dies ist aber ganz unmöglich, wenn man die Harnack'sche Substanz auf die von dem Verfasser angegebene Weise darstellt: man erleidet dann so grosse Verluste, dass die aus 20 Eiern dargestellte Menge ungefähr 1 g oder nur etwas mehr im trockenen Zustande beträgt, eine Quantität, welche für genaue Bestimmung als zu klein erscheint.

Daher bestand die erste Aufgabe, die ich zu lösen hatte, eine solche Modification des Harnack'schen Verfahrens zu ermitteln, bei welcher die Verluste an der darzustellenden Substanz möglichst klein ausfielen. Da die Verluste bei diesem Verfahren nur beim Auswaschen der aus der alkalischen Lösung durch Säure (oder aus der sauren Lösung durch NaCl) ausgefällten Substanz stattfinden und von der leichten Löslichkeit derselben im Wasser abhängen, so versuchte ich zum Auswaschen anstatt des Wassers die verdünnte (auf 1 Liter von destillirtem Wasser 50 ccm der officinellen Salzsäure) Salzsäure anzuwenden, in der die Harnack'sche Substanz sich verhältnissmässig schlecht auflöst. Dieses Auswaschen wurde fortgesetzt, bis in dem Filtrat keine Spuren von Kupfer nachweisbar waren. Nach dem nachfolgenden Auswaschen mit Wasser, welches solange dauerte, bis die Harnack'sche Substanz anfang, sich zu einer gallertartigen Masse umzuwandeln, wurde der ganze Niederschlag von dem Filter genommen, in grosser Menge von destillirtem Wasser vertheilt und unter gelindem Erwärmen aufgelöst. Die auf solche Weise erhaltene ganz klare Lösung der Harnack'schen Substanz wurde durch vorsichtige (tropfenweise) Neutralisation mit NaHO ausgefällt und durch Wasser ausgewaschen. Die so dargestellte Substanz zeigt, wenn man sie in kleiner Menge von HCl löst, alle diejenigen Eigenschaften, welche Harnack für seine Substanz angiebt.

Die ersten Versuche habe ich angestellt, ohne die Quantität der zu untersuchenden Substanz zu wägen. Auf Grund dieser Versuche wollte ich entscheiden, ob auch hier, wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit Kupfereiweissverbindung, ein ebenso einfaches Verhältniss zwischen den Quantitäten von Säure resp. Alkali besteht, die zur einfachen Auflösung einerseits und zur Ausfällung und Wiederauflösung andererseits nöthig sind. Die Versuche ergaben, dass hier kein solches constantes Verhältniss vorhanden ist, wie wir es aus der nachfolgenden Tabelle, wo die Resultate einiger solchen Versuche zusammengestellt sind, leicht ersehen können.

In dieser Tabelle sind die Zahlen, die in unmittelbar nacheinander folgenden Zeilen angeführt sind, solchen Versuchen entnommen, die an verschiedenen Portionen einer gewissen auf einmal dargestellten Quantität der Harnack'schen Substanz angestellt sind. Die Zwischenräume zwischen einzelnen Zeilen bedeuten also, dass die Versuche mit der von Neuem dargestellten Substanz ausgeführt wurden.

Die ersten zwei Spalten haben dieselbe Bedeutung, wie die Spalten II und III der früher in Bezug auf die Kupfereiweissverbindung angeführten Tabelle, und bedürfen also keiner weiteren

No.	I Die zur Auflösung nöthige Quantität von Säure resp. Al- kali (in cem)	II Die zur Ausfällung und Wiederauflö- sung nöthige Quan- tität v. Alkali resp. Säure (in cem)	III Das Verhältniss zwischen diesen Quantitäten	IV Die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali (in cem)	V Das Verhältniss zwischen den Zah- len der II. und IV. Spalte
1	10 (Al.)	23	2,300	10	2,300
2	13 (S.)	23	1,769	10	2,300
3	9,2 (S.)	17,8	1,935	8,6	2,070
4	10 (Al.)	19,6	1,960	10	1,960
5	3 (Al.)	4,4	1,467	3	1,467
6	3,8 (Al.)	5,6	1,474	3,8	1,474
7	1,5 (S.)	4,5	3,000	3	1,500
8	2 (S.)	6,4	3,200	4,4	1,452

Erläuterung. In der dritten Spalte sind die Verhältnisse zwischen den Zahlen der zwei ersten ausgerechnet. Wir ersehen sogleich,

dass hier von der Constanz der Zahlen keine Rede sein kann. Man könnte wohl glauben, dass diese Inconstanz davon herrührt, dass wir unserer Berechnung die in der Spalte I angebrachten Zahlen, welche bald die zur Auflösung nöthigen Quantitäten von Alkali bald die von Säure ausdrücken, zu Grunde gelegt haben. Es wäre in der That möglich, dass die Harnack'sche Substanz Verbindungen mit verschiedenen Mengen von Säure und Alkali eingeht und dann müsste das von uns berechnete Verhältniss sich jedenfalls als inconstant erweisen. Die richtige Zusammenstellung der gewonnenen Resultate fordert also, dass man sich in allen Versuchen entweder nur auf die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali oder nur auf diejenige von Säure stützt. Um dieser Forderung genug zu thun, habe ich in der Spalte IV der angeführten Tabelle die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali für alle Versuche zusammengestellt (in den Versuchen, bei welchen die Harnack'sche Substanz von Anfang an in Säure gelöst wurde, habe ich diese Quantität erhalten, indem ich aus der zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Quantität von Alkali die zur Auflösung verbrauchte Quantität von Säure abgezogen habe) und in der Spalte V das gesuchte Verhältniss dargestellt.

Wir sehen, dass dieses Verhältniss auch hier keine Constanz aufweist: bald ist es fast genau gleich 2, wie bei früheren Versuchen mit Kupfereiweissverbindung (N^o N^o 3 und 4), bald ist es beträchtlich grösser (N^o N^o 1 und 2), bald aber beträchtlich kleiner (N^o N^o 5, 5, 7 und 8). Was hier besonders in die Augen fällt, das ist die fast genaue Uebereinstimmung zwischen den Zahlen, die bei der Untersuchung einer auf einmal dargestellten Quantität der Harnack'schen Substanz ermittelt wurden. Auf Grund dessen könnte man vermuthen, dass die Ursache der beobachteten Verschiedenheiten in den Darstellungsbedingungen liegt. Und in der That gelang es mir bei weiterer Untersuchung, diese Ursache mit grosser Wahrscheinlichkeit aufzufinden.

Die Zahlen von einigen der oben angeführten Versuche (N^o N^o 3, 4, 5, 6, 7 und 8) könnten uns sehr leicht Veranlassung geben zu vermuthen, dass die zur Auflösung der Harnack'schen Substanz nöthigen Quantitäten von Alkali und Säure in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander stehen. Aus den Versuchen 3 und 4 können wir nämlich schliessen, dass diese Quantitäten einander aequivalent sind (bei solcher Aequivalenz müsste das

in der Tabelle berechnete Verhältniss gleich 2 sein), aus den Versuchen 5, 6, 7 und 8 aber, dass zwei Aequivalenten von Alkali ein Aequivalent von Säure entspricht (in diesem Falle müsste das in der Tabelle berechnete Verhältniss gleich 1, 5 sein). Ich glaubte, dass man zwischen diesen zwei Möglichkeiten auf folgende Weise entscheiden könne.

Nehmen wir an, dass wir einige Portionen der sauren und alkalischen Lösung der Harnack'schen Substanz vor uns haben, und dass in diesen Lösungen die Quantitäten von Säure und Alkali nur eben genügen, um diese Substanz im aufgelösten Zustande zu erhalten. Nehmen wir weiter an, dass wir im Voraus genau wissen, welche Quantitäten von Säure und Alkali nöthig sind, um in jeder Portion die Harnack'sche Substanz auszufällen und wieder aufzulösen. Füllen wir jetzt jede von diesen Portionen durch solche Quantitäten von Säure resp. Alkali, welche $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}$ der zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Menge ausmachen. Dann können wir überzeugt sein, dass wenigstens in einigen von diesen Portionen die hinzugefügten Quantitäten von Säure resp. Alkali entweder kleiner oder grösser sind, als es zur genauen Sättigung des vorhandenen freien Alkalis resp. Säure nothwendig ist, d. h. dass die Lösung noch eine gewisse Quantität von freier Säure resp. Alkali enthalten muss. Deshalb könnte man glauben, dass in einigen Portionen die Fällung der Harnack'schen Substanz nicht vollständig sein wird, da die in der Lösung befindliche freie Säure resp. Alkali einen Theil von dieser Substanz im aufgelösten Zustande erhalten muss. Diese gelöste Substanz muss selbstverständlich nach der Filtration in dem Filtrat durch Hinzufügung kleiner Mengen von Säure resp. Alkali nachweisbar sein. Es ist leicht einzusehen, dass daraus Schlüsse in Bezug auf die zur Auflösung der Harnack'schen Substanz nöthigen Mengen von Säure und Alkali unmittelbar gefolgert werden können ¹⁾.

1) Beim ersten Blicke könnte man glauben, dass solche Schlüsse viel einfacher zu bekommen sind, wenn man die Quantitäten von Säure resp. Alkali bestimmt, die zur genauen Neutralisation der Lösung nöthig sind. Es erwies sich aber, dass ein solches Verfahren ganz unbrauchbar ist, da nicht nur die saure, sondern auch die alkalische Lösung der Harnack'schen Substanz sauer (oder im äussersten Falle neutral) reagirt. Davon kann man

Solche Versuche wurden als Fortsetzung einiger der oben angeführten angestellt. Beim Ende jedes von diesen Versuchen hatte ich in der That eine solche Lösung, in der die Harnack'sche Substanz in Lösung zu halten, in jedem von diesen Versuchen wusste ich schon von vornherein, welche Quantität von Säure resp. Alkali zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthig war. In Bezug auf diesen letzten Punkt muss ich noch eine Bemerkung machen. In jedem Versuche, wo ich vorher die Quantität der zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Säure bestimmt habe, musste ich die nachfolgende Fällung durch Alkali vornehmen, und umgekehrt. Folglich konnten die nachfolgenden Versuche in der oben beschriebenen Weise nur unter der Voraussetzung ausgeführt werden, dass die auf experimentellem Wege bestimmten Quantitäten von Säure resp. Alkali, die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthig sind, ganz genau den Quantitäten von Alkali resp. Säure entsprechen, die beim Fortsetzen des Versuches zur Erreichung desselben Effects nothwendig sind. Obgleich diese Voraussetzung schon a priori sehr wahrscheinlich ist, habe ich dennoch einige speciell darauf gerichtete Versuche angestellt, bei denen ich mehrmals nacheinander die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Quantitäten von Alkali und Säure abwechselnd bestimmte. Als Beispiel führe ich die Resultate von 3 solchen Versuchen an.

sich sehr leicht überzeugen, wenn man die Versuche der Ausfällung und Wiederauflösung der Harnack'schen Substanz in einer Lösung vornimmt, in die man vorläufig einige Tropfen von Rosolsäure hinzugefügt hat. Wenn man sich auf die Angaben von Mörner (Pflüger's Arch. B. XVII. S. 474 und 475) stützt, so muss man also die Harnack'sche Substanz dem Alkalialbuminat, nicht aber dem Acidalbumin gleich setzen. Als eine von den Eigenschaften, welche beide Substanzen von einander unterscheiden sollen, giebt Mörner nämlich an, dass die alkalische Lösung von Alkalialbuminat nicht alkalisch, wie die des Acidalbumins, sondern sauer oder im äussersten Falle neutral reagirt. Wenn wir das im ersten Theile der vorliegenden Untersuchung Gesagte in Betracht ziehen, so können wir in solchem Verhalten der Harnack'schen Substanz nur einen weiteren Beweis zu Gunsten der dort entwickelten Ansichten erblicken.

1. Versuch. Alkalische Lösung.

Die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthige Quantität von Säure = 3,7 cem	
„ „ „ „ „	von Alkali = 3,7 cem
„ „ „ „ „	von Säure = 4 cem
„ „ „ „ „	von Alkali = 3,9 cem

2. Versuch. Alkalische Lösung.

Die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthige Quantität von Säure = 23 cem	
„ „ „ „ „	von Alkali = 22 cem

3. Versuch. Saure Lösung.

Die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthige Quantität von Alkali = 25 cem	
„ „ „ „ „	von Säure = 24 cem

Diese Versuche stimmen untereinander so gut überein, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die oben gemachte Voraussetzung richtig ist, und dass wir also eine volle Möglichkeit hatten, die in der vorigen Tabelle angeführten Versuche auf die oben beschriebene Weise fortzusetzen.

Solche Versuche haben ein ganz unerwartetes Resultat ergeben, dass nämlich in allen Portionen die Fällung der Harnack'schen Substanz vollständig ist: man kann in dem Filtrat nicht nur durch Hinzufügung kleiner Quantitäten von Säure resp. Alkali, sondern auch bei Hinzusetzung von Phosphorwolframsäure (zu der vorläufig mit Salzsäure angesauerten Flüssigkeit) keinen merklichen Niederschlag erhalten (bei Hinzufügung von Phosphorwolframsäure erhält man übrigens eine Trübung, welche aber in allen Portionen ganz gleich ausfällt und wahrscheinlich von der geringen Löslichkeit der Harnack'schen Substanz in neutralen Flüssigkeiten herührt).

Auf Grund dessen können wir also zu dem folgenden Schlusse gelangen: Wenn bei Ausfällung der Harnack'schen Substanz durch Neutralisation der grösste Theil von Substanz sich im Niederschlage befinden muss, so reisst er auch denjenigen Theil mit, welcher sich in der Lösung befinden könnte, da er noch eine gewisse Quantität von freier Säure resp. Alkali vorfindet. Der Ueberschuss von Alkali und Säure wird dabei auch mitfortgerissen, wie wenigstens aus der neutralen Reaction der zurückbleibenden Flüssigkeit zu schliessen ist.

Also wenn man die Harnack'sche Substanz durch Neutralisation fällt, so kann man niemals überzeugt sein, dass die erhaltene Substanz ganz frei von Säure oder Alkali ist: immer bleibt es möglich, dass kleine (in verschiedenen Fällen verschiedene) Mengen von diesen Reagentien durch den Niederschlag mitgerissen worden sind. Es ist leicht einzusehen, dass dadurch die Versuche, welche man in Bezug auf die Löslichkeit des Niederschlages in Säure resp. Alkali anstellt, mehr oder weniger gestört werden. Deshalb können die bei solchen Versuchen ermittelten Zahlen keineswegs als ganz zuverlässig gelten: diese Zahlen müssen immer bald zu gross bald zu klein ausfallen.

Auf Grund des oben Gesagten können wir eine wichtige Regel ableiten, die wir bei der Behandlung der bei weiteren genauen Versuchen über die Löslichkeit der Harnack'schen Substanz ermittelten Zahlen zu beobachten haben. Wir können nämlich keineswegs die zur Auflösung dieser Substanz nöthigen Quantitäten von Alkali resp. Säure in Betracht ziehen, sondern müssen uns nur auf die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthigen Quantitäten beschränken. Deshalb sind in der nachfolgenden Tabelle, wo ich die Resultate solcher Versuche zusammenstelle, nur diese letzten Zahlen angegeben.

No.	I Quantität der trockenen Har- nack'schen Sub- stanz (in g)	II Quantität von Säure resp. Alkali, die zur Ausfällung und Wiederauflösung nöthig ist (in cem)	Erste Voraussetzung		Zweite Voraussetzung	
			III Quantität von Na- trium (in Mgr)	IV Procentischer Ge- halt an Natrium	V Quantität von Na- trium (in mgr)	VI Procentischer Ge- halt an Natrium
1	3,1989 (Al.)	19,6	10,780	0,337 %	14,373	0,449 %
2	2,5950 (S.)	17,8	9,790	0,377 %	13,053	0,503 %
3	2,4634 (S.)	17,2	9,469	0,384 %	12,613	0,512 %
4	2,7024 (S.)	19,2	10,560	0,391 %	14,080	0,521 %
Summe	10,9597	73,8	40,590	0,370 %	54,12	0,494 %

Die ersten zwei Spalten der angeführten Tabelle bedürfen keiner weiteren Erläuterung. In den übrigen habe ich die Resultate der Berechnungen angeführt, die sich auf zwei verschiedene Voraussetzungen stützen. In den Spalten III und IV sind die

Zahlen enthalten, die ich bei der Voraussetzung bekommen habe, dass die zur Auflösung nöthigen Quantitäten von Alkali und Säure einander aequivalent sind. Zur Berechnung der zur Auflösung nöthigen Quantität von NaHO-Lösung musste ich folglich die in der Spalte II angebrachten Zahlen durch 2 dividiren, und zur Berechnung der Quantität von Natrium die erhaltenen Zahlen mit 1,1 (der Quantität von Natrium, die 1 cct. meiner titriten Lösung enthielt) multipliciren. In der Tabelle sind nur diese letzten Zahlen angeführt (Spalte III) und auf Grund derselben der procentische Gehalt an Natrium berechnet (Spalte IV). Der Berechnung der in den Spalten V und VI enthaltenen Zahlen habe ich die Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali zweimal so gross ist, wie die der Säure. Deshalb musste ich $\frac{2}{3}$ der in der Spalte II enthaltenen Zahlen als die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali betrachten und auf Grund deren die Quantität von Natrium (Spalte V) und den procentischen Gehalt (Spalte VI) berechnen.

Wenn wir das Molekulargewicht der Harnack'schen Substanz gleich 4618 setzen (die von Harnack angegebene Zahl) und annehmen, dass einem Moleküle derselben 1 Atom von Natrium entspricht, so berechnen wir den procentischen Gehalt an Natrium gleich 0,498 %, eine Zahl, die den in unserer Tabelle auf Grund der zweiten Voraussetzung berechneten (0,449—0,521, im Mittel 0,494 %) sehr nahe steht.

Indem wir uns auf diese Uebereinstimmung stützen, könnten wir annehmen, erstens, dass unsere zweite Voraussetzung der Wirklichkeit entspricht und dass also die Aequivalente der zur Auflösung der Harnack'schen Substanz nöthigen Mengen von Alkali und Säure sich zu einander wie 2 : 1 verhalten, und zweitens, dass zur Auflösung in das Molekül der Harnack'schen Substanz nur ein Atom von Natrium eintreten muss. Daraus folgt selbstverständlich, dass zur Auflösung in HCl nur ein halbes Atom von Cl nothwendig ist, was nur unter Voraussetzung möglich ist, dass die von Harnack angegebene Formel verdoppelt werden muss ¹⁾.

1) Im Text habe ich angenommen, dass die zur Auflösung nöthige Quantität von Alkali zwei Mal so gross ist wie die entsprechende Quantität

Ich halte mich jedoch nicht für berechtigt, diesen Schluss als das einzig Mögliche zu betrachten: die von mir erlangten Resultate können sehr leicht noch auf eine andere Weise erklärt werden.

Diese Erklärung stützt sich auf den von uns schon früher gemachten Schluss, welcher lautet: Wenn bei Ausfällung der Harnack'schen Substanz durch Neutralisation der grösste Theil von Substanz sich im Niederschlage befinden muss, so reisst er auch denjenigen Theil mit, welcher sich in der Lösung befinden könnte, da er noch eine gewisse Quantität von freier Säure resp. Alkali vorfindet. Man könnte wohl glauben, dass dieses Mitreissen nicht nur bei der Ausfällung, sondern auch bei der Auflösung der Harnack'schen Substanz vorhanden ist, und dass also zu dem oben angeführten noch ein folgender Schluss hinzugefügt werden kann: Wenn bei Auflösung der Harnack'schen Substanz der grösste Theil derselben sich in Lösung befinden muss, so führt er in die Lösung auch denjenigen Theil mit über, welcher sich noch im Niederschlage befinden musste, da er keine entsprechende Quantität von Alkali resp. Säure vorfindet.

Von diesem Standpunkte aus könnten unsere Resultate auch unter der Voraussetzung erklärt werden, dass zur Auflösung der Harnack'schen Substanz in Säure resp. Alkali ein Atom sowohl von HCl als von Na. in das Molekül eintreten soll, und dass also kein Grund vorhanden ist, die Harnack'sche Formel zu verdoppeln. Das oben erwähnte Mitreissen könnte uns dabei verständlich machen, warum die in den Spalten III und IV unserer letzten Tabelle angeführten Zahlen, die nämlich auf Grund dieser Voraussetzung berechnet wurden, zu klein erscheinen.

Wie dem auch sei, mag die erste oder die zweite Voraussetzung richtig sein, jedenfalls ist es unzweifelhaft, dass wir es bei Auflösung der Harnack'schen Substanz mit einer Bildung von bestimmten chemischen Verbindungen zu thun haben, welche

von Säure. Diese Voraussetzung ist augenscheinlich ganz willkürlich: ebenso gut kann man annehmen, dass die zur Auflösung nöthige Quantität von Säure doppelt so gross ist, wie die des Alkalis.

mit der von Harnack angegebenen (einfachen oder verdoppelten) Formel leicht in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Zum Schlusse will ich die Gelegenheit ergreifen, die angenehme Pflicht zu erfüllen und dem hochverehrten Herrn Prof. Sal-kowski für die Rathschläge, die er mir bei meiner Untersuchung angedeihen liess, meinen innigsten Dank öffentlich abzustatten.

Studien zur Physiologie der Flimmerbewegung.

Von

Max Verworn,

Dr. med. et phil., Jena.

Hierzu 3 Holzschnitte.

Nachdem die grundlegenden Arbeiten von Purkyně und Valentin über die Physiologie der Flimmerbewegung eine ziemlich reichhaltige Litteratur hervorgerufen hatten, scheint mit den ausgezeichneten Untersuchungen von Engelmann das Interesse für diesen Gegenstand fast gänzlich erschöpft zu sein, denn in den letzten 20 Jahren haben sich nur wenige Forscher zu einem eingehenderen Studium der Flimmerbewegung angeregt gefühlt. Der Grund dafür ist offenbar nur in der einseitigen Entwicklung der heutigen Physiologie zu suchen, sonst wäre diese Erscheinung sehr auffallend, weil einerseits die grosse Verbreitung der Flimmerbewegung, selbst in jeder kleineren Abtheilung des Thierreiches und zum Theil auch im Pflanzen- und Protistenreiche, der Flimmerbewegung eine weitgehende biologische Bedeutung verleiht und weil andererseits grade die Hauptfragen, nämlich die, welche sich auf das Zustandekommen der Vorgänge bei der Flimmerbewegung beziehen, noch nicht beantwortet, ja zum Theil noch garnicht genügend präcisirt worden sind. Letzteres gilt für das Problem, das den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen bildete, für das Problem der Coordination der Flimmerbewegung, d. h.