Drechsel: Darstellg. krystallisirter Eiweissverbdgn. 331

Brombestimmung in dem zuerst übergegangenen Theile ergab nämlich folgendes Resultat:

0,2060 Grm. Substanz gaben 0,4263 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,1814 Grm. Brom = 88,05 %.

Die Möglichkeit einer Beimischung von Methylenbromid erscheint somit ausgeschlossen, da dasselbe vermöge seines niedrigeren Siedepunktes zuerst hätte übergehen, und dadurch dieses erste Destillat an Brom hätte reicher sein müssen.

Weitere Versuche konnten wegen der zu geringen Menge des Products nicht ausgeführt werden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1879.

Ueber die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Vor einiger Zeit theilte O. Schmiedeberg¹⁾ eine Methode mit zur Darstellung der Paranusskrystalle, welche im Wesentlichen darauf beruht, dass die wässrige Lösung der Paranusskrystalloide mit Kohlensäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag bei 35° mit Magnesia und Wasser digerirt, und die so erhaltene Lösung bei derselben, möglichst constant erhaltenen Temperatur eingedampft wird. Alsdann bekommt man bis mohnkorngrosse, vielflächige, krystallinische Körner, welche sich durch Abschlämmen leicht von etwas mit ausgeschiedener amorpher Substanz trennen lassen. Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es mir ebenfalls gelungen, nach dieser Methode die beschriebenen Körner zu erhalten, allein dieselben waren stets in eine zähe Masse eingebettet, von welcher sie sich kaum trennen liessen. Da

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 205.

aber überhaupt die Methode zahlreiche Schwierigkeiten darbietet, deren hauptsächlichste in der Erhaltung einer völlig constanten Temperatur während der Digestion mit Magnesia, dem Filtriren und nachherigen Abdampfen besteht, so suchte ich nach einer anderen, einfacheren, und habe zuletzt folgende als bequem und rasch zum Ziele führend erkannt. Man bringt nämlich das Filtrat, welches die Magnesiaverbindung enthält, anstatt in den Brütöfen, in einen Dialysator, und setzt diesen in absoluten Alkohol. Alsdann diffundirt das Wasser sehr geschwind zum Alkohol, und aus der Lösung scheiden sich kleine krystallinische Körner ab, welche nicht in einer zähen Masse eingebettet, sondern sämmtlich isolirt sind, und sich durch Rühren so leicht und vollständig aufschlämmen lassen, wie irgend ein anderer krystallinischer Niederschlag. Um dieselbe von der Mutterlauge zu befreien, bringt man sie auf ein Filter (am besten Sandfilter in einer weiten Röhre), wäscht sie zunächst mit 5 % Alkohol, später mit absolutem, sodann mit reinem Aether, und trocknet sie schliesslich durch Darüberleiten eines trocknen Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur. So dargestellt bildet der Körper ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches anscheinend in Wasser nicht mehr löslich ist; von demselben wurde vorläufig eine Wasser- und Magnesiabestimmung gemacht und die Zahlen mit denen verglichen, welche durch die Analyse von nach Schmiedeberg erhaltenen Krystallen erhalten wurden.

1) Krystalle mit Alkohol dargestellt: 0,5270 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0730 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0065 Grm. Magnesia beim Glühen.

2) Krystalle nach Schmiedeberg: 0,3870 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0300 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0050 Grm. Magnesia beim Glühen.

Hiernach enthält die Substanz 1) 13,8 % H_2O , dagegen 2) 7,7 % H_2O , während der Magnesiagehalt der getrockneten Substanzen derselbe ist, nämlich bei 1) 1,43 %, bei 2) 1,40 %. Die Magnesia zeigte einen ganz schwachen Stich in's Gelbliche, enthielt also eine Spur Eisen. Wenn diese Bestimmungen auch nur als vorläufige gelten sollen, so zeigen

sie doch deutlich, dass nach beiden Methoden dieselbe Verbindung, allerdings mit verschiedenem Krystallwassergehalt, erhalten wird. Die Mutterlauge der Schmiedeberg'schen Krystalle giebt, weiter eingedampft, endlich einen amorphen, gummiähnlichen, in Wasser leicht löslichen Rückstand, der noch viel Eiweiss enthält, ebenso wie die Mutterlauge von den anderen Krystallen.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens, welches ich der Kürze halber einfach als „Alkoholdialyse“ bezeichnen will, lassen sich auch noch andere Eiweissverbindungen krystallinisch darstellen. Wenn man den bei 35° bereiteten wässrigen Auszug der Paranusskrystalloide erkalten lässt, so scheidet sich allmählich eine öartige Masse an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes aus, welche bei weiterer Abkühlung auf 0° noch etwas zunimmt und zu einer körnigen krystallinischen Masse erstarrt. Filtrirt man die obenstehende Flüssigkeit bei 0° ab, und leitet Kohlensäure in das Filtrat, so erhält man keinen Niederschlag, obwohl die Flüssigkeit viel Eiweiss enthält. Die durch Abkühlung ausgeschiedene Masse löst sich in Wasser nicht ganz klar, wohl aber auf Zusatz einer Spur Natron, und diese Lösung giebt mit Kohlensäure einen starken, undeutlich krystallinischen Niederschlag, der sich mit kohlensäurehaltigem Wasser gut auswaschen lässt.

1,140 Grm. desselben verloren bei 110° 0,062 Grm. und hinterliessen beim Glühen nur 0,001 Grm. Asche = 0,09 % der getrockneten Substanz.

Wurde die wässrige Lösung der Paranusskrystalloide der Alkoholdialyse unterworfen, so schieden sich schön körnig krystallinische Massen ab, welche, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet wurden. Die Wasser- und Aschebestimmung gab folgende Werthe:

1,344 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,208 Grm. H_2O = 15,5 % und hinterliessen beim Glühen 0,0773 Grm. Na_2CO_3 = 0,04521 Grm. Na_2O = 3,98 %.

Berechnet man aus dieser Zahl die Menge Eiweiss, welche in der bei 110° getrockneten Verbindung mit 1 Mol. Na_2O (62 Thle.) verbunden ist, so findet man 1496 Thle.,

während sich aus den beiden oben angeführten Analysen der Magnesiaverbindungen die Zahlen 2757 und 2817 für 1 Mol. MgO (40 Thle.) ergeben. Diese Zahlen stehen nahezu in dem Verhältniss von 1:2 und würden bedeuten, dass in dem Molekül des Eiweisses unter den eingehaltenen Bedingungen doppelt so viel Wasserstoffatome durch Natrium, wie durch Magnesium vertreten werden.

Zur Rechtfertigung der Bezeichnung „Alkoholdialyse“ für das eingeschlagene Verfahren möge die Beobachtung dienen, dass in allen Fällen, wo darauf geprüft wurde, in der alkoholischen Aussenflüssigkeit stickstoffhaltige Substanzen angetroffen wurden, dass mithin eine Diffusion aus der wässrigen in die alkoholische Flüssigkeit wirklich stattgefunden hatte. Vielleicht sind auf diese Weise Substanzen entfernt worden, welche durch ihre Anwesenheit die Krystallisation der Eiweissverbindungen erschweren.

Bei Anstellung der mitgetheilten Versuche habe ich mich der dankenswerthen Unterstützung der Herren Arthur Ernst und Fritz Gräger zu erfreuen gehabt.

Schliesslich will ich noch darauf hinweisen, dass die Alkoholdialyse auch bei der Analyse eiweisshaltiger thierischer Flüssigkeiten gute Dienste zu leisten verspricht. Herr John Haycraft aus Brighton stellte auf meine Veranlassung Versuche an, den Harnstoff auf diese Weise im Blute zu bestimmen. Er unterwarf Hundebhut in etwa 4 Mm. dicker Schicht der Alkoholdialyse, wobei dasselbe nach einigen Stunden fest wurde; die feste Masse wurde sorgfältigst von der Membran abgelöst, mit etwas Wasser zerrieben und nochmals in den Apparat gebracht. Nunmehr backte die Masse nicht mehr zusammen und konnte durch einfaches Aufgiessen von wenig Wasser und Dialysiren gegen neue Mengen Alkohol ausgewaschen werden. Die alkoholischen Diffusate wurden mit Oxalsäure versetzt und auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand mit Petroleumäther gewaschen, sodann in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, und im Rückstande von dieser Lösung der Harnstoff nach Bunsen bestimmt. In einem Falle wurden in

100 Cc. Hundeblut 0,058 Grm. Harnstoff gefunden, also bedeutend mehr, als z. B. Picard im menschlichen Blute fand (0,016 in 100 Thle.). Selbstverständlich war in anderen Versuchen nicht verabsäumt worden, die Gegenwart des Harnstoffs durch die charakteristische Probe mit Salpetersäure nachzuweisen, wozu 10—30 Cc. Blut ausreichen.

Mit der Fortsetzung der beschriebenen Versuche bin ich noch beschäftigt.

Leipzig, den 24. April 1879.

Ein vereinfachtes Gasometer;

von

G. Attenkofer.

Im Gegensatz zu den bisherigen Gasometern für Laboratorienzwecke ist dieses so construirt, dass es sich sehr leicht transportiren lässt und auch eine weniger schonende Behandlung verträgt. Soll das Gasometer mit Wasser gefüllt werden, so öffnet man den Hahn *A*, bringt ihn mit einer Wasserleitung in Verbindung und lässt die Luft durch den Hahn *B* entweichen (Fig. 1). Das Gasometer lässt die Luft vollständig durch Wasser verdrängen.

Will man das betreffende Gas einleiten, so geschieht dies durch den Hahn *B*; bei *A* setzt man eine Kautschukröhre an, so dass sie mit dem Rohr *C* eine Hebevorrichtung bildet. Ganz constant füllt sich das Gasometer. Ist die Füllung beendet, so wird *B* geschlossen; *A* bleibt offen, und der hier angebrachte Schlauch wird in ein Gefäss mit Wasser gesteckt, wodurch die Veränderung des Gas-

Fig. 2.

Fig. 3.