

## XXXV.

### *Ueber die Zusammensetzung einiger thierischen Substanzen.*

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. de Néerlande p. 104.*)

Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der wesentlichsten Substanzen des Thierreiches, des Faserstoffes, des Eiweissstoffes und der Gallerte beschäftigt. Seit der Bekanntmachung dieser Arbeit fuhr ich fort, diese Körper zu untersuchen. Berzelius theilte mir über die veröffentlichten Resultate einige Bemerkungen mit und ertheilte mir gute Rathschläge, für welche ich ihm meinen aufrichtigen Dank sage.

Bei Vermeidung zweier Hindernisse, welche aus der Anwesenheit der Salze, des Phosphors und des Schwefels entstanden, bin ich jetzt zu numerischen Resultaten gelangt, die zwar von den vorigen nicht gänzlich abweichen, aber doch zuverlässiger und bestimmter sind. Ich will hier einen Auszug davon geben, während ich den Leser hinsichtlich der Details auf das *Archief T. 6.* verweise.

Bei meinen vorigen Versuchen nahm ich keine Rücksicht auf den Schwefel und Phosphor, die sich als integrirende Theile in diesen Körpern befinden. Wegen der Anwesenheit dieser zwei einfachen Körper konnte die Analyse mit Kupferoxyd kein genaues Resultat geben, wie sich später ergeben wird. Andererseits blieb noch ein Problem zu lösen übrig, die sowohl beigemengten als mit der reinen thierischen Substanz verbundenen Salze eben sowohl als den freien Schwefel und Phosphor abzuscheiden und die dabei entstehenden reinen organischen Körper zu untersuchen.

#### *I. Menge des Schwefels in dem Faser- und Eiweissstoffe.*

Freier Schwefel findet sich in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums, in dem Faserstoffe, so wie in mehreren anderen thierischen Substanzen. Verbrennt man diese Stoffe mit Kupferoxyd, so bildet sich schweflige Säure, die den Kohlenstoffgehalt grösser erscheinen lässt.

Zur Bestimmung dieses Schwefels kann man zwei Wege

einschlagen. Man kann entweder den (zuvor mit Essigsäure gesättigten, nach dem Trocknen mit Wasser gekochten und von Neuem bei 120° getrockneten) Eiweissstoff mit Salpeter verbrennen, den Rückstand auflösen, ihn mit einer Säure übersättigen und durch ein Barytsalz fällen; oder man kann diese Substanzen mit Königswasser oder Salpetersäure kochen. Durch dieses Kochen wird der ganze organische Körper zersetzt und der Schwefel gesäuert, den man alsdann durch ein Barytsalz fällen kann. Diese beiden Verfahrensarten gaben mir dieselben Resultate. Aber bei Anwendung des letzteren Verfahrens muss man das Kochen mit starker Salpetersäure so lange fortsetzen, bis man keine Spuren eines dem Anscheine nach fettigen Körpers, der auf der Oberfläche schwimmt, mehr bemerkt.

Nun fällt man aber beim Verbrennen und Säuern des Schwefels mittelst eines Barytsalzes noch eine Menge Schwefelsäure, nämlich die, welche zu den schwefelsauren Salzen gehört, die immer mit den erwähnten Substanzen verbunden sind und die man durch kochendes Wasser nicht ganz entfernen kann.

Von diesen letzteren kann man diese Theile sehr leicht befreien. Wenn man sie mit schwacher Chlorwasserstoffsäure so lange digerirt, bis ein Barytsalz in dem Aufgusse keinen Niederschlag mehr erzeugt, hat man das ganze schwefelsaure Salz ausgezogen und es auflöslich gemacht. Dieses schwefelsaure Salz ist schwefelsaurer Kalk. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Salzes wird mittelst eines Barytsalzes gefällt und die Menge des freien Schwefels aufgefunden, wenn man die letztere Menge von der durch die Salpetersäure oder den Salpeter gefundenen ersteren Menge abzieht.

Man sieht leicht, dass beim Fällen der Auflösungen des Faser- und Eiweissstoffes durch Metallsalze in jedem Falle mit dem Albuminate und Fibrate ein schwefelsaures Metallsalz gefällt wird, wenn das gebildete schwefelsaure Metallsalz in Wasser unlöslich ist.

Durch in's Einzelne gehende Versuche bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

I. Der in dem schwefelsauren Kalk des Eiweisses der Hühnereier enthaltene Schwefel beträgt 0,08.

Der Schwefel von der Oxydation desselben Körpers beträgt:

0,42	0,49	0,52	0,43	Mittel 0,46,
------	------	------	------	--------------

woraus sich als freier Schwefel ergibt 0,46 — 0,08 = 0,38.

II. Der in dem schwefelsauren Kalke des Eiweissstoffes von Rinds- und Schöpsenblut enthaltene Schwefel beträgt 0,06.

Der Schwefel von der Oxydation derselben Körper beträgt:

0,69 0,78 0,74 Mittel 0,74,

woraus sich als freier Schwefel ergibt  $0,74 - 0,06 = 0,68$ .

III. Der in dem schwefelsauren Kalke des Faserstoffes vom Rinde enthaltene Schwefel war kaum bemerkbar \*).

Der Schwefel von der Oxydation desselben Körpers betrug:

0,35 0,37 Mittel 0,36.

Ich muss noch beifügen, dass die angeführten Substanzen alle durch Alkohol und kochendes Wasser gereinigt wurden. Unterlässt man das Kochen mit Wasser, so werden noch andere schwefelsaure Salze in den thierischen Stoffen zurückgehalten. Wird das Eiweiss der Eier vor dem Abdampfen durch Essigsäure gesättigt, so erhält man 0,74 Procent Schwefel vermittelst der Oxydation des Eiweissstoffes. Wahrscheinlich gehört die Hälfte dieser Menge dem Schwefelalkali an, das man durch Kochen mit Wasser entfernen kann. Das Serum giebt in jedem Falle 0,74 Procent.

## II. Menge des Phosphors in dem Eiweiss- und Faserstoffe.

Diese Substanzen enthalten bekanntlich phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia. Beim Fällen von Auflösungen dieser Körper durch Metallsalze werden phosphorsaure Metallsalze durch die Fibrat- und Albuminate so oft gefällt, als die phosphorsauren Salze im Wasser unlöslich sind.

Man kann diese Körper von den phosphorsauren Salzen durch lange anhaltendes Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befreien, wodurch die phosphorsauren Erden aufgelöst werden. Zugleich wird aber auch die organische Substanz zerstört, was jedoch die Bestimmung der Menge der Phosphorsäure nach Berthier's Verfahren nicht hindert. Ich wog eine Menge Eisendraht, von dem ich zuvor die Menge des reinen Eisens bestimmt hatte, löste sie in Salpetersäure auf, brachte das Ganze in die verdünnte Salzsäure und fällte das Eisenoxyd und das phosphorsaure Eisen durch Ammoniak im Ueberschuss. Nachher sammelte ich es, wusch und verbrannte es.

\*) 1,924 Faserstoff gaben 0,0013 schwefelsauren Baryt.

Andererseits enthalten die erwähnten Substanzen freien Phosphor, und in dieser Verbindung liegt die Fehlerquelle, die ich oben erwähnt habe. Der Phosphor hält beim Oxydiren in der Verbrennungsröhre eine Menge Kohlenstoff hartnäckig zurück, was bei der Analyse dieses Körpers einen Verlust verursacht. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man einen dieser Körper auf einem Platinbleche an der Luft erhitzt und 1 bis 2 Stunden weissglühend erhält. Sehr häufig geschieht es, dass nach dieser ganzen Zeit der Kohlenstoff noch nicht völlig verbrannt ist.

Um den freien Phosphor zu bestimmen, oxydirte ich die thierischen Substanzen von Neuem durch Salpetersäure. Nach Berthier's Verfahren bestimmte ich in diesem Falle die ganze Phosphorsäure, sowohl die der phosphorsauren Salze als die durch Oxydation des Phosphors sich bildende. Die Menge der ersteren von der letzteren abgezogen, giebt die Menge des freien Phosphors. Die bei diesem Versuche angewandten organischen Substanzen waren dieselben wie bei der Bestimmung des Schwefels.

I. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Eiweisses der Hühnereier beträgt 0,35 Procent.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure beträgt 0,78. Woraus sich als freier Phosphor ergibt  $0,78 - 0,35 = 0,43$ .

II. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Eiweissstoffes des Serums von Rinds- und Schöpfenblute beträgt 0,37.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure:

0,66    0,68    0,75    Mittel 0,70.

Der freie Phosphor betrug also  $0,70 - 0,37 = 0,33$ .

III. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Rindsfaserstoffes beträgt 0,33.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure:

0,62    0,71    0,65    Mittel 0,66.

Woraus sich als freier Phosphor ergibt  $0,66 - 0,33 = 0,33$ .

### III. Elementaranalyse des Eiweiss- und Faserstoffes.

Bei meinen vorigen Analysen waren die Mengen des Stickstoffes von dem Faserstoffe in hundert Theilen:

	15,462	15,468	15,719		
des Wasserstoffes	6,828	6,837	6,952		
des Kohlenstoffes	53,395	53,366	53,255	53,476	52,98

Der Stickstoff des Eiweissstoffes der Eier war: 15,696.  
 Der Kohlenstoff 53,960, der Wasserstoff 7,052 6,812.  
 Der Stickstoff des Eiweissstoffes des Serums betrug: 15,834.  
 Der Kohlenstoff 54,398 53,83 54,31.  
 Der Wasserstoff 7,042 7,23.

Die Zusammensetzung des Eiweissstoffes der Seide betrug Stickstoff 15,456, Kohlenstoff 54,005, Wasserstoff 7,270, Sauerstoff 23,269. Ohne Zweifel kommen diese Zahlen einander nahe. Da aber die Menge des Kohlenstoffes und die Sättigungscapacität der Substanzen verschieden war, so zog ich daraus den Schluss, dass der Eiweissstoff der Eier, der Seide und des Serums dieselben Substanzen wären, dass aber der Faserstoff eine verschiedene Substanz sei.

Auf Berzelius's Rath verbrannte ich die Substanzen mit Kupferoxyd, nachdem ich sie mit kurz zuvor geglühtem Bleioxyde innig vermengt hatte, und erhielt dadurch folgende Resultate:

I. 0,388 Rindsfaserstoff, mit Alkohol und Wasser behandelt, gaben 0,003 oder 0,77 Procent Asche.

0,263, mit Bleioxyd und nachher mit Kupferoxyd gemengt und das Gemenge im luftleeren Raume bei 160° getrocknet, gaben 0,515 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

II. 0,340 Eiweissstoff von Eiern gaben 0,014 oder 4,12 Procent Asche.

0,279 gaben auf dieselbe Weise 0,528 Kohlensäure und 0,169 Wasser.

III. 0,328 Eiweissstoff des Serums von Schöpsenblute, der wie der vorige durch Wasser und Alkohol gereinigt wurde, gaben 0,008 oder 2,5 Procent Asche. 0,740 gaben 1,432 Kohlensäure und 0,461 Wasser.

Nimmt man die grössten Mengen des bei meinen vorigen Versuchen gefundenen Stickstoffes, auf welche der Schwefel oder der Phosphor keinen Einfluss haben konnte, so wie die bei meinen oben angeführten Versuchen erhaltenen Mengen dieser beiden Körper, so erhält man folgende Zusammensetzung der erwähnten Substanzen in 100 Theilen:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Kohlenstoff	54,56	54,48	54,84
Wasserstoff	6,90	7,01	7,09
Stickstoff	15,72	15,70	15,83

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Sauerstoff	22,13	22,00	21,23
Phosphor	0,33	0,43	0,33
Schwefel	0,36	0,38	0,68.

Es lässt sich nach diesen Angaben nicht zweifeln, dass der Faserstoff und Eiweissstoff der Eier dieselbe Zusammensetzung haben, während der Eiweissstoff des Serums durch eine grössere Menge von freiem Schwefel sich davon unterscheidet. Nach meinen vorigen Versuchen bestand der einzige Unterschied in der verschiedenen Menge des Kohlenstoffes, den ich jetzt mit Genauigkeit bestimmt zu haben glaube.

#### IV. Bestimmung des Atomgewichtes.

Die Betrachtung der gefundenen Zahlen leitet uns zuerst auf die Frage, ob der senäre Körper eine einzige Substanz oder eine Verbindung von zwei oder mehreren Körpern sei. Wir werden bald sehen, dass der Faserstoff und die zwei Arten von Eiweissstoff von dem Phosphor und Schwefel befreit und rein erhalten werden können.

Aus den angeführten Angaben lässt sich leicht schliessen, dass in dem Faserstoffe und dem Eiweissstoffe der Eier immer auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Phosphor kommt, während bei dem Eiweissstoffe des Serums auf 1 Atom Phosphor 2 Atome Schwefel kommen.

Berechnen wir jetzt die Atome der zusammengesetzten Körper nach der kleinsten Atomzahl des Schwefels und Phosphors, so können wir die Zusammensetzung dieser drei Körper folgendermassen darstellen:

	Faserstoff und Eiweissstoff der Eier.		
Kohlenstoff	400	30574,80	54,90
Wasserstoff	620	3868,68	6,95
Stickstoff	100	8851,80	15,89
Sauerstoff	120	12000,00	21,55
Phosphor	1	196,16	0,35
Schwefel	1	201,17	0,36
		<hr/>	<hr/>
		55692,61	100,00.

	Eiweissstoff des Serums.		
Kohlenstoff	400	30574,80	54,70
Wasserstoff	620	3868,68	6,92
Stickstoff	100	8851,80	15,84
		<hr/>	<hr/>
Latua		43295,28	77,46

	Transport	43295,28	77,46
Sauerstoff	120	12000,00	21,47
Phosphor	1	196,16	0,35
Schwefel	2	402,34	0,72
		<hr/>	
		55893,78	100,00.

Diese ungeheuren Zahlen lassen sich rechtfertigen, wenn sich beweisen lässt, dass SP sich mit einem quaternären organischen Körper verbindet, welcher die Zusammensetzung  $C_{100}H_{620}N_{100}O_{120}$  hat, um den Faserstoff und den Eiweissstoff der Eier zu bilden, während SP sich mit demselben Körper verbindet, um den Eiweissstoff des Serums zu bilden.

Bei meinen frühern Versuchen konnte ich sehr selten Fibrat und Albuminate von Metalloxyden ohne Beimengung anderer Salze, wie z. B. phosphorsaurer, schwefelsaurer Metallsalze und Chlormetalle, erhalten. Ich werde später darauf zurückkommen, wenn ich von den Albuminaten und Fibraten besonders spreche. Ich will hier blos erwähnen, dass ich zweimal ein Silbersalz vom Faserstoffe erhielt, welches bestand aus:

	I.	II.
Silberoxyd	5,43	5,45
Faserstoff	94,75	94,55.

Der Faserstoff wurde aus einer Auflösung in Essigsäure durch Ammoniak gefällt, wieder in Essigsäure aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd (*Archief IV, 279*) gefällt. Wir werden später sehen, dass man nur auf diese Weise ein reines Fibrat fällt. Das aus I. abgeleitete Atomgewicht ist 25256. Diess nähert sich der Hälfte der Zahl nach der Formel.

Bei einer andern Bereitung erhielt ich auf dieselbe Weise ein Silbersalz, welches bestand aus:

Silberoxyd	3,434
Faserstoff	96,566.

Diess giebt als Atomgewicht 38235 oder  $\frac{2}{3}$  der Zahl nach der Formel (*Archief IV, 313*).

Endlich bestand ein solches Silberfibrat, welches auf dieselbe Weise aus der Entzündungshaut bereitet worden war (*Archief IV, 309*), aus:

Silberoxyd	2,71
Faserstoff	97,29.

Atomgewicht des Faserstoffes 52111.

Ein Silberalbuminat kann nicht rein erhalten werden, wofern man nicht das in beträchtlicher Menge in diesem Körper enthaltene Chlornatrium und den phosphorsauren Kalk abgeschieden hat.

Ich fand die folgende Zusammensetzung des reinen Silberalbuminates, nach seiner Befreiung von diesen Salzen (*Archief V, 227*):

Silberoxyd	2,36
Eiweissstoff der Eier	97,64.

Atomgewicht des Eiweissstoffes 59361.

Diese Angaben meiner vorhergehenden Versuche stimmen so sehr überein, als es bei solchen verwickelten Untersuchungen möglich ist. Die Zahl der Formel hält die Mitte zwischen denen, welche aus den analysirten Salzen gefunden wurden.

#### V. *Eigenschaften und Analysen des quaternären Körpers ohne Schwefel und Phosphor.*

Behandelt man den Faserstoff, den Eiweissstoff der Eier oder des Blutes mit sehr verdünntem Aetzkali, so löst sich die Substanz ganz auf. Vermittelst der Essigsäure wird eine flockige Substanz gefällt, welche ich so lange auf einem Filter wusch, bis das auf einem Stücke Glas abgedampfte Wasser nicht die geringsten Spuren mehr zurückliess. Nach dem Trocknen haben alle drei dieselben Eigenschaften und unter andern alle die, welche Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie von den mit Schwefel und Phosphor verbundenen Substanzen mitgetheilt hat, nur dass sie nicht das Silber schwärzten, wenn man eine alkalische Auflösung mit Silberoxyd zusammenbringt. Selbst die Eigenschaften, sich violett oder blau bei längerer Berührung mit Chlorwasserstoffsäure zu färben und einen weissen Niederschlag zu geben, welcher beim Trocknen gelb wird, wenn man eine Auflösung in Essigsäure mit Kaliumeisencyanür mischt, sind dieselben. Kurz, ich wiederholte alles, was in Berzelius's Lehrbuche der Chemie über diese Substanzen gesagt ist, und ich fand immer dieselben Eigenschaften.

Beim Verbrennen dieser Substanzen in der Luft liessen sie keinen Rückstand. Die phosphorsauren, die schwefelsauren Salze, die Chlorüre blieben also in dem Alkali zurück, aus

dem sie gefällt wurden. Die Verbrennung geht ihren regelmässigen Gang, und die letzten Theile der Kohle verbrennen so geschwind wie das Uebrige. Es ist also kein Phosphor mehr vorhanden, welcher Phosphorsäure bildet. Diess ist also die abgeschiedene quaternäre Substanz. Ich analysirte sie vermittelst Kupferoxydes.

I. 0,400 Rindsfaserstoff ohne Schwefel und Phosphor gaben 0,802 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

II. 0,245 Eiweissstoff von Eiern ohne Schwefel und Phosphor gaben 0,490 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

0,345 gaben bei 735,0 M. und 11,75°, Stickstoff vor dem Versuche 113 Cubikcentimeter.

Bei 732,4 M. und 15°, Stickstoff nach dem Versuche 161 Cubikcentimeter.

Die Menge des in Kohlensäure umgewandelten Kohlenstoffes betrug 247 Cubikcentimeter. In 100 Theilen 100,8. Die Menge des Stickstoffes 43,6 Cubikcent. In 100 Theilen 12,6. Wir erhalten also  $12,6 : 100,8 = 1 : 8$ . Berechnet man den Stickstoff des Faserstoffes zu  $\frac{1}{8}$  des Volumens der bei der Analyse I. erhaltenen Kohlensäure, so erhält man:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Atome.
Kohlenstoff	55,41	55,30	400
Wasserstoff	6,95	6,94	620
Stickstoff	16,05	16,02	100
Sauerstoff	21,56	21,74	120.

		Berechnet.
Kohlenstoff	30574,80	55,29
Wasserstoff	3868,68	7,00
Stickstoff	8851,80	16,01
Sauerstoff	12000,00	21,70
	<hr/>	
	55295,28	100,00.

Die Formel stimmt noch mit den gefundenen Zahlen überein. Später werden wir sehen, dass das Atomgewicht  $\frac{1}{10}$  von 55295 ist und dass 10 Atome des organischen Körpers sich mit 1 Atom SP oder SP verbinden.

Nehmen wir jetzt die Zahlen wieder vor, welche weiter oben für die drei mit dem Schwefel und dem Phosphor verbundenen Substanzen gefunden wurden, und ziehen SP oder SP ab, so haben wir in 100 Theilen:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Kohlenstoff	54,94	54,93	55,40
Wasserstoff	6,95	7,07	7,16
Stickstoff	15,83	15,83	16,00
Sauerstoff	22,28	22,17	21,44.

Diese Zahlen stimmen mit den unmittelbar durch die Analyse gefundenen Zahlen überein. Es scheint also, dass dieselbe organische Substanz ganz rein durch Essigsäure gefällt wird.

Um die Sättigungscapacität dieser Substanzen zu bestimmen, löste ich sie nicht in einem Alkali auf, weil man, wenn den Verbindungen mit den Metalloxyden zufolge das Atomgewicht wirklich so gross ist, unmöglich das Alkali vermittelt der Substanz gehörig sättigen kann. Ich bediente mich daher der Essigsäure, durch die ich sie auflöste. Nachher setzte ich basisch-essigsäures Bleioxyd oder salpetersäures Silberoxyd hinzu. Die Flüssigkeiten blieben klar. Durch vorsichtiges Eintropfen von Ammoniak fällte ich ein Salz, welches ich sammelte und mit reinem Wasser wusch.

I. 0,894 vom Bleisalz gaben 0,021 Bleioxyd.

II. 0,530 „ „ „ 0,031 Silber oder 0,033 Silberoxyd, woraus sich in 100 Theilen ergibt:

	I.	II.	III.
Bleioxyd	2,68	2,45	Silberoxyd 2,63
Organische Substanz	97,32	97,55	Organische Subst. 97,37.

Das Atomgewicht der Substanz ist nach I. 57971, nach II. 55458, nach III. 53622.

Es ist also kein Zweifel mehr, dass das Atomgewicht gehörig bestimmt ist. Die organische Substanz, welche in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, so wie auch, wie wir bald sehen werden, im Pflanzenreiche vorkommt, könnte *Protein* von *πρωτεϊος*, *primarius*, genannt werden. Der Faserstoff und Eiweissstoff der Eier haben also die Formel  $\bar{P}r + SP$ , der Eiweissstoff der Serums  $\bar{P}r + SP$ .

Ich will mich nicht bei Schlüssen aufhalten, zu welchen diese Identität des Faserstoffes und des Eiweissstoffes der Eier das Nahrungsvermögen des letztern, die leichte Umwandlung des Eiweissstoffes des Serums in Faserstoff, und des Faserstoffes in Eiweissstoff des Serums, die Bildung der Entzündungshaut und der Pseudomembranen, die Wirkung der anti-

phlogistischen Heilmittel Veranlassung geben. Unsre Kenntniss von einem Theile der Wissenschaft muss erst noch mehr begründet sein, ehe man etwas entfernt liegende Schlüsse machen darf. Es wird aber nicht ohne Nutzen sein, die Untersuchungen des Körpers, den ich Protein genannt habe, noch weiter zu verfolgen.

VI. *Pflanzeneiweissstoff.*

Die Eigenschaften des Pflanzeneiweissstoffes sind fast dieselben wie die des thierischen Eiweissstoffes; die Zusammensetzung aber ist nach Boussingault's Versuchen (*Annales de Chim. et de Phys. Jul. 1837*) etwas verschieden. Es war äusserst interessant, den reinen von allem chemisch verbundenem Schwefel und Phosphor befreiten Körper zu untersuchen.

Ich behandelte reines Weizenmehl mit kaltem destillirtem Wasser, bis das Wasser keine Stärke mehr beigemischt enthielt, und zog, um den Kleber aufzulösen, den Rückstand mit kochendem Alkohol aus. Um zurückgebliebene Spuren von noch verbundener Stärke abzuscheiden, kochte ich die unlöslichen Substanzen mit Wasser, bis diese Flüssigkeit vom Jod nicht mehr gefärbt wurde.

Der Eiweissstoff war noch durch beigemisctes Zellgewebe der Körner verunreinigt. Ich digerirte ihn daher mit sehr schwachem Aetzkali bei einer Temperatur von 30° bis 40°, filtrirte die Flüssigkeit durch Papier und fällte mittelst Essigsäure. Der Niederschlag hatte alle Charaktere des thierischen Eiweissstoffes und Faserstoffes, wenn beiden der Schwefel und Phosphor entzogen ist. Nach dem Waschen und Trocknen gab er bei der Analyse mittelst Bleioxyd und Kupferoxyd folgende Resultate:

0,440 gaben 0,875 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

0,170 gaben Stickstoff bei 12° und 764 M. vor dem Versuche: 106 Cubikcent.

Stickstoff bei 13,75° und 764 M. nach dem Versuche: 128,5 Cubikcent.

Dies gibt:

Kohlenstoff	51,99
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	15,66
Sauerstoff	22,48.

Diess sind dieselben Resultate, wie beim Eiweissstoff der Seide, der Eier, des Serums und des Faserstoffes.

Es scheint also, dass die Thiere ihre wesentlichsten nähern Bestandtheile unmittelbar aus dem Pflanzenreiche ziehen. Es ist möglich, dass der Pflanzeneiweissstoff Schwefel und Phosphor in einem andern Verhältnisse als der thierische Eiweissstoff, der Faserstoff u. s. w. enthält; aber der quaternäre organische Körper ist das Protein selbst.

Die pflanzenfressenden Thiere sind also, aus diesem Gesichtspuncte betrachtet, von den fleischfressenden nicht verschieden. Beide werden durch das Protein genährt, durch denselben organischen Körper, der eine Hauptrolle in ihrer Oekonomie spielt. Es bleibt noch zu wissen übrig, ob die Stärke und die andern Substanzen, welche als Nahrungsstoffe bekannt sind, im thierischen Körper in Protein umgewandelt werden können.

Das Nahrungsvermögen des Brodes und der andern Nahrungsmittel, welche Protein enthalten, lässt sich also leicht begreifen. Sie bieten, ohne dass die Verdauung eine Veränderung dabei bewirkt, unmittelbar einen der wesentlichsten Theile des thierischen Körpers dar.

#### VII. *Albuminate und Fibrate.*

Der Faserstoff des Blutes der Thiere, der Eiweissstoff der Eier und des Serums des Blutes sind immer mit phosphorsauren und schwefelsauren Salzen so wie mit alkalischen Chlorüren verbunden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie als solche Doppelsalze sind, d. h. chemisch mit den schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien verbundene alkalische Fibrate und Albuminate.

Es scheint mir jedoch nach dem jetzigen Zustande der Wissenschaft unmöglich zu sein, den Werth dieser Verbindungen gehörig zu bestimmen, ob man gleich nicht läugnen kann, dass der Faserstoff und die beiden Arten Eiweissstoff sich nicht in chemischen Verhältnissen mit einem Theile der Alkalien verbinden, welche man in der Asche dieser verbrannten Substanzen findet.

Man muss jedoch zwischen den mit diesen Körpern gemengten und den mit ihnen verbundenen Substanzen unterschei-

den. Durch Kochen mit Wasser und Alkohol scheidet man aus dem Faserstoffe eine grosse Menge von Salzen ab, die darin mit dem Serum gemengt waren und die er aufgenommen hatte, indem er sich absonderte und sich zusammenzog, um einen isolirten, in diesem Serum zuvor zertheilten Körper zu bilden.

Der chemische Unterschied zwischen dem Faserstoff und dem Eiweiss des Serums vom Blute besteht, wie wir weiter oben gesehen haben, in 1 Atom Schwefel. Der Faserstoff kann sich vom Serum noch durch damit verbundene Salze unterscheiden. Bekanntlich unterscheidet sich der Eiweissstoff der Eier hinsichtlich einiger Eigenschaften von dem Serum und dem Faserstoffe. Da der letztere gleiche chemische Zusammensetzung mit dem Eiweissstoffe der Eier hat, so kann er von dem Eiweissstoffe der Eier sich nur durch Verbindungen mit alkalischen Salzen unterscheiden, während ferner das Atom Schwefel, welches man in dem Serum findet, sich mit den beigemengten oder verbundenen Salzen vereinigt, um den zwischen diesen Substanzen stattfindenden Unterschied vollständig zu machen.

Nach den mitgetheilten Versuchen findet man in den phosphorsauren Salzen dieselbe Menge Phosphor, wie man sie in dem Faserstoffe, in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums frei findet. Nämlich:

Phosphor in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums und in dem Faserstoffe:

0,33 0,33 0,43 Mittel 0,36.

Phosphor in den phosphorsauren Salzen dieser drei Substanzen:

0,37 0,33 0,35 Mittel 0,35.

Es ist also nicht mehr zweifelhaft, dass die phosphorsauren Salze mit den drei thierischen Substanzen eine chemische Verbindung eingehen. Die 0,35 Procent Phosphor stellen 0,64 Phosphorsäure dar, was 1,32 phosphorsauren Kalk geben würde, wenn man annimmt, dass  $\text{Ca}_3\text{P}_3$  sich in dem Faserstoffe und Eiweissstoffe befinden. Aber die Menge der Asche dieser Substanzen entspricht dieser Zahl nicht. Vermittelst des Rindsfaserstoffes habe ich sie auf 0,77 Procent gebracht. Berzelius fand genau  $\frac{2}{3}$  Procent, d. h. 0,66. Aber ausser dem

phosphorsauren Kalke wird ein wenig phosphorsaure Magnesia, Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd gefunden. Man kann also schliessen, dass man in dem Faserstoffe nicht denselben phosphorsauren Kalk findet, wie in den Knochen, sondern vielleicht  $\text{Ca}_4\ddot{\text{P}}_3$ . Der Eiweissstoff des Eies und des Serums geben nach dem Verbrennen eine grössere Menge von Asche. Nach Berzelius findet man in dem Eiweissstoffe des Serums 1,8 Procent Asche, welche aus phosphorsaurem Kalke, kohlen-saurem Kalke und Spuren von Natron und Eisenoxyd besteht. Ziehen wir 1,32  $\text{Ca}_8\ddot{\text{P}}_3$  nach der Menge der gefundenen Phosphorsäure ab, so bleibt 0,48 für den kohlen-sauren Kalk u.s.w. Es ist also wohl möglich, dass der Eiweissstoff des Serums denselben phosphorsauren Kalk enthält, den man in den Knochen findet. Wenn das, was Prout behauptet hat, wahr ist, dass man im Eiweisse ungefähr 0,30 Procent Kalk findet, während man darin nach unsern eigenen Versuchen 0,64 Phosphorsäure findet, so ist es möglich, dass  $\text{Ca}_4\ddot{\text{P}}_3$  oder derselbe phosphorsaure Kalk, den man wahrscheinlich in dem Faserstoffe findet, auch in dem Eiweissstoffe der Eier vorkommt \*).

Die Menge Chlor, welche man in dem Faserstoffe findet, ist ganz unbedeutend. 2,690 gaben mir 0,005 Chlorsilber. Wie wir weiter oben sahen, ist die Menge der darin vorkommenden Schwefelsäure so gering, dass man sie kaum wiegen kann. Man findet also nur darin Phosphorsäure und Basen.

Die Menge der Schwefelsäure in dem durch Hitze zum Gerinnen gebrachten und durch Wasser und Alkohol ausgezogenen Eiweiss der Eier und des Serums ist zufolge unserer oben mitgetheilten Versuche sehr gering und kann aus den unlöslichen, in dem Eiweisse und dem Serum vor dem Gerinnen enthaltenen schwefelsauren Salzen abgeleitet werden. Diese schwefelsauren Salze sind wahrscheinlich beigemischt und nicht chemisch verbunden. Es sind auf jeden Fall in Wasser unlösliche schwefelsaure Salze, und es lässt sich leicht schliessen, dass es nur schwefelsaurer Kalk ist. Nach den oben angegebenen Zahlen findet man daher 0,3 Procent schwefelsauren Kalk in dem Eiweissstoffe der Eier, wenn er zum Gerinnen

\*) Ich muss jedoch hinzufügen, dass Prout eine ganz andere Menge von Phosphorsäure und Chlorür in dem Eiweisse fand, als ich darin gefunden habe.

gebracht und durch Wasser und Alkohol ausgezogen wird, während man 0,4 Procent in dem Eiweissstoff des Serums findet. Diess ist aber nicht die ganze Menge der schwefelsauren Salze, welche man in dem Eiweisse und dem Serum, so wie sie sind, findet. Diese muss noch bestimmt werden.

Das Chlor ist von sehr grosser Wichtigkeit bei Betrachtung des Eiweissstoffes sowohl der Eier als des Serums. Zum Gerinnen gebracht und durch Wasser und Alkohol ausgezogen, enthalten sie nur Spuren eines Chlormetalle. Denn wenn man sie in Salpetersäure auflöst, so sieht man kaum einige Flocken von Chlorsilber sich bilden, wenn salpetersaures Silberoxyd in die Flüssigkeit gebracht wird. Wenn man aber Serum oder Eiweiss mittelst eines Silbersalzes fällt, so erhält man einen Niederschlag von viel Chlor. Um die Menge desselben zu bestimmen, wusch ich den Niederschlag, trocknete und löste ihn in Salpetersäure auf. Das Silberalbuminat wird zersetzt, und es bilden sich Gase und salpetersaures Silberoxyd, während das phosphorsaure Silberoxyd sich auflöst. Das Chlorsilber bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Das Resultat von drei Analysen verschiedener Salze war, dass 100 Theile eines Niederschlages, der in dem Eiweiss durch das salpetersaure Silberoxyd gebildet wird, bei 120° getrocknet, enthielten: Chlorsilber 5,59, 5,61, 5,34, Mittel 5,51. Aus fernern Analysen fand ich, dass man in 100 Theilen Eiweissstoff der Eier 1,45 Chlor findet, die 2,40 Chlornatrium darstellen.

Setzt man zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine neue Menge Chlorsilber, das aus dem Silberoxyde sich bildet, welches mit dem Eiweissstoffe und der Phosphorsäure verbunden war, in dem Falle, dass man das Eiweiss mittelst einer Säure neutralisirte, ehe man das salpetersaure Silberoxyd hinzusetzte. Die auf diese Weise erhaltene Menge des Chlorsilbers war bei drei Versuchen 7,01, 7,21, 7,53, Mittel 7,25.

Reducirt man dieses Chlorür auf Silberoxyd und zieht die Menge des phosphorsauren Silberoxydes, die durch 0,64 Procent Phosphorsäure des Eiweissstoffes gefällt werden, ab, so behält man ein reines Silberalbuminat zurück, dessen Zusammensetzung man bestimmen kann. Aus der zweiten angegebenen Menge

## 144 Mulder, Zus. thierischer Substanzen.

leitete ich die Zusammensetzung und das oben angeführte Atomgewicht des Eiweissstoffes 59361 ab. Dadurch wird man eine Vorstellung von der verwickelten Beschaffenheit der Aufgabe erhalten haben. Ich werde einen dieser Versuche genauer beschreiben.

2,622 des aus Eiweiss mittelst des salpetersauren Silberoxydes gefällten Niederschlages, gehörig gewaschen und bei 120° getrocknet, gaben nach der Oxydation des Salzes in Salpetersäure 0,147 Chlorsilber. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in die filtrirte Flüssigkeit erzeugte sich von Neuem Chlorür = 0,189, was 0,1529 Silberoxyd darstellt. Man hat also:

Silberoxyd	0,1529	6,18
Eiweissstoff	2,3221	93,82
	<hr/>	
	2,4750	100,00.
Chlorsilber	0,1470	
	<hr/>	
	2,6220.	

Wenn man aus dem Silberalbuminate das Atomgewicht des Eiweissstoffes, so wie es ist, ableitet, so beträgt es 22046 oder  $\frac{2}{3}$  von dem, was es nach den oben mitgetheilten Versuchen sein sollte. Nun betrug aber die Menge der aus der zurückbleibenden Flüssigkeit abgeschiedenen Phosphorsäure 0,0198. Nimmt man an, dass die Phosphorsäure sich in dem Niederschlage des Eiweisses als ein halb basisches phosphorsaures Salz  $\text{Ag}_3\ddot{\text{P}}$  befindet, so muss man vom Eiweissstoffe 0,0198 und vom Silberoxyde 0,0966 abziehen. Diess giebt:

Silberoxyd	0,0563	2,36
Eiweissstoff	2,3023	97,64
	<hr/>	
	2,3586	100,00.
Phosphors. Silberoxyd	0,1164	
	<hr/>	
	2,4750	
Chlorsilber	0,1470	
	<hr/>	
	2,6220.	

Das aus diesem Salze abgeleitete Atomgewicht beträgt also 59361. Ich wiederholte denselben Versuch und erhielt das nämliche Resultat (*Archief V, 229*).

Aus diesem Versuche lässt sich leicht schliessen, dass der Eiweissstoff, wie er ist, sich nicht mit dem Silberoxyde verbindet, sondern dass der freie Phosphor sich abgeschieden hat,

weil die erhaltene Menge der Phosphorsäure geringer als 1,28 Procent vom Eiweissstoff ist, was sich aus der oben bestimmten Menge des Phosphors und der Phosphorsäure ergeben muss. Die Menge 0,0198 Phosphorsäure auf 2,30 Eiweissstoff giebt 0,86 Procent, oder beinahe  $\frac{2}{3}$  von 1,28. Es scheint also, dass man ein phosphorhaltiges Silberoxyd aus phosphorsaurem Natron oder irgend einem andern phosphorsauren Salze gefällt hat, das man nicht in dem geronnenen Eiweissstoffe findet, welcher eine Menge Phosphorsäure =  $\frac{1}{2}$  von derjenigen enthält, die man in dem phosphorsauren Kalke findet, während der freie Phosphor sich abschied und durch das Filter ging.

Ich habe die Details von der Analyse eines einzigen Silberalbuminate mitgetheilt, um eine genauere Kenntniss der metallischen Albuminate zu geben. Es lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen. Wenn man das Eiweiss oder das Serum des Blutes mittelst eines Metallsalzes fällt, dessen Oxyd mit dem Chlor, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure unlösliche Salze bilden kann, so schlägt sich mit dem reinen Albuminate Chlorür, Phosphorsäure und schwefelsaures Salz nieder. Darin liegt die Ursache der Irrthümer bei meinen früheren Veruchen, als ich noch nicht den sehr grossen Einfluss der Salze des Eiweissstoffes auf die so gebildeten Niederschläge kannte. Die Verbrennung eines solchen Präcipitats kann also keine genauen Resultate geben. Diess ist die Ursache der Veränderungen in der Zusammensetzung der erhaltenen Salze, die von den verschiedenen Arten, den Eiweissstoff der Eier, des Serums und des Faserstoffs zu fällen, und von den zu dieser Fällung angewandten Salzen herrühren.

Um darzuthun, dass 22189 nicht das wirkliche Atomgewicht sei, sondern 55692, will ich noch folgenden Versuch beifügen. Ich theilte ein inniges Gemenge von Eiweiss und Wasser (durch Papier filtrirt) in zwei Theile. 139,08 Gr. dieses Gemenges liessen nach dem Abdampfen 2,498 Eiweissstoff und Salze. Nach einer Behandlung mit kochendem Wasser blieben nach dem Trocknen 2,184 Eiweissstoff und in Wasser unlösliche Salze. 128,88 Gr. desselben Gemenges von Wasser mit Eiweiss wurden durch eine wässerige Auflösung weinen Gerbstoffes gefällt und nach dem Filtriren und Waschen mit reinem Wasser getrocknet. Das Gewicht betrug 2,270-

Nach dem ersten Versuche wurden darin 2,024 Eiweissstoff und 0,246 Gerbsäure gefunden. Diess giebt die Zahl 2216,3 für das Atomgewicht des Eiweissstoffes. Nun kann man aber nicht ungewiss darüber sein, dass die Kalksalze des Eiweissstoffes hier  $1\frac{1}{2}$  Atom Eiweissstoff sättigen, während 1 Atom mit der Gerbsäure verbunden ist, gerade wie bei dem weiter oben angeführten Silbersalze. Die Gerbsäure wird gesetzt =  $C_{18}H_{16}O_{12}$  (?).

Aber die wichtige Frage über die Zusammensetzung der metallischen Albuminate ist zufolge dieser Angaben noch nicht bestimmt. Mehrere Chemiker haben die Ueberzeugung, dass man durch ein Metallsalz eine Verbindung, nicht des Oxydes mit dem Eiweissstoffe fällt, sondern des ganzen Salzes mit dem organischen Körper.

C. G. Mitscherlich z. B. sucht zu beweisen, dass man durch das schwefelsaure Kupferoxyd aus dem Eiweiss ein Albuminat von schwefelsaurem Kupferoxyd und nicht von Kupferoxyd fällt, und Lassaigue suchte zu beweisen, dass der Actzsublimat, und nicht das Quecksilberoxyd sich mit dem Eiweissstoffe in dem bekannten Quecksilberniederschlage verbindet, über den schon so viel abweichende Resultate bekannt gemacht worden sind.

Ich untersuchte den Eiweissstoff von diesem Gesichtspuncte aus mit vieler Aufmerksamkeit und bin zu Resultaten gelangt, die mit denen Mitscherlich's und Lassaigue's in Widerspruch stehen. Ich muss aber im voraus sagen, dass ich die Filter wie gewöhnlich, d. h. bis das Wasser rein hindurch ging, wusch.

Die Metallsalze müssen in Bezug auf den Eiweissstoff in zwei Classen eingetheilt werden, in solche, welche eine Säure enthalten, die den Eiweissstoff fällen kann, und in solche, welche eine den Eiweissstoff nicht fällende Säure enthalten. Die salpetersauren Salze und Chlorüre gehören zu der ersten Art, die schwefelsauren Salze und mehrere andere zu der zweiten.

Wenn man Eiweiss mittelst eines schwefelsauren Salzes, z. B. des schwefelsauren Kupferoxydes, fällt, so wird ein phosphorsaures Kupferoxyd und ein Kupferalbuminat gefällt. Durch das letztere wird ein Theil der Schwefelsäure frei gemacht und etwas Eiweissstoff aufgelöst, der mit dem Ueber-

schusse von dem schwefelsauren Kupferoxyde, dem Chlornatrium und den andern Salzen des Eiweisses, wie es bald bewiesen werden wird, durchgeht. Es entsteht daher die Frage, ob man auf dem Filter eine Verbindung von Eiweissstoff mit Salpetersäure zurückbehält, wenn man z. B. mittelst des salpetersauren Silberoxydes den Eiweissstoff fällt. Um diese Frage zu lösen, theilte ich das Eiweiss von Hühnereiern, das ich in Wasser zertheilt und durch Papier filtrirt hatte, in zwei gleiche Theile. Die beiden Hälften wurden, die eine durch etwas verdünnte Salpetersäure, die andere durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die entstandenen Niederschläge wurden auf Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, bis diese Flüssigkeit vollkommen rein war. Das Filter des durch die Salpetersäure erhaltenen Niederschlages wog 0,002, das andere 0,003 \*) mehr. Die letztere Frage muss also verneint werden.

Um einen reinen Niederschlag zu erhalten, muss man so lange waschen, bis das Wasser rein durchgeht. Man kann bei der Waschung der metallischen Albuminate viel Zeit ersparen, wenn man sie durch Abgiessen und Erneuerung des Wassers reinigt, ehe man sie auf ein Filter bringt. Ich brachte immer das Fällungsmittel in Ueberschuss in den Eiweissstoff, liess den Niederschlag absetzen, goss die darüber befindliche Flüssigkeit ab und ersetzte sie durch reines Wasser. Der in der neuen Menge Wasser sich absetzende Niederschlag wurde, wenn endlich das Wasser nach wiederholter Erneuerung fast ganz rein war, auf ein Filter gebracht und mittelst einer Waschflasche gewaschen, bis das Wasser vollkommen rein war. Sehr selten werden auf diese Weise zwei Tage erfordert, um ein gehörig gewaschenes Albuminat zu erhalten

Die Niederschläge werden bei 120° bis 130° getrocknet.

1,190 eines Kupferalbuminats von Eiern, worin 93,57 Procent reiner Eiweissstoff enthalten waren, gaben 0,033 schwe-

\*) Ich pflege beim Filtriren saurer Flüssigkeiten zwei Filter zu machen und das eine zusammengefaltet hinter das andere in den Trichter zu bringen. Die durch die Säure aufgelösten Salze des Filters werden also auf gleiche Weise in beiden Filtern vermindert, und das zweite Filter bleibt ein wirkliches Gegengewicht für das erstere, welches die filtrirte Substanz zurückhält.

felsauren Baryt. Diess giebt 0,49 Procent Schwefel. Nach meinen frühern Versuchen gab der Eiweissstoff allein 0,42 Procent Schwefel. Zieht man von diesen 0,49, die dem schwefelsauren Kalke angehörende Menge Schwefel 0,08 ab, so erhält man 0,41, oder fast genau die nämliche Menge Schwefel vom Eiweissstoffe allein.

1,824 eines Kupferalbuminates vom Serum des Rindsblutes, worin 96,94 Procent Eiweissstoff enthalten waren, gaben 0,099 schwefelsauren Baryt, oder 0,78 Procent. Nun findet man aber in dem Eiweissstoffe des Serums 0,74 Schwefel. Zieht man die dem schwefelsauren Kalk angehörenden 0,06 ab, so erhält man 0,72, oder die Menge Schwefel, die wir zufolge der Formel in dem reinen Eiweissstoffe des Serums angenommen hatten.

Ich wiederholte diese Versuche mehrere Male, ich will aber die Resultate hier nicht anführen, weil sie dieselben sind. Ich schloss daher, dass man in dem Kupferalbuminate kein schwefelsaures Kupferoxyd findet, sondern ein Phosphat und ein Albuminat, ferner eine kleine Menge schwefelsauren Kalk, den man in dem reinen geronnenen Eiweissstoffe in gleicher Menge findet.

Lassaigne fand, dass der in dem Eiweisse mittelst des ätzenden Sublimates erzeugte Niederschlag aus 6,45 Sublimat und 93,55 Eiweissstoff besteht. Er bestimmte die Menge des Sublimates nach der Menge des Chlors, welche durch die Verbrennung der Eiweissverbindung mit kohlensaurem Natron, durch Auflösung in Salpetersäure und durch Fällen mittelst des salpetersauren Silberoxydes erhalten wurde. Die nach Lassaigne's Versuchen in 100 Theilen des Albuminates enthaltene Menge Chlor beträgt 1,6711. Nach Lassaigne ist es unmöglich, das Salz so lange zu waschen, bis das Wasser rein durchgeht. Nach meinen Versuchen aber findet das Gegentheil statt. Alle Salze des Eiweissstoffes und Faserstoffes lassen sich durch Wasser völlig reinigen, so dass am Ende der Waschung das Wasser ganz rein durchgeht. Der Quecksilberniederschlag machte keine Ausnahme davon.

Ich bereitete aus dem Eiweisse ein Quecksilbersalz auf folgende Weise. Ich mengte das Eiweiss mit Wasser, filtrirte es durch Papier und fällte mittelst ein wenig überschüssigen

Aetzsublimates. Ich wusch das Filter, bis das Wasser nicht mehr auf saures sowohl als neutrales salpetersaures Silberoxyd wirkte. Das erstere zeigt das Chlor des Sublimates, das letztere den durch das Filter gehenden, durch die Chlorwasserstoffsäure in Auflösung gehaltenen Eiweissstoff an. Man behält, nach meinen früheren Versuchen, ein phosphorsaures Quecksilberoxyd und ein Quecksilberoxydalbuminat auf dem Filter zurück.

0,482 des bei 100° getrockneten Niederschlages, mit kohlensaurem Natron verbrannt, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und vermittelst salpetersauren Quecksilberoxydes gefällt, gaben 0,006 Chlorsilber. Diess giebt auf 100 Theile des Niederschlages 0,3 Chlor, oder noch nicht  $\frac{1}{3}$  von der Menge, die Lassaigne fand. Der Unterschied kann einzig und allein von der Waschung des Filters herrühren.

Es entsteht jetzt die Frage, woher dieses Chlor kommt; es ist in zu geringer Menge vorhanden, als dass man annehmen könnte, der Sublimat befände sich als solcher in der Verbindung.

0,940 eines bei 100° getrockneten Niederschlages, zwar auf dieselbe Weise, aber für sich bereitet, wurden in Salpetersäure aufgelöst, bis der ganze Eiweissstoff zersetzt war. Es blieben einige weisse Flocken, 0,010 zurück, die aus Calomel bestanden und 0,00419 Chlor oder auf 100 Theile der Eiweissverbindung 0,4 darstellten. Diess ist dasselbe Resultat, welches oben angegeben wurde.

In die filtrirte Flüssigkeit wurde salpetersaures Silberoxyd gebracht; es erzeugte sich aber kein Niederschlag, während der nachher zugesetzte Aetzsublimat ihn reichlich erzeugte. In dem Niederschlag ist also kein Chlor vorhanden, ausser in Verbindung mit dem Quecksilber und in dem Verhältniss, in welchem es Quecksilberchlorür bildet.

Es fragt sich nun aber, ob dieser Calomel von der Zersetzung des Aetzsublimates vermittelst Eiweissstoffes herrührt. Diess ist nicht sehr wahrscheinlich, weil die Menge des Chlors und des Eiweissstoffes mit einander nicht in Verhältniss steht. Die 0,3 bis 0,4 Chlor auf 100 Theile des Niederschlages können nur durch eine Substanz, welche sich im Eiweissstoffe in sehr geringer Menge befindet, aus dem ätzenden Quecksil-

bersublimat abgeschieden werden, um Calomel zurückzulassen. Ohne Zweifel ist diess der Phosphor. Lässt man ein Stück Phosphor und eine Auflösung von Aetzsublimat mit einander in Berührung kommen, so bemerkt man bald, dass sich Calomel bildet, und sogar sehr schnell bildet, wenn man gepulverten Phosphor angewendet hat.

Ich schloss aus diesen Versuchen, dass der Aetzsublimat sich nicht mit dem Eiweissstoffe verbindet, dass ferner der gebildete Calomel ein Nebenproduct ist, dass aber der Sublimat auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Kupferoxyd u. s. w. in Quecksilberoxyd zersetzt wird, welches sich mit dem Eiweissstoffe verbindet, um den Niederschlag zu bilden, so wie auch in Chlorwasserstoffsäure, welche mit dem Ueberschusse des Fällungsmittels und etwas durch Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Eiweissstoff durch das Filter geht. Man behält auf dem Filter noch phosphorsaures Quecksilberoxyd, das ich bestimmt habe, zurück. Das metallische Quecksilber kann aus der salpetersauren Auflösung abgeschieden werden. Ich fand aber Schwierigkeiten, um die Menge desselben mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Ich versichere daher blos, dass man in dem Niederschlage Quecksilber leicht entdecken kann.

Aus diesen Angaben lässt sich leicht schliessen, dass das Neutralisirungsvermögen des Eiweisses bei Vergiftungen in der Zersetzung des Sublimates in Quecksilberoxydalbuminat, eine geringe Menge phosphorsaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür, welche unlöslich sind, und in löslichen chlorwasserstoffsäuren Eiweissstoff besteht. Dieser letztere ist nicht schädlich, und die ersteren sind es nicht wegen ihrer Unlöslichkeit. Jedoch ist eine beträchtliche Menge Eiweiss nöthig, um die giftigen Wirkungen des Sublimates zu hindern, was mit dem chemischen Versuche übereinstimmt, da viel Eiweiss erforderlich ist, um eine bestimmte Menge Sublimat zu fällen.

Diese Angaben lassen sich auf andre metallische Eiweissstoff- und Faserstoffverbindungen, die ich in diesem Auszuge mit Stillschweigen übergehe, anwenden.

### VIII. *Protäinschwefelsäure.*

Die concentrirte Schwefelsäure kann mehrere thierische Substanzen aufquellen, ohne sie zu zersetzen. Bringt man

jedesmal kleine Mengen trockner organischer Substanz in die in Ueberschuss angewandte Säure, so bemerkt man keine Färbung. Ich zerrieb z. B. gereinigtes, trocknes und gepulvertes Eiweiss und brachte es in sogenannte englische Schwefelsäure. Der Eiweissstoff quoll auf und wurde durchsichtig. Nach 24 Stunden wurde Wasser zugesetzt, die Substanz, welche sich sehr zusammenzog, zertheilt, auf dem Filter gewaschen, so lange mit Wasser gekocht, als es noch im Stande war, die Barytsalze zu fällen. Nachher wurde sie mit Alkohol behandelt und bei 130° getrocknet.

Sie zeigte sich in Gestalt einer blassgelben Masse, die sich schwer pulvern lässt, im Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und nicht sauer reagirt. Aus der Luft zieht sie die Feuchtigkeit nicht mehr an als das reine Protein, und verbrennt ohne sich aufzublähen.

I. 1,122, durch Salpetersäure zersetzt, gaben mittelst eines Barytsalzes 0,345 schwefelsauren Baryt, was 8,34 Procent Schwefelsäure anzeigt. II. 1,018 gaben 0,240 schwefelsauren Baryt, oder 8,10 Procent Schwefelsäure.

0,330 gaben 0,608 Kohlensäure und 0,206 Wasser.

0,581 gaben 75 Cubikcent. Stickstoff bei 25° und 766 M. oder 69,10 bei 0° und 760 M.

Dieser Körper hat also folgende Zusammensetzung:

	Gefunden. Atome.		Berechnet.	
Kohlenstoff	50,94	40	3057,40	50,70
Wasserstoff	6,93	62	386,86	6,41
Stickstoff	15,08	10	885,20	14,68
Sauerstoff	18,74	12	1200,00	19,90
Schwefelsäure	8,34	1	501,17	8,31
			6030,63.	

Im Falle sich 1 Atom Protein mit 1 Atom Schwefelsäure verbindet, ist das Atomgewicht des ersteren, aus der schwefelsauren Verbindung I. abgeleitet,  $5508 \div 501 = 6009$ . Nach der Formel verbinden sich 9,063 Schwefelsäure mit 100 Theilen Protein. In 9,063 Schwefelsäure befinden sich 5,425 Sauerstoff, was  $\frac{3}{12}$  von 21,70 als die Menge des Sauerstoffes im Protein giebt.

Mit Kalk und Wasser gemengt, entwickelt sich kein Ammoniak. Die starken Säuren zersetzen die Proteinschwefelsäure fast wie das reine Protein.

## 152 Hünefeld, üb. das Blut d. Regenwürmer.

Die Proteinschwefelsäure löst sich mit Leichtigkeit in den verdünnten Alkalien auf, z. B. in dem Kali und Ammoniak. Die neutralen Auflösungen fällen die Barytsalze nicht, noch auch den Kalk, während das salpetersaure Silberoxyd, das schwefelsaure Eisenoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd und das essigsäure Bleioxyd dadurch gefällt werden. Die proteinschwefelsauren Metalloxyde sind also unlöslich, die proteinschwefelsauren alkalischen Erden in Wasser löslich. Dieser Körper ist um so interessanter, weil er uns über das Atomgewicht des Proteins grössere Gewissheit giebt. Es scheint also zufolge der schwefelsauren Verbindung, dass 10 Atome Pr sich mit SP und  $\bar{S}P$  und mit  $\bar{P}b$  und  $\bar{A}g$  verbinden. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe Schluss sich auch auf das Chondrin anwenden lässt.

(Fortsetzung folgt.)

---

### XXXVI.

#### *Ueber das Blut der Regenwürmer.*

Vom

Prof. H Ü N E F E L D,  
in Greifswald.

Sollte ich mich auch darin irren, dass chemische Versuche mit dem Blute der für sich lebenden Würmer mit rothem Blute, der *Annulata*, noch nicht angestellt worden sind, so wird doch jedenfalls das Folgende für die physiologische Chemie ein kleiner Beitrag sein. Die *Annulata* werden bekanntlich eingetheilt in *Branchodeta* und *Endobranchia*, und zu den letzteren gehört *Lumbricus*; sie sind wohl die einzigen Invertebraten, in denen sich wahres rothes Blut findet, während man den rothen Saft des *Planorbis corneus*, der Purpurschnecke, und den im Kopf der Fliege wohl nicht Blut nennen kann.

Die Frage, ob das Blut der Annulaten, namentlich des *Lumbricus terrestris*, auch wahre Blutkugelchen habe oder nicht, kann man nach dem, was bisher bekannt geworden ist, noch als eine der weiteren Untersuchung bedürftige ansehen, und dieser Gegenstand war es vorzüglich, welcher mich zu den nachfolgenden Versuchen führte. Es scheint vermessen, dass, da Carus und Wagner abgeplattete Blutkörperchen im Blute des