

176. C. Paal: Ueber die Peptonsalze des Glutins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die Einwirkung von Mineralsäuren auf Proteinstoffe ist im Laufe der Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Hlasiwetz und Habermann,¹⁾ Horbaczewsky,²⁾ Schützenberger³⁾ u. A. haben gezeigt, dass durch energische Einwirkung starker Säuren alle Proteinstoffe in ein Gemenge von Amidosäuren und syrupösen Producten zerfallen. Erstere konnten leicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen sind aus den amorphen Rückständen erst in neuester Zeit durch E. Drechsel⁴⁾ und seine Mitarbeiter Ernst Fischer⁵⁾ und Siegfried⁶⁾ wohlcharakterisirte Verbindungen abgeschieden worden. Speciell für das Glutin (Leim, Gelatine) ist durch die Arbeiten von Horbaczewsky (loc. cit.), Gaethgens⁷⁾ und Tatarinoff⁸⁾ festgestellt worden, dass es durch längeres Kochen mit Säuren (Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure) in Ammoniak, Glycocol, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und amorphe Producte zerfällt. Aus den nicht krystallisirenden Rückständen hat kürzlich E. Fischer (loc. cit.) zwei neue Basen — Lysin und Lysatinin — isolirt. Ferner haben Buchner und Curtius⁹⁾, indem sie gequollene Gelatine längere Zeit der Einwirkung alkoholischer Salzsäure aussetzten, eine Substanz von sehr einfacher Zusammensetzung erhalten, die sie in Form ihrer Diazoverbindung isolirten. Die genannten Forscher fassten die ursprüngliche Substanz als Amidooxyacrylsäureäther auf. Einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Professor Curtius zufolge ist dieser Körper jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemenge von überwiegend Amidooessigsäureäther mit anderen noch nicht eingehender untersuchten basischen Verbindungen. Es entstehen also auch auf diesem Wege der Hauptsache nach Amidosäuren, nur finden sie sich, den Versuchsbedingungen entsprechend, in Form der Ester vor.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 150.²⁾ Wiener Academie-Berichte 80, II. Theil, pag. 121 und Zeitschr. für physiol. Chem. VI, 330.³⁾ Bulletin d. la soc. chim. Tom. XXIII, 161.⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. XXXIX, 425 und diese Berichte XXIII, 3096.⁵⁾ Spalt-Producte d. Leims (Leipzig, 1890), Dissertation.⁶⁾ Diese Berichte XXIV, 418.⁷⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. I, 299.⁸⁾ Jahresberichte der Chemie 1879, pag 880 (Ref.).⁹⁾ Diese Berichte XIX, 850.

Während nach den vorstehend erwähnten Untersuchungen die complicirten Moleküle der Proteinstoffe bei stärkerer Einwirkung von Säuren in eine Anzahl einfach constituirter Körper zerfallen, gelingt es, durch einen weniger energischen Eingriff Zwischenproducte zu erhalten, die nach den Untersuchungen von Kühne¹⁾ identisch sind mit mittelst gewisser Enzyme (Pepsin, Trypsin) darstellbaren, unter dem Namen der Peptone bekannten Substanzen. Diese zeigen insofern ein ähnliches Verhalten wie die einfachen Amidosäuren, als sie sich wie diese mit Säuren und Basen zu Salzen vereinigen.

Die Säuresalze der Peptone sind bis jetzt wenig untersucht. R. Herth²⁾ ist meines Wissens der einzige Forscher, der Salze der Hemialbumose (eines Propeptons) in reinem Zustande dargestellt und analysirt hat. Ueber die Salze der eigentlichen Peptone ist nichts Näheres bekannt.

Von der Annahme ausgehend, dass die durch Einwirkung von Säuren auf Proteinstoffe entstehenden Peptone in Form ihrer Salze im Reactionsproducte enthalten sein müssen, liess ich die Halogenwasserstoffsäuren, sowie Schwefelsäure auf Glutin und einige Repräsentanten der eigentlichen Eiweisskörper — Albumin, Casein und Fibrin — einwirken. Bei diesen Versuchen stellte sich bald heraus, dass in der That Peptonsalze gebildet werden und dass es auch leicht gelingt, dieselben auf Grund ihrer eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse zu isoliren. Die Salze lösen sich nämlich — im Gegensatz zu den freien Peptonen — leicht und fast in jedem Verhältnisse in wasserfreiem Methyl- und Aethylalkohol.³⁾ Eine Ausnahme bilden nur die Sulfate, die sich — wie andere schwefelsaure Salze organischer Basen — in Alkohol nicht oder nur schwierig lösen.

Nachstehend berichte ich über die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glutin entstehenden Peptonsalze.

Darstellung und Verhalten der äthylalkohollöslichen Glutinpeptonchlorhydrate.

100 Theile Glutin (reinste Handelsgelatine) werden in einer geräumigen Porcellanschale mit einer Mischung von 160 Theilen Wasser und 40 Theilen concentrirter Salzsäure übergossen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt rasch Lösung zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit ein, die man unter häufigem Rühren einengt, bis eine herausgenommene Probe sich in einem grossen Ueberschuss von

¹⁾ Virchow's Archiv, XXXIX, 170 und diese Berichte VIII, 209.

²⁾ Wiener Monatsh. für Chem. V, 266.

³⁾ Das Verfahren zur Darstellung von alkohollöslichen Peptonsalzen ist in dem am 13. November 1890 ertheilten deutschen Reichspatent Nr. 54587 beschrieben.

absolutem Alkohol löslich erweist. Das dickflüssige Reactionsproduct wird hierauf mit dem 4—5fachen Volum absoluten Alkohols vermischt. Es entsteht so eine trübe Lösung, die nach einigem Stehen einen geringen Niederschlag absetzt, der fast nur aus anorganischen Salzen besteht, die in der Gelatine in nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden sind. Aus der filtrirten Lösung lässt sich das Peptonsalz durch Zusatz des 2—3fachen Volumens Aether in Gestalt weisser, käsiger Flocken oder Gerinnsel abscheiden, die sich nach kurzer Zeit in eine zähe, gelbliche Masse umwandeln, die Wasser und meist noch etwas freie Salzsäure enthält. Um das Salz in festem, trockenem Zustande zu erhalten, benutzte ich anfänglich die Methode des wiederholten AuflöSENS in Alkohol und Fällens mit trockenem Aether. Nach ungefähr dreimaliger Wiederholung dieser Procedur erhält man das Chlorhydrat in schneeweissen, käsigen Flocken, die wegen ihrer starken Hygroskopicität möglichst rasch auf einem Leinenfilter mit Aether gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet werden. Um das Präparat vollständig von anhängendem Alkohol und Aether zu befreien, ist längeres Aufbewahren im luftleeren Raum über Schwefelsäure nothwendig. Ausserdem enthält die Substanz immer noch geringe Wassermengen, die auf diesem Wege überhaupt nicht entfernt werden können. Zu diesem Zwecke muss das Salz längere Zeit bei 100° im Vacuum erhitzt werden, wobei es sich in eine weisse, glänzende, blasige Masse verwandelt, die sich leicht zu einem staubfeinen Pulver zerreiben lässt. Das zerkleinerte Salz besteht aus kleinen Lamellen und sieht einer in Blättchen krystallisirten Substanz täuschend ähnlich.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist mit erheblichen Verlusten verbunden, weil ziemlich viel Salz in den Mutterlaugen gelöst bleibt. Ich war daher bemüht, das Salz auf einem weniger verlustreichen Wege in feste Form überzuführen. Dies gelingt leicht, wenn man die nach der ersten Fällung mit Aether erhaltene Masse in absolutem Alkohol löst und diese Lösung in starkwandigen Kolben, welche mit einer gut wirkenden Saugpumpe verbunden sind, auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Wenn der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt ist, fängt das Salz an, sich in fester Form auszuscheiden und geht zuletzt vollständig in eine weisse, spröde, blasige Masse über.

Da die Substanz die letzten Spuren von Wasser selbst im luftverdünnten Raume nur schwierig abgiebt, so ist es zuweilen, besonders wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, nöthig, nochmals etwas Alkohol zuzugeben und von Neuem im Vacuum zu erhitzen. Auf diese Weise erhält man circa 80 pCt. vom Gewicht der angewandten Gelatine an wasserfreiem, salzsaurem Glutinspepton. Es zeigt, wie schon Eingangs erwähnt, die bemerkenswerthe Eigen-

schaft, sich nicht nur mit Leichtigkeit und in jedem Verhältniss in Wasser, sondern auch in wasserfreiem Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig zu lösen. Es wird ferner ziemlich reichlich von Propylalkohol und heissem Phenol, etwas weniger leicht von Amylalkohol und Anilin und nur spurenweise von Chloroform aufgenommen. In Aether, Methylal, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Das salzsaure Glutinepton ist ausserordentlich hygroscopisch. An der Luft zerfliesst es nach kurzer Zeit zu einer klebrigen, gummiähnlichen Masse. Es lässt sich ohne Zersetzung auf 120—130° erhitzen; einen bestimmten Schmelzpunkt zeigt es, wie alle Proteinstoffe und deren nähere Derivate nicht. Seine wässrige Lösung besitzt säuerlichen und zugleich leimartigen Geschmack und wird weder von Sublimat, noch Ferrocyankalium und Essigsäure, noch von Salpetersäure oder Kochsalz, wohl aber durch Ammonsulfat, wenn auch nicht vollständig gefällt. Ebenso wie letzteres verhält sich auch Phosphorwolframsäure. Das Salz zeigt ferner die für die Peptone charakteristische Biuretreaction sehr intensiv, dagegen nicht die Adamkiewicz'sche und Millon'sche Reaction.

Der Salzsäuregehalt des Glutineptonchlorhydrate schwankt, wenn man genau nach der gegebenen Vorschrift verfährt, zwischen 10.5 bis 12.5 pCt., wie die Analysen einer Reihe von Präparaten verschiedener Darstellung ergeben haben. Die Salze No. I bis V wurden durch wiederholte Fällung mit Aether dargestellt, jene von VI—XI durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der einmal mit Aether gefällten Substanz bei 100° im Vacuum.

Salz No.	I. 0.83 g Substanz gaben	0.408 g Chlorsilber =	12.50 pCt. Salzsäure
» No.	II. 0.4985 g »	» 0.238 g »	= 12.14 » »
» No.	III. 0.6122 » »	» 0.2777 g »	= 11.54 » »
» No.	IV. 0.4402 » »	» 0.2022 » »	= 11.68 » »
» No.	V. 0.4845 » »	» 0.2191 » »	= 11.50 » »
» No.	VI. 0.617 » »	» 0.2937 » »	= 12.11 » »
» No.	VII. 0.249 » »	» 0.1222 » »	= 12.48 » »
» No.	VIII. 0.7732 » »	» 0.3726 » »	= 12.26 » »
» No.	IX. 0.5358 » »	» 0.2186 » »	= 10.38 » »
» No.	X. 0.5404 » »	» 0.2244 » »	= 10.56 » »
» No.	XI. 0.387 » »	» 0.1584 » »	= 10.47 » »

In den wässrigen Lösungen der Salze IX, X und XI erzeugt Gerbsäure einen flockigen Niederschlag, die säurereichen Salze werden durch dieses Reagens höchstens schwach getrübt oder gar nicht verändert.

Nimmt man einen grösseren Ueberschuss an Salzsäure, wie in der Vorschrift angegeben, oder lässt man die Einwirkung der Säure auf das Glutin bis über den Punkt hinaus andauern, wo eine Probe

sich in kaltem Alkohol löst, so entstehen, wie nachfolgende Chlorbestimmungen zeigen, Salze von beträchtlich höherem Salzsäuregehalt.

Salz No.	XII.	0.6355 g Substanz	= 0.322 g Chlorsilber	= 13.29 pCt. Salzsäure
» No.	XIII.	0.3064 »	= 0.163 »	= 13.53 »
» No.	XIV.	0.3356 »	= 0.1736 g	= 13.83 »
» No.	XV.	0.6985 »	= 0.4013 »	= 14.61 »
» No.	XVI.	0.6395 »	= 0.3755 »	= 14.93 »
» No.	XVII.	0.6952 »	= 0.4142 »	= 15.15 »
» No.	XVIII.	0.742 »	= 0.535 »	= 18.34 »

Während die als Ausgangsmaterial dienende reinste, käufliche Gelatine einen nicht unbeträchtlichen Aschengehalt besitzt, sind die daraus dargestellten Peptonsalze sehr aschearm, weil der grösste Theil der anorganischen Beimengungen beim Auflösen des Reactionsproductes in Alkohol abgeschieden wird. Es gelingt daher auf diesem Wege, auch aus sehr unreinen Leimsorten — z. B. gewöhnlichem Tischlerleim — rein weisse Peptonsalze mit geringem Aschengehalt darzustellen, wie die Analyse des Salzes No. II zeigt.

Gelatine:	1.026 g Substanz	lieferten	0.022 g Rückstand	= 2.14 pCt. Asche.
Salz No.	II.	0.525 g Substanz	lieferten	0.003 g Rückstand = 0.57 pCt. Asche
» No.	IV.	0.871 »	» 0.0045 g	= 0.52 »
» No.	IX.	0.868 »	» 0.0044 »	= 0.51 »
» No.	X.	1.3738 g	» 0.0078 »	= 0.57 »
» No.	XI.	0.7652 »	» 0.0048 »	= 0.63 »
» No.	XIII.	0.3838 »	» 0.0013 »	= 0.34 »

Die Verbrennungsanalysen einiger Peptonsalze ergaben folgendes Resultat:

Salz No. IX	(mit 10.33 pCt. Salzsäure und 0.51 pCt. Asche.)
	0.3594 g Substanz = 0.6026 g Kohlensäure und 0.2296 g Wasser.
» No. X.	(10.56 pCt. Salzsäure und 0.57 pCt. Asche.)
	0.2734 g Substanz = 0.4572 g Kohlensäure und 0.1686 g Wasser.
» No. XI.	(10.47 pCt. Salzsäure und 0.63 pCt. Asche.)
	0.2706 g Substanz = 0.4444 g Kohlensäure und 0.1624 g Wasser.
	0.237 g Substanz = 30.5 ccm Stickstoff bei Temp. 8° und Barom. 747 mm.
» No. XIII. ¹⁾	(13.53 pCt. Salzsäure und 0.34 pCt. Asche.)
	1. 0.1698 g Substanz = 0.2576 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.
	2. 0.2204 g Substanz = 0.3358 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.

¹⁾ Das Präparat No. XIII. verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen der Herren Kalle & Co. (chemische Fabrik in Biebrich a. Rh.), welche es in ihren Werkstätten in grösserer Quantität für mich darstellen liessen. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich genannten Herren auch an dieser Stelle hierfür bestens danke.

Gefunden: ¹⁾

	IX.	X.	XI.	XIII.	
				1.	2.
C	45.95	45.85	45.05	41.52	41.69 pCt.
H	7.13	6.88	6.71	6.66	6.58 „
N	—	—	15.37	—	— „

auf die freien Peptone (abzüglich Asche und Salzsäure)

berechnet:

	IX.	X.	XI.	XIII.	
				1.	2.
C	51.31	51.31	50.37	48.05	48.25 pCt.
H	7.64	7.39	7.18	7.27	7.18 „
N	—	—	17.52	—	— „

Die Glutinpeptonsalze sind linksdrehend. α_D beträgt ungefähr -60° für Salze mit 12 pCt. Salzsäure in zehnpcentiger, wässriger Lösung.

Lösungen der Salze in Wasser reagiren sauer, sie röthen Lackmus und bläuen Congopapier. Mit der sehr empfindlichen Phloroglucin-Vanillinprobe (Günzburg's Reagens) konnte aber bei sorgfältig dargestellten Präparaten niemals freie Salzsäure nachgewiesen werden. Die Säure ist vielmehr sehr fest an das Pepton gebunden, wie folgender Versuch zeigt: 3 g des Salzes Nr. IV (mit 11.68 pCt. Salzsäure) wurden in 200 g Wasser gelöst und die Lösung in einer Platinschale zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und bei 100° im Vacuum getrocknet.

0.6918 g Substanz gaben 0.3158 g Clorsilber = 11.62 pCt. Salzsäure.

Es war somit keine Aenderung im Salzsäuregehalt eingetreten.

Obwohl die Peptonsalze ebenso wie die freien Peptone leicht durch Pergamentpapier und thierische Membranen diffundiren, somit zu den Krystalloiden gerechnet werden müssen, ist es bis jetzt nicht gelungen, sie krystallisirt zu erhalten. Diesem Vorhaben stellt sich vor Allem ihre grosse Hygroskopicität hindernd in den Weg. Auch Versuche, bei denen mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Ausschluss feuchter Luft gearbeitet wurde, führten nicht zum Ziele, z. B. Diffusion absolut alkoholischer Lösungen der Salze gegen Aether oder Benzol.

Vorstehend sind die Ergebnisse der Verbrennungsanalysen der Salze IX, X, XI und XIII verzeichnet und aus denselben der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff für die den Salzen entsprechenden freien Peptone berechnet worden. Zum Vergleiche habe ich mir aus käuflicher Gelatine ein möglichst reines Product dargestellt. Sie

¹⁾ Sämmtliche aus den Verbrennungsanalysen abgeleitete Werthe beziehen sich auf aschefreie Substanz.

wurde durch lange Zeit währende Diffusion gegen öfters erneuertes destillirtes Wasser von anorganischen Bestandtheilen möglichst befreit, die gequollene Masse durch Erwärmen gelöst, in überschüssigen Alkohol filtrirt und die Fällung bei 110—115° und dann noch im Vacuum bei 100° getrocknet.

Ich erhielt so reines, weisses Glutin, das sich leicht pulverisiren liess. Es war fast ganz aschefrei.

1.0085 g Substanz gaben 0.007 g Rückstand = 0.07 pCt. Asche.

I. 0.2492 g Substanz gaben 0.4582 g Kohlensäure u. 0.1502 g Wasser.

0.2702 g Substanz gaben 44 ccm Stickstoff bei Temp. = 16° und Barom. = 726 mm.

0.63 g Substanz gaben 0.026 g Baryumsulfat.

II. 0.2808 g Substanz gaben 0.5152 g Kohlensäure u. 0.1682 g Wasser.
Gefunden

	I.	II.
C	50.14	50.04 pCt.
H	6.69	6.66 „
N	18.12	— „
S	0.57	— „

Die Analysenresultate stimmen mit denjenigen von Fremy¹⁾, Mulder²⁾, Sondoever³⁾ und Schützenberger und Bourgeois⁴⁾ überein.

Vergleicht man nun den Procentgehalt an Kohlenstoff beim Glutin mit demjenigen, welcher sich aus meinen obigen Analysen für die freien Peptone berechnet, so bemerkt man, dass er bei den Peptonen IX und X über 1 pCt. höher, bei XI annähernd gleich und nur bei No. XIII unter dem des Ausgangsmaterials steht. Die nähere Untersuchung der Peptonsalze gab bald Aufschluss über die Ursache des schwankenden Kohlenstoffgehaltes.

Es zeigte sich, dass die Präparate ätherartige Verbindungen enthalten, welche beim Erwärmen mit Natronlauge Alkohol abspalten.

Auch durch längeres Kochen mit Wasser kann diese Verseifung bewerkstelligt werden. Vor allem war es nothwendig, die Menge des abgespaltenen Alkohols zu ermitteln. Eine abgewogene Quantität des im Vacuum bei 100° getrockneten Peptonsalzes wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt. Sämmtlicher bei der Verseifung entstandene Alkohol befand sich im Destillat neben wenig Ammoniak. Organische Basen habe ich darin nicht nachweisen können, auch sind

¹⁾ Jahresberichte der Chemie 1854, 701.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 45, 63.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 45, 63.

⁴⁾ Jahresberichte für Thier-Chemie 1876, 30.

solche meines Wissens beim Erhitzen der Peptone mit verdünnter Natronlauge niemals aufgefunden worden. Das basische Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach sauer gemacht und nochmals die Hälfte davon abdestillirt. Von der so erhaltenen Flüssigkeit, deren Gewicht bestimmt wurde, verwandte ich einen genau abgewogenen Theil zur Verbrennungsanalyse. Aus der gefundenen Kohlensäuremenge wurde die Menge des Alkohols bezw. des Restes C_2H_4 , durch welchen sich die Aethylester von den betreffenden Säuren unterscheiden, berechnet ¹⁾.

Peptonsalz IX. 9.6 g Substanz lieferten 44.2 g alkoholisches Destillat, 0.8216 g desselben gaben bei der Verbrennung 0.0356 g Kohlensäure.

» X. 10.3 g Substanz = 47.2 g Destillat. 0.9923 g Destillat = 0.0462 g Kohlensäure.

» XIII. 9.37 g Substanz = 13.2 g Destillat. 0.2814 g Destillat = 0.0164 g Kohlensäure.

	Gefunden		
	IX.	X.	XIII.
C_2H_4	6.33	6.74	2.60 pCt.
C_2H_6O	10.43	11.06	4.28 »

Die so erhaltenen Werthe dürfen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben. Es gelingt nämlich nicht, die Destillate vollkommen rein, d. h. nur aus Alkohol und Wasser bestehend, zu erhalten. Durch den Geruch kann nachgewiesen werden, dass neben Alkohol noch ein anderes flüchtiges Product enthalten sein muss. Ich glaube zwar nicht, dass die Menge desselben erheblich ist, immerhin wird man die gefundenen Zahlen als etwas zu hoch ansehen müssen. Ich beabsichtige, demnächst eine grössere Quantität eines Peptonsalzes (100—200 g) zu verseifen und die dabei sich bildenden flüchtigen Products zu isoliren. Dass übrigens der bei der Verseifung gefundene Alkohol nicht etwa mechanisch beigemischt ist, geht daraus hervor, dass durch blose Destillation mit Wasser nur Spuren übergehen, während auf Zusatz von Alkali die Destillation reichlicher Mengen Alkohol fast augenblicklich erfolgt. Ausserdem würde ein geringer Gehalt an freiem Alkohol die für Kohlenstoff gefundenen Werthe nicht erheblich beeinflussen können, da der Kohlenstoffgehalt desselben (52 pCt.) nur wenig von dem des Glutins verschieden ist.

Curtius ²⁾ hat gezeigt, dass sich die Chlorhydrate der Amidosäuren bei Gegenwart von Alkohol ausserordentlich leicht ätherificiren

¹⁾ Versuche, die Menge des im Destillat vorhandenen Alkohols pyknometrisch zu ermitteln, gaben bei der starken Verdünnung der Lösungen keine befriedigenden Resultate.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 87, 150.

unter Bildung der salzsauren Ester. Hatte bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Glutin eine partielle Spaltung desselben in einfache Amidosäuren stattgefunden, so konnten dieselben leicht bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkohol in die Ester übergehen. Ich habe daher versucht, allenfalls in den Peptonsalzen vorhandene Amidosäureäther durch Behandlung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in die gut krystallisirenden Kupfersalze überzuführen. Diese Versuche ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Noch weit schärfer mussten sich Amidosäureäther in Form der Diazoäther nachweisen lassen. Es wurde eine grössere Anzahl von Peptonsalzen in Mengen bis zu 10 g der Diazotirung unter genauer Einhaltung der von Curtius¹⁾ angegebenen Vorschrift unterworfen, ohne dass es mir je gelungen ist, im ätherischen Extract die durch ihr chemisches Verhalten, Farbe, Geruch und Flüchtigkeit so scharf charakterisirten Diazoverbindungen nachzuweisen. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass die Peptone selbst, welche ja die Eigenschaften complicirter Amidosäuren an sich tragen, esterificirt worden sind. Berechnet man aus der gefundenen Alkoholmenge unter der Voraussetzung, es seien einheitliche salzsaure Peptonäther entstanden, die Molecularzahl, so würde den Peptonsalzen IX und X ein Moleculargewicht von etwas über 400 zukommen. Aus einer Reihe von Moleculargewichtsbestimmungen der Peptone und Peptonsalze (siehe den letzten Absatz) ergibt sich aber ein noch etwas niedrigeres Moleculargewicht. In den Salzen IX und X ist also weitaus der grössere Theil des Peptons als salzsaurer Peptonäthylester vorhanden, dagegen ist das Salz No. XIII nur zum kleineren Theil esterificirt.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, durch fortgesetzte Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart ganz geringer Mengen Salzsäure eine vollständige Esterificirung zu erreichen. Wie schon erwähnt, lässt sich der Alkohol aus den Peptonsalzen nicht nur durch Alkali, sondern auch durch längeres Kochen mit Wasser abspalten. Ein so behandeltes Präparat musste, wie auch der nachstehende Versuch zeigt, bei der Analyse einen geringeren, unter dem des Glutins liegenden Kohlenstoffgehalt zeigen. 5 g des Peptonsalzes X (mit 51.31 pCt. Kohlenstoff und 7.39 pCt. Wasserstoff auf das freie Pepton berechnet) wurden in 1 Liter Wasser gelöst und in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und im Vacuum bei 100° getrocknet.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 38, 401.

0.2834 g Substanz = 0.458 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

	Gefunden	Auf d. freie Pepton ber.
C	44.34	49.51 pCt.
H	6.54	6.99 „

Infolge Austrittes der Gruppe C_2H_4 haben sich also Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vermindert. Durch Verseifung mit Wasser kann man demnach aus ganz oder theilweise esterificirten Peptonsalzen die reinen Salze darstellen.

Versuche zur Zerlegung der Glutinpeptonchlorhydrate.

a) durch fractionirte Fällung.

Die Thatsache, dass durch Behandlung der Gelatine mit Salzsäure je nach der Dauer der Einwirkung Peptonsalze von verschiedenem Säuregehalt entstehen, weist darauf hin, dass in denselben Gemenge vorliegen, deren Componenten verschiedenen Stufen der Peptonisation entsprechen. Dazu kommt noch, dass, wie vorstehend nachgewiesen, in den Salzen ein Theil derselben esterificirt enthalten ist. Durch fractionirte Fällung der alkoholischen Peptonsalzlösungen lässt sich zeigen, dass in der That Gemenge mindestens zweier Salze von verschiedenem Säuregehalt vorliegen. Von einer Anzahl von Fällungsversuchen seien zwei nachfolgend angeführt.

60 g des Peptonsalzes XIII (mit 12.53 pCt. Salzsäure und 0.34 pCt. Asche) wurden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und unter Schütteln so viel trockener Aether zugegeben, bis ungefähr ein Drittel des Salzes abgeschieden ist (Fraction I). Von dem flockigen Niederschlage, der sich nach kurzem Stehen zu Klumpen zusammenballt, wurde die Mutterlauge abgegossen und aus dieser wieder annähernd die Hälfte des noch in Lösung befindlichen Salzes mit Aether niedergeschlagen (Fraction II). Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde schliesslich mit Aether vollständig ausgefällt (Fraction III).

Die Fractionen II (18 g) und III (12 g) erwiesen sich in kaltem Alkohol vollständig löslich. Sie wurden durch Erhitzen der Lösungen im Vacuum bei 100° in feste Form übergeführt.

Die I. Fraction war in wenig absolutem Alkohol in der Wärme fast vollkommen löslich, wurde aber mehr davon zugegeben, so fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen in der Kälte noch etwas vermehrte (Fraction Ia). Er wog 5.5 g und wurde bei 100° im Vacuum getrocknet. Der grössere Antheil (17 g) war in Lösung geblieben (Fraction Ib).

Fraction Ia. 0.8802 g Substanz gaben 0.0056 g Rückstand = 0.63 pCt. Asche.

0.2626 g Substanz gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.1558 g Wasser.

0.6015 g Substanz gaben 0.2446 g Chlorsilber.

Fraction Ib. 0.618 g Substanz gaben 0.002 g Rückstand = 0.32 pCt. Asche.

0.164 g Substanz gaben 0.2514 g Kohlensäure und 0.0944 g Wasser.

0.2234 g Substanz gaben 0.1122 g Chlorsilber.

» II. 0.809 g Substanz gaben 0.0026 g Rückstand = 0.32 pCt. Asche.

0.2582 g Substanz gaben 0.3974 g Kohlensäure und 0.1474 g Wasser.

0.2342 g Substanz gaben 30.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 8° und Barom. = 737 mm.

0.3114 g Substanz gaben 0.1566 g Chlorsilber.

» III. 0.4716 g Substanz gaben 0.2614 g Chlorsilber.

	Gefunden				
	Ia.	Ib.	II.	III.	
C	44.09	41.94	42.11	—	pCt.
H	6.63	6.42	6.36	—	»
N	—	—	15.31	—	»
HCl	10.34	12.77	12.79	14.09	»

Auf die freien Peptone berechnet:

	Ia.	Ib.	II.	
C	49.25	48.12	28.29	pCt.
H	6.42	6.97	6.89	»
N	—	—	17.55	»

In ähnlicher Weise wurden auch 30 g des Salzes No. VIII (mit 12.26 pCt. Salzsäure) der partiellen Fällung mit Aether unterworfen, und zwar wurde das Salz in zwei Antheilen (Fraction I und II) abgeschieden. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, auf ein kleines Volum eingedampft, gab bei nochmaliger Fällung mit Aether nur noch einen geringen Niederschlag (Fraction III). Sämmtliche Niederschläge waren in kaltem, absolutem Alkohol löslich.

Fraction I. 0.992 g Substanz gaben 0.435 g Chlorsilber = 11.19 pCt. Salzsäure.

» II. 1.0734 g Substanz gaben 0.4866 g Chlorsilber = 11.53 pCt. Salzsäure.

» III. 1.6634 g Substanz gaben 0.8584 g Chlorsilber = 13.12 pCt. Salzsäure.

Da die Fractionen I und II nahezu gleichen Säuregehalt zeigten, wurden sie vereinigt, in Alkohol gelöst und durch Aether in zwei annähernd gleichen Portionen gefällt (Fraction I und II).

Fraction I. 0.3626 g Substanz gaben 0.1548 g Chlorsilber = 10.86 pCt. Salzsäure.

» II. 0.386 g Substanz gaben 0.1762 g Chlorsilber = 11.61 pCt. Salzsäure.

Beide Fractionen waren in Alkohol in der Kälte vollkommen löslich, es war jedoch zu bemerken, dass I zur vollständigen Lösung viel länger brauchte, wie II. Beide Lösungen wurden nun, jede für sich, wieder durch Aether in zwei Antheilen gefällt und so vier Fractionen (Ia und Ib und IIa und IIb) erhalten. Von diesen erwies sich Ia, die in sehr geringer Menge vorhanden war, in absolutem Alkohol fast ganz unlöslich, während die drei anderen leicht schon in der Kälte in Lösung gingen.

Fraction Ia.¹⁾ 0.3172 g Substanz gaben 0.1238 g Chlorsilber.

» Ib. 0.8222 g Substanz gaben 0.0032 g Rückstand = 0.39 pCt. Asche.

0.2408 g Substanz gaben 0.3906 g Kohlensäure und 0.146 g Wasser.

0.244 g Substanz gaben 0.107 g Chlorsilber.

» IIa. 1.4162 g Substanz gaben 0.0054 g Rückstand = 0.38 pCt. Asche.

0.2212 g Substanz gaben 0.3606 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.

0.2406 g Substanz gaben 32.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 8.5° und Barom. = 337 mm.

0.3734 g Substanz gaben 0.1634 g Chlorsilber.

» IIb. 1.0388 g Substanz gaben 0.0024 g Rückstand = 0.23 pCt. Asche.

0.2066 g Substanz gaben 0.3332 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.

0.203 g Substanz gaben 0.0964 g Chlorsilber.

Von der bei den ersten Fällungen erhaltenen Fraction III (mit 13.12 pCt. Salzsäure) wurde ebenfalls eine Verbrennungsanalyse und eine Aschenbestimmung ausgeführt.

2.031 g Substanz gaben 0.0024 g Rückstand = 0.12 pCt. Asche.

0.2416 g Substanz gaben 0.3856 g Kohlensäure und 0.1506 g Wasser.

Gefunden:

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	III.
C	—	44.42	44.62	44.09	43.58 pCt.
H	—	6.77	6.67	6.83	6.93 »
N	—	—	15.85	—	— »
HCl	9.93	11.15	11.17	12.08	13.12 »

Auf die freien Peptone berechnet:

	Ib.	IIa.	IIb.	III.
C	50.01	50.25	50.14	50.17 pCt.
H	7.27	7.18	7.39	7.57 »
N	—	17.85	—	— »

¹⁾ Zu weiteren Analysen reichte die Substanz nicht.

Von den einzelnen Fractionen der Salze VIII und XIII werden nur die in Alkohol unlöslichen durch wässrige Gerbsäurelösungen flockig gefällt.

Nachdem eine Schwefelbestimmung in der von mir dargestellten, fast ganz aschefreien Gelatine einen Schwefelgehalt von etwas über $\frac{1}{3}$ pCt. ergeben hatte, war es von Interesse festzustellen, ob auch die Peptonsalze und die aus ihnen erhaltenen einzelnen Fractionen schwefelhaltig sind. Es wurden drei besonders aschearme Präparate gewählt und der Schwefelgehalt derselben nach der Carius'schen Methode bestimmt.

1. Peptonsalz XIII. (0.34 pCt. Asche). 0.399 g Substanz = 0.0084 g Baryumsulfat.
2. » » XIII. Fract. II. (0.32 pCt. Asche). 0.482 g Substanz = 0.007 g Baryumsulfat.
3. » » VIII. Fract. III. (0.12 pCt. Asche). 0.659 g Substanz = 0.0066 g Baryumsulfat.

	Gefunden		
	1.	2.	3.
S	0.29	0.19	0.13 pCt.

Die Salze enthalten somit nur äusserst geringe Mengen Schwefel, der jedenfalls nicht als ein Bestandtheil des den Moleculargewichtsbestimmungen zufolge relativ einfach zusammengesetzten Peptonmoleküls anzusehen ist (s. u.), sondern irgend einer in geringer Menge vorhandenen Beimengung angehört. Der in den Fractionen stetig abnehmende Schwefelgehalt lässt darauf schliessen, dass sich durch weitere Reinigung die schwefelhaltige Substanz von den Peptonen vollständig entfernen lassen wird.

Vergleicht man die Werthe, welche aus den Verbrennungs-Analysen der einzelnen Fractionen der Peptonsalze VIII und XIII für die entsprechenden freien Peptone nach Abzug des Asche- und Säuregehaltes berechnet worden sind, untereinander, so fällt besonders die nahe Uebereinstimmung im Kohlenstoffgehalt bei den Peptonen in's Auge, die den alkohollöslichen Fractionen der Salze entsprechen. Dagegen erfährt der Wasserstoffgehalt der freien Peptone eine langsame, aber deutliche Zunahme mit der Vermehrung des Säuregehaltes in den correspondirenden Salzen, entsprechend der mit der Säureaufnahme gleichzeitig fortschreitenden Hydratation der Peptonmoleküle.

B. Zerlegung durch Dialyse.

Wie die vorstehenden Versuche zeigen, können durch fractionirte Fällung mit Aether die Peptonsalze in zwei Antheile, einen in Alkohol unlöslichen und einen darin löslichen, zerlegt werden. Weit schärfer gelingt diese Trennung durch Dialyse.

10 g des Peptonsalzes X wurden in 70 g Wasser gelöst und während dreier Tage der Dialyse gegen destillirtes Wasser unterworfen. Die Menge des Aussenwassers betrug $1\frac{1}{2}$ Liter und wurde nach Verlauf von je 24 Stunden erneuert. Die im Dialysator verbliebene Lösung und das Aussenwasser ($4\frac{1}{2}$ Liter) wurden gesondert in Platinschalen eingedampft. Der Dialysatorrückstand war in kaltem Alkohol unlöslich, auch beim Erwärmen löste er sich darin nur schwierig. Durch Erhitzen im Vacuum bei 100° wurde das Salz getrocknet. Ausbeute 3.8 g. Seine wässrige Lösung wird durch Gerbsäure flockig gefällt, nicht aber durch Ferrocyankalium und Essigsäure.

1.8766 g Substanz gaben 0.002 g Rückstand = 0.11 pCt. Asche.

0.222 g Substanz gaben 0.394 g Kohlensäure und 0.1346 g Wasser.

0.3591 g Substanz gaben 0.0818 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton berechnet
C	48.40	51.43 pCt.
H	6.74	7.14 „
HCl	5.79	— „

Der nach dem Verdampfen des Aussenwassers verbliebene Rückstand war leicht löslich in kaltem Alkohol, seine wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Sublimat und Gerbsäure.

Ausbeute 5.6 g.

0.6772 g Substanz gaben 0.008 g Rückstand = 1.18 pCt. Asche.

0.2586 g Substanz gaben 0.3984 g Kohlensäure und 0.148 g Wasser.

0.165 g Substanz gaben 0.091 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet auf das freie Pepton
C	42.14	49.12 pCt.
H	6.44	7.05 „
HCl	14.19	— „

Durch Dialyse war somit eine Zerlegung in zwei Salze von ganz verschiedenem Säuregehalt und verschiedenem Verhalten gegen Lösungs- und Fällungsmittel bewirkt worden. Die aus den Analysen des Ausgangsmaterials (s. oben) und des im Dialysator verbliebenen Rückstandes für die freien Peptone berechneten Procentzahlen decken sich fast vollkommen.

Dagegen leitete sich aus der Analyse des diffundirten Salzes ein bedeutend niedrigerer Procentgehalt an Kohlenstoff für das entsprechende freie Pepton ab, was davon herrührt, dass durch Eindampfen des in $4\frac{1}{2}$ Litern Wasser gelösten Salzes eine Abspaltung von Alkohol stattgefunden hat. Ein in gleicher Weise verlaufender Versuch, eine Verseifung desselben Peptonsalzes (X) durch Kochen mit Wasser zu bewirken, ist schon erwähnt worden (s. oben).

Aus den angeführten Versuchen zur Zerlegung der Peptonsalze VIII und XIII durch Fällung mit Aether und des Salzes X durch

Dialyse geht hervor, dass in denselben Gemenge zweier, vielleicht auch mehrerer in Alkohol löslicher und unlöslicher Salze vorliegen, welche offenbar bestimmten Stufen der Peptonisation entsprechen. Es zeigt sich ferner, dass die Löslichkeit der Glutipeptonsalze in Alkohol erst bei einem bestimmten Säuregehalt und zwar ungefähr bei 10 pCt. beginnt. Jene Fractionen, welche von Aethylalkohol eben noch vollständig gelöst werden, gehen in Propylalkohol nur mehr schwierig in Lösung und Amylalkohol nimmt sie überhaupt kaum mehr auf. Für diese Alkohole beginnt die Löslichkeit erst bei einem noch höheren Gehalt an Salzsäure.

Dagegen werden die in Aethylalkohol unlöslichen Salze, deren Säuregehalt unter 10 pCt. liegt, noch mit Leichtigkeit und vollständig von Methylalkohol gelöst. Die Löslichkeit der Peptonsalze in den homologen Alkoholen wächst daher mit abnehmendem Moleculargewicht der letzteren.

Die alkoholischen Lösungen der säurereichen Peptonsalze sind ferner im Stande, auch die säurearmen Salze, die an sich nicht mehr in Aethylalkohol löslich sind, aufzulösen. Erst wenn durch fractionirte Fällung die zuerst sich ausscheidenden säurearmen Salze von dem grössten Theil der löslicheren Salze mit hohem Säuregehalt getrennt sind, macht sich die Anwesenheit der ersteren bei wiederholter Auflösung bemerkbar. So ist z. B. die Fraction Ia des Salzes XIII mit 10.34 pCt. Salzsäure in Alkohol unlöslich, während sich die noch aus Gemischen bestehenden Peptonsalze IX, X und XI, deren Säuregehalt von ersterem nur wenig verschieden ist, leicht und vollständig in kaltem Alkohol lösen. Eine vollständige Scheidung der löslichen und unlöslichen Salze gelingt übrigens, wie die Versuche lehren, viel leichter durch Dialyse als durch Fällung. Dass die Löslichkeitsverhältnisse auch durch den mehr oder minder grossen Gehalt der Salze an salzsauren Peptonäthern beeinflusst werden, ist sicher anzunehmen. Der Frage, wieviel durch Natronlauge abspaltbaren Alkohol die einzelnen Fractionen enthalten, und ob es möglich ist, durch Diffusion oder partielle Fällung mit Aether die esterificirten Salze von den anderen zu trennen, habe ich bis jetzt aus Mangel an Zeit und Material nicht näher treten können.

Gelegentlich der Beschreibung des Verhaltens der Glutipeptonchlorhydrate gegen verschiedene Reagentien (s. oben) habe ich auch erwähnt, dass sie aus ihren wässrigen Lösungen durch Uebersättigen mit Ammonsulfat gefällt werden. Diese Fällung ist bei säurearmen Salzen einigermassen vollständig. So lässt sich beispielsweise das Peptonsalz IX (10.38 pCt. Salzsäure) fast vollständig in Gestalt gallertartiger Klümpchen ausfällen. Das Filtrat davon zeigt nur schwache Biuretreaction.

Dagegen wird die II. Fraction (12.79 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII, welche von der Hauptmenge des säurearmen Salzes getrennt ist, nur sehr unvollständig durch Ammonsulfat aus seinen Lösungen abgeschieden.

Als die Lösungen der beiden Salze vor dem Zusatz des Sulfates behufs Bindung der Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurden, trat nur bei dem Präparat IX eine schwache Fällung ein. Die Lösung des anderen Salzes blieb klar. In letzterem liegt also das Salz eines wirklichen, durch Ammonsulfat nicht mehr fällbaren Peptons vor. Dasselbe Verhalten zeigten auch andere, von den alkohol-unlöslichen Salzen so weit als möglich getrennte Fractionen von höherem Salzsäuregehalt (12—13 pCt.). Sie dürfen daher sämtlich als Salze der eigentlichen Peptone (nach der Definition Kühne's) angesehen werden, während die nur in Methylalkohol löslichen Salze wahrscheinlich solche der Propeptone darstellen.

C. Zerlegung durch die Quecksilberchloriddoppelsalze.

Die salzsauren Glutinpeptone verbinden sich mit Quecksilberchlorid zu wasserlöslichen Doppelsalzen. Zu ihrer Darstellung lässt man eine concentrirte, alkoholische Lösung des Salzes in eine ebensolche der doppelten Menge Sublimat fließen. Es erfolgt ein mehr oder minder reichlicher, flockiger Niederschlag eines Doppelsalzes, das sich bald in eine zähe, gelbliche Masse umwandelt. Im Filtrat ist ein alkohollösliches Doppelsalz enthalten, das durch Aether niedergeschlagen wird. Die Fällungen werden durch Waschen mit Alkohol resp. Aether von mechanisch beigemengtem Sublimat möglichst befreit und durch Trocknen im Vacuum bei 100° in Form weisser, voluminöser, zerreiblicher Massen erhalten, die den Peptonsalzen täuschend ähnlich sehen. Sie sind wie diese hygroskopisch und zeigen die Biuretreaction.

Die Peptonsalze No. III (11.54 pCt. Salzsäure), V. (11.50 pCt. Salzsäure) und XIV. (13.83 pCt. Salzsäure) wurden nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren in die Sublimatdoppelsalze übergeführt. Die Quecksilberbestimmungen in den alkoholunlöslichen Verbindungen ergaben folgendes Resultat:

No. III. 0.451 g Substanz = 0.1955 g Schwefelquecksilber.

No. V. 0.7137 g Substanz = 0.3007 g Schwefelquecksilber.

No. XIV. 0.5205 g Substanz = 0.2255 g Schwefelquecksilber.

	Gefunden		
	III.	V.	XIV.
HgCl ₂	50.63	49.21	50.61 pCt.

Die durch Aether ausgefällten Doppelsalze zeigten folgenden Quecksilbergehalt:

- No. III. 0.869 g Substanz = 0.307 g Schwefelquecksilber.
 No. V. 0.8455 g Substanz = 0.3485 g Schwefelquecksilber:
 No. XIV. 0.4795 g Substanz = 0.176 g Schwefelquecksilber.

	III.	Gefunden V.	XIV.
HgCl ₂	40.56	42.88	48.50 pCt.

Den Analysen zufolge besitzen die unlöslichen Doppelsalze nahezu gleichen Quecksilbergehalt. Diese Uebereinstimmung ist jedoch, wie weitere Versuche zeigen, nur eine zufällige.

Die Substanzen schliessen nämlich freies Sublimat ein, das sich durch Waschen mit Alkohol oder Aether nur unvollständig entfernen lässt. Die durch Auflösen oder längeres Digeriren mit Alkohol oder Aether von anhängendem Quecksilberchlorid befreiten Doppelsalze zeigen sämmtlich einen niedrigeren Quecksilbergehalt.

Die beiden Quecksilberdoppelsalze aus dem Peptonsalz V wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber ausgefällt. Um die aus dem Sublimat entstandene freie Salzsäure zu binden, wurden die Lösungen mit reinem Bleicarbonat einige Zeit digerirt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und die Filtrate eingedampft. Beide Rückstände lösten sich schon in der Kälte in Alkohol. — Analyse des aus dem unlöslichen Quecksilbersalz regenerirten Peptonchlorhydrates V:

- 0.8655 g Substanz gaben 0.0122 g Rückstand = 1.41 pCt. Asche.
 0.265 g Substanz gaben 0.4299 g Kohlensäure und 0.1645 g Wasser.
 0.8734 g Substanz gaben 0.4013 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	44.87	50.91 pCt.
H	6.99	7.56 „
HCl	11.67	— „

Analyse des Peptonsalzes V aus dem löslichen Doppelsalz:

- 0.6907 g Substanz gaben 0.0081 g Rückstand = 1.17 pCt. Asche.
 0.2415 g Substanz gaben 0.3845 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser.
 0.5113 g Substanz gaben 0.2244 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	43.93	49.53 pCt.
H	6.67	7.17 „
HCl	11.16	— „

Für die freien Peptone berechnen sich aus den analytischen Daten etwas zu hohe Zahlen an Kohlenstoff und Wasserstoff. Wahrscheinlich hat bei der Isolirung des Peptonsalzes durch Auflösen des Verdampfungsrückstandes in absolutem Alkohol und nachfolgendes Erhitzen im Vacuum in Folge Anwesenheit geringer Mengen freier Säure eine theilweise Esterificirung stattgefunden. Wie die nachstehenden Versuche lehren, ist die Entstehung von mehr oder minder

grossen Mengen des in Alkohol unlöslichen Quecksilbersalzes abhängig von dem Säuregehalt der angewandten Peptonsalze.

4 g der Fraction I, b. (12.77 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII wurden in wenig Alkohol gelöst und in eine alkoholische Lösung von 8 g Sublimat eingetragen.

Es entsteht eine starke, flockige Fällung, die mit Alkohol gewaschen und bei 100° im Vacuum getrocknet wurde.

0.3056 g Substanz = 0.1016 g Schwefelquecksilber = 38.83 g Quecksilberchlorid.

Eine Probe dieses Doppelsalzes löste sich in kochendem Alkohol nur wenig, beim Erkalten fiel der grösste Theil des Gelösten wieder aus. Auch heisser Methylalkohol nimmt nur wenig davon auf. Die Substanz wurde längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol digerirt. Eine geringe Menge des Salzes, sowie eingeschlossenes freies Sublimat gehen in Lösung.

0.4852 g des ungelösten Rückstandes gaben 0.145 g Schwefelquecksilber = 34.91 pCt. Quecksilberchlorid.

Das in der ersten Mutterlauge enthaltene lösliche Doppelsalz wurde mit Aether ausgefällt. Es löste sich zum grösseren Theil in heissem Alkohol, in heissem Methylalkohol war es fast vollständig löslich. In der Kälte schied sich aus beiden Lösungen etwas unlösliche Substanz ab. Es wurde von dem auch in kaltem Alkohol gelöst bleibenden Doppelsalz eine Quecksilberbestimmung ausgeführt.

0.376 g Substanz = 0.1494 g Schwefelquecksilber = 46.4 pCt. Quecksilberchlorid.

Um auch ein Präparat von höherem Säuregehalt auf sein Verhalten gegen Sublimat zu prüfen, wurden alkoholische Lösungen von 4 g der Fraction III (14.09 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII und 8 g Sublimat gemischt. In diesem Fall bildete sich kein Niederschlag. Die Lösung wurde daher mit Aether versetzt und der Niederschlag durch Erhitzen im Vacuum getrocknet.

Auffallenderweise war das Doppelsalz nun nicht mehr vollständig in Alkohol löslich.

In heissem Methyl- und Aethylalkohol trat zwar vollständige Lösung ein, beim Erkalten schied sich aber ein allerdings nur geringer Theil der Verbindung wieder aus.

Die Quecksilberbestimmung des auch in der Kälte gelöst bleibenden Doppelsalzes gab folgende Zahlen:

0.9786 g Substanz = 0.3546 g Schwefelquecksilber = 42.3 pCt. Quecksilberchlorid.

Aus dem Verhalten des Doppelsalzes ergibt sich, dass die Anwesenheit des im Ueberschusse vorhandenen freien Sublimats die Fällung der sonst in Alkohol unlöslichen Doppelsalze, wenn sie nicht

in zu grosser Menge vorhanden sind, vollständig verhindert. Erst wenn das Quecksilbersalz durch Fällung mit Aether vom überschüssigen Sublimat getrennt ist, zeigt sich, dass es nicht einheitlicher Art ist. Aber auch die in Alkohol unlöslichen Doppelsalze halten hartnäckig lösliche Substanzen neben freiem Sublimat an sich, wie folgende Versuche zeigen: Aus den Peptonsalzen No. IX und X wurden die unlöslichen Quecksilbersalze isolirt.

No. IX. 1.0056 g Substanz = 0.335 g Schwefelquecksilber = 38.91 pCt. Quecksilberchlorid.

No. X. 0.3848 g Substanz = 0.1434 g Schwefelquecksilber = 43.2 pCt. Quecksilberchlorid.

Beide Salze wurden für sich mit Alkohol einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil in Lösung ging, dann abfiltrirt und getrocknet. Sie zeigten jetzt fast den gleichen Quecksilbergehalt:

No. IX. 0.9074 g Substanz = 0.273 g Schwefelquecksilber = 35.14 pCt. Quecksilberchlorid.

No. X. 0.5614 g Substanz = 0.1648 g Schwefelquecksilber = 34.30 pCt. Quecksilberchlorid.

Ein Salz von gleicher Zusammensetzung war auch aus der Fraction Ib. XIII erhalten worden (34.91 pCt. Quecksilberchlorid). Aber auch diese Verbindungen dürfen trotz der nahen Uebereinstimmung im Quecksilbergehalt nicht als einheitlich angesehen werden; denn, als das mit Alkohol digerirte Doppelsalz X mit Methylalkohol ausgekocht wurde, zerfiel es in einen in überwiegender Menge vorhandenen, darin unlöslichen Theil a) und in ein lösliches Salz b):

a) 0.5486 g Substanz = 0.1478 g Schwefelquecksilber = 31.47 pCt. Quecksilberchlorid.

b) 0.707 g Substanz = 0.2354 g Schwefelquecksilber = 40.11 pCt. Quecksilberchlorid.

Das Salz a) war unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, während sich b) nun schon in der Kälte zum grössten Theil in absolutem Alkohol löste.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche, die ich nur als orientirende betrachte, weisen ebenso wie diejenigen zur Zerlegung mittelst Dialyse und fractionirter Fällung darauf hin, dass in den Glutipeptonsalzen ein Gemisch von mindestens zwei Verbindungen vorliegt, von denen das säurearme Salz sich in Aethylalkohol unlöslich erweist, während das hochprocentige Chlorhydrat darin löslich ist. Jedenfalls entsprechen diesen beiden Salzen auch die unlöslichen und löslichen Quecksilberdoppelsalze. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass es gelingen wird, die Peptonsalzgemische dadurch in ihre einheitlichen Componenten zu zerlegen, dass man sie erst durch Dialyse der Hauptsache nach trennt und die so erhaltenen Salze durch Umwandlung in die Sublimat-

doppelsalze weiter zu reinigen versucht. Aus letzteren lassen sich dann die Salze leicht regenerieren.

Der Umstand, dass die Sublimatdoppelsalze der freien Peptone schon seit geraumer Zeit therapeutische Anwendung als Antisyphilitica finden, legte den Gedanken nahe, auch die Sublimatdoppelsalze der Glutininpeptonchlorhydrate in dieser Hinsicht prüfen zu lassen; umso mehr, als die bis jetzt gebrauchten Sublimatpeptone nicht als solche im Organismus zur Wirkung gelangen. Die freien Peptone liefern nämlich mit Sublimat unlösliche Doppelsalze, die erst durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kochsalz in Lösung gebracht werden. Das Lösungsvermögen des Kochsalzes beruht aber sicher darauf, dass es sich unter Zerlegung des Sublimatpeptons selbst mit dem Quecksilberchlorid zu einer wasserlöslichen Verbindung vereinigt, wobei natürlich auch das frei gewordene Pepton in Lösung geht. Die Wirkung dieser Substanzen ist daher lediglich die einer Sublimat-Kochsalzlösung.

Das nebenbei in der Lösung vorhandene Pepton spielt jedenfalls keine Rolle, denn der beabsichtigte Effect, durch eine Verbindung des Sublimats mit dem Pepton die corrosiven Eigenschaften des ersteren abzuschwächen, wird auf diesem Wege nicht erreicht.

Hr. Professor Strümpell hatte die Freundlichkeit, durch seinen Assistenten, Hrn. Dr. E. Hüfler, die neuen Quecksilberdoppelsalze am luetischen Material des hiesigen Universitäts-Krankenhauses prüfen zu lassen. In der That haben sich die Verbindungen therapeutisch brauchbar erwiesen¹⁾. Für diese Versuche wurde, um jeden Ueberschuss von freiem Sublimat zu vermeiden, ein Präparat mit 25 pCt. Quecksilberchlorid angewendet, das also weniger Sublimat enthält, als das Peptonchlorhydrat zu binden vermag²⁾.

Kalilauge oder Ammoniak bewirken in der wässrigen Lösung dieses Salzes eine schwache, flockige Fällung, die sich schon im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

Sodalösung bringt ebenfalls einen flockigen Niederschlag hervor, der auch bei weiterem Zusatz von Soda erhalten bleibt. Blut wird durch das Doppelsalz nicht gefällt und auch kaum merklich in der Farbe verändert, im Gegensatz zu Sublimat, welches darin sogleich einen starken, röthlichen Niederschlag erzeugt. Eiweisslösungen werden durch wässrige Lösungen des Quecksilberdoppelsalzes nur getrübt, bei Gegenwart von etwas Natriumcarbonat bleibt die Lösung klar.

¹⁾ Therapeutische Monatshefte IV (1890), S. 437.

²⁾ D. R.-P. No. 54747.

Darstellung von methylalkohollöslichen Peptonsalzen.

In einem früheren Absatze habe ich erwähnt, dass sich die Peptonsalze durch fractionirte Fällung oder Dialyse in Salze von niederem und hohem Säuregehalt zerlegen lassen. Erstere lösen sich nicht mehr in Aethylalkohol, wohl aber in Methylalkohol, der nächst dem Wasser das grösste Lösungsvermögen für die Peptonsalze besitzt.

Es war zu erwarten, dass sich derartige nur in Methyl- nicht aber in Aethylalkohol lösliche Salze durch gemässigte Einwirkung von Salzsäure auf Glutin (Gelatine, Leim) würden darstellen lassen. Zu diesem Zwecke wurden 100 Th. reinste Gelatine mit 20 Th. concentrirter Salzsäure und 150 Th. Wasser in einer Schale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe der dickflüssig gewordenen Lösung sich in kaltem, überschüssigem Methylalkohol löste. Im Uebrigen wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung der äthylalkohollöslichen Salze. Schliesslich wurde das mit Aether gefällte Salz nochmals in Methylalkohol gelöst und durch Erhitzen im Vacuum trocken erhalten.

Das Peptonsalz (No. XIX) gleicht im Aussehen den in Aethylalkohol löslichen Präparaten, nur ist es weniger voluminös und etwas weniger hygroskopisch. Aus der methylalkoholischen Lösung wird es nicht nur durch Aether sondern auch durch Aethylalkohol gefällt. Die wässrige Salzlösung giebt die Biuretreaction und wird durch Gerbsäure flockig gefällt.

Sublimat in Wasser gelöst erzeugt im Ueberschuss eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit setzt sich das Quecksilberdoppelsalz in Form kleiner, zäher Tröpfchen ab.

Gelbes Blutlaugensalz und Essigsäure bringen keine Veränderung hervor. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von Ammonsulfat das Chlorhydrat nach einiger Zeit in gelblichen, durchscheinenden Klümpchen ab.

0.602 g Substanz gaben 0.0044 g Rückstand = 0.73 pCt. Asche.

0.2604 g Substanz gaben 0.4406 g Kohlensäure und 0.1588 g Wasser.

1.409 g Substanz gaben 0.3794 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	46.48	49.92 pCt.
H	6.82	7.12 „
HCl	6.85	— „

Nach den bei äthylalkohollöslichen Peptonsalzen gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass auch das Salz No. XIX sich durch fractionirte Fällung in Antheile mit verschiedenem Säuregehalt und verschiedener Löslichkeit würde zerlegen lassen. 25 g des Salzes wurden in Methylalkohol gelöst und durch Aethylalkohol in zwei

Fractionen gefällt. Die erste wog 5 g, die zweite 13 g. Der in Lösung gebliebene Rest wurde durch Aether gefällt (Fr. III). Seine Menge betrug 6 g.

Fraction I.	0.8348 g	Substanz lieferten	0.0066 g	Rückstand =	0.79 pCt.
		Asche.			
	0.2798 g	Substanz lieferten	0.4856 g	Kohlensäure und	0.1672 g
		Wasser.			
	0.5126 g	Substanz lieferten	0.118 g	Chlorsilber.	
» II.	1.3856 g	Substanz lieferten	0.0096 g	Rückstand =	0.69 pCt.
		Asche.			
	0.2972 g	Substanz lieferten	0.5118 g	Kohlensäure und	0.1778 g
		Wasser.			
	0.5754 g	Substanz lieferten	0.1442 g	Chlorsilber.	
» III.	1.3832 g	Substanz lieferten	0.0096 g	Rückstand =	0.69 pCt.
		Asche.			
	0.2334 g	Substanz lieferten	0.398 g	Kohlensäure und	0.1398 g
		Wasser.			
	0.4706 g	Substanz lieferten	0.1426 g	Chlorsilber.	

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	47.71	47.29	46.82 pCt.
H	6.69	6.69	6.70 »
HCl	5.85	6.42	7.76 »

	Auf die freien Peptone berechnet		
	I.	II.	III.
C	50.70	50.55	50.82 pCt.
H	7.11	6.96	7.04 »

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt, wie er sich für die freien Peptone berechnet, deutet darauf hin, dass auch bei diesen Salzen eine partielle Esterificirung stattgefunden hat. Sämmtliche 3 Fractionen lösen sich leicht in Methylalkohol. Die erste und zweite Fraction sind in Aethylalkohol fast ganz unlöslich. Die Fraction III ist in kaltem Aethylalkohol nur zum kleineren Theil löslich, in der Wärme dagegen vollständig. Die wässrigen Lösungen aller 3 Fractionen werden durch Gerbsäure gefällt. Sublimatlösung erzeugt in der Lösung der Fraction I eine starke Ausscheidung eines Quecksilberdoppelsalzes in Form kleiner Tröpfchen, Fraction II wird dadurch schwach getrübt, Fraction III bleibt fast vollkommen klar. Ferreyankalium und Essigsäure bringen in keiner der 3. Fractionen Niederschläge hervor.

Darstellung von Peptonsalzen durch Einwirkung von Pepsin-Salzsäure auf Glutin.

Lässt man Pepsin bei Gegenwart von stark verdünnter Salzsäure auf Proteinstoffe einwirken, so verschwindet bekanntlich nach einiger

Zeit die freie Säure. Sie wird von den durch die Pepsinwirkung gebildeten Peptonen gebunden. Ist die freie Säure verschwunden, so schreitet die Peptonbildung nicht mehr merklich weiter, sie tritt aber von Neuem ein, wenn die Verdauungsflüssigkeit wieder angesäuert wird. Es war für mich von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch bei der Peptonisirung mittelst Pepsin Peptonsalze auftreten, welche sich in Methyl- oder Aethylalkohol lösen. War das der Fall, so musste sich die Isolirung dieser Producte sehr einfach gestalten. Man braucht dann nur den eingedampften Rückstand mit Methyl- resp. Aethylalkohol zu extrahiren und die Lösung entweder direct zu verdampfen oder auch das Salz durch Aether auszufällen. Herr Professor R. Fleischer hatte die Güte, im Laboratorium des hiesigen Universitäts-Krankenhauses eine derartige künstliche Verdauungsflüssigkeit für mich herstellen zu lassen. Ich bin hierfür Herrn Professor Fleischer zu grossem Danke verpflichtet. Reine Gelatine (60 g) wurde mit dem mehrfachen Gewicht 0.2 procentiger Salzsäure übergossen und nach Zusatz von wirksamem Pepsin 5 Tage im Brütöfen bei 40° stehen gelassen. Jeden Tag wurde auf das Vorhandensein freier Säure geprüft, und wenn keine mehr nachzuweisen war, von Neuem kleine Mengen 0.2 procentiger Salzsäure zugegeben.

Nach Verlauf von 5 Tagen wurde die Verdauung unterbrochen. Die Flüssigkeit gelatinirte nicht mehr und enthielt keine freie Säure. Sie wurde von einem geringen unlöslichen Rückstande abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Verdampfungsrückstand erwies sich in heissem Methylalkohol vollkommen löslich. Durch Eindampfen und Erhitzen im luftverdünnten Raume wurde das neue Peptonsalz in fester Form erhalten. Es gleicht im Aussehen dem aus Gelatine und Salzsäure dargestellten Salz XIX (s. o.). Die Ausbeute ist quantitativ.

0.4548 g Substanz gaben 0.1302 g Chlorsilber = 7.22 pCt. Salzsäure.

Das Präparat ist nur in heissem Methylalkohol vollständig löslich. Beim Erkalten scheiden sich geringe Mengen einer in gelblichen Flocken ausfallenden Substanz ab. Das davon abfiltrirte, auch in der Kälte gelöst bleibende Salz wurde bei 100° im Vacuum getrocknet. Die Menge des Unlöslichen betrug nur ein paar Gramm.

1.2146 g Substanz = 0.0172 g Rückstand = 1.42 pCt. Asche.

0.246 g Substanz = 0.4122 g Kohlensäure und 0.1406 g Wasser.

0.5766 g Substanz = 0.1716 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton berechnet:
C	46.37	50.27 pCt.
H	6.44	6.74 „
HCl	7.68	— „

Das so dargestellte Peptonsalz löst sich leicht schon in der Kälte in Methylalkohol, dagegen wird es auch von siedendem Aethylalkohol fast gar nicht aufgenommen.

Die Salzsäure ist sehr fest an die Peptonbase gebunden. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit ein paar Tropfen Salpetersäure und Silbernitrat, so entsteht nur eine schwache Trübung. Erst bei längerem Kochen, rascher bei Zugabe von mehr Salpetersäure, beginnt die Abscheidung des Chlorsilbers.

Die wässrige Lösung des Salzes zeigt intensive Biuretreaction und wird durch Ammonsulfat im Ueberschuss allmählich gefällt. Gerbsäure erzeugt einen starken flockigen Niederschlag, Sublimat bringt nur eine schwache Trübung hervor. Bei der Verdauung des Glutins mit Pepsin-Salzsäure entstehen also ebenfalls methylalkohollösliche Peptonsalze, die sich in ihren Reactionen in nichts von den aus Glutin und Salzsäure ohne Mitwirkung eines Enzyms dargestellten Verbindungen unterscheiden¹⁾.

Schon der Umstand, dass sich das ursprüngliche Salz in kaltem Methylalkohol nicht ganz auflöst, liess darauf schliessen, dass es ebenfalls ein Gemenge von Substanzen von verschiedenem Säuregehalt darstellt.

10 g des Chlorhydrates (7.68 pCt. Salzsäure) wurden in 80 g Wasser gelöst und im Dialysator 2½ Tage gegen destillirtes Wasser diffundiren gelassen. Das Aussenwasser wurde zweimal erneuert. Dieses und die Lösung im Dialysator wurden hierauf getrennt in Platinschalen eingedampft. Der Rückstand aus dem Dialysator wog nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum 4 g, das Diffusat 5.5 g. Ersterer ist in kaltem Methylalkohol fast ganz unlöslich, auch in der Siedehitze löste sich nur eine geringe Menge, die beim Erkalten wieder ausfiel.

1.1908 g Substanz lieferten 0.0014 g Rückstand = 0.12 pCt. Asche.
0.2244 g Substanz lieferten 0.4002 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.
0.717 g Substanz lieferten 0.0836 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	48.68	50.18 pCt.
H	6.44	6.56 „
HCl	2.97	— „

Die wässrige Lösung des Salzes giebt die Biuretreaction, wird durch Gerbsäure flockig gefällt, während Sublimat eine milchige Trü-

¹⁾ Durch künstliche Verdauung des Albumins, Fibrins etc. mit Pepsinsalzsäure habe ich Peptonsalze erhalten, die sich ebenfalls leicht in Methylalkohol lösen. Sie zeigen noch höheren Salzsäure-Gehalt. Ueber diese Verbindungen werde ich demnächst berichten.

bung bewirkt. Auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure bleibt die Lösung vollkommen klar.

Die Substanz besitzt nur sehr geringen Säuregehalt. Sie steht, wie die für das freie Pepton erhaltenen Zahlen ergeben, in ihrer Zusammensetzung dem Ausgangsproducte noch sehr nahe. Man wird nicht fehlgehen, wenn man dieses säurearme Salz als eines der ersten Producte auffasst, welche bei der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung des Glutiumoleküls auftreten.

Der nach dem Verdampfen des Aussenwassers verbliebene Rückstand erwies sich vollkommen löslich in kaltem Methylalkohol, dagegen ist er in Aethylalkohol trotz seines hohen Säuregehaltes schwer löslich.

0.84 g Substanz gaben 0.0246 g Rückstand.

I. 0.5398 g Substanz gaben 0.2292 g Chlorsilber.

II. 0.4442 g Substanz gaben 0.1882 g Chlorsilber.

	Gefunden	
	I.	II.
HCl	11.13	11.11 pCt.
Asche	2.93	— „

Wegen des ziemlich hohen Aschegehaltes wurde von einer Verbrennungsanalyse Abstand genommen. Auf den Aschereichthum des Salzes dürfte vielleicht auch seine Schwerlöslichkeit in Aethylalkohol zurückzuführen sein. Die wässrige Lösung des Chlorhydrates giebt eine intensive Biuretreaction, Sublimat erzeugt nur eine schwache Trübung, Gerbsäure einen flockigen Niederschlag.

Alle Versuche zur Zerlegung sowohl des durch Verdauung mit Pepsin als auch der direct durch Einwirkung von Salzsäure dargestellten Pepton-salze haben ergeben, dass es gelingt, dieselben in zwei Salze von extremem Säuregehalt zu spalten. Dieses Ergebniss drängt unwillkürlich zu der Annahme, dass das Molekül des Glutins aus zwei grossen Atom-complexen zusammengesetzt ist, welche im ersten Stadium der Hydratation in zwei selbständige Moleküle gespalten werden, von denen das eine der fortschreitenden Peptonisation einen ungleich grösseren Widerstand entgegengesetzt wie das andere. Ersteres bildet die säurearmen Salze, das andere die leicht löslichen mit hohem Säuregehalt. Dieses zerfällt dann bei weitergehender Hydratation früher und leichter in seine letzten Spaltungsproducte, die Amidosäuren, während jenes noch als Pepton vorhanden ist. Viel in die Augen fallender treten diese Verhältnisse bei den Eiweisskörpern im engeren Sinne — Albumin, Fibrin, Casein etc. auf. Kühne¹⁾ unterscheidet im Eiweissmolekül einen beständigen Anti- und einen leichter zersetzbaren Hemicomplex, welche bei der Peptonisation in die Anti- und Hemi-

¹⁾ Zeitschr. für Biologie XIX, 159 und XXII, 423.

Propeptone und Peptone übergehen. Dementsprechend würden auch beim Glutin die durch Zerlegung der »Amphopeptonsalze« erhaltenen säurearmen Salze der Anti-, die säurereichen der Hemigruppe angehören. Schützenberger¹⁾ hat zuerst gezeigt, dass die Eiweisskörper im engeren Sinne nicht nur durch Enzyme, sondern auch durch siedende verdünnte Mineralsäuren in je zwei verschiedenen widerstandsfähige Moleküle zerfallen.²⁾

In Hinsicht auf den Bau des Glutininmoleküls sind übrigens vor längerer Zeit auch Fr. Hofmeister³⁾ und jüngst V. Gerlach⁴⁾ zu ähnlichen Anschauungen gelangt.

Ueberführung der Glutinpeptonsalze in die freien Peptone.

Behufs Darstellung der freien Peptone aus ihren Chlorhydraten habe ich anfänglich versucht, letzteren die Salzsäure durch Neutralisieren mit Ammoniak, Kalilauge, Barythydrat oder kohlensaurem Kalk zu entziehen und dann aus der concentrirten, wässerigen Lösung die freien Peptone mit Alkohol auszufällen. So hat Tatarinoff⁵⁾ Leimpepton aus der sauren Verdauungsflüssigkeit durch Neutralisation mit Calciumcarbonat abgeschieden, während V. Gerlach⁶⁾ die Säure mit Ammon abstumpfte. Die Peptone wurden darauf durch Fällen der eingeeengten Lösungen mit Alkohol isolirt. Aus den von beiden Forschern mitgetheilten Analysen geht hervor, dass es ihnen so gelungen ist, die Präparate frei von nennenswerthen Mengen Säure darzustellen.

Ich bin auf diesem Wege zu keinem befriedigenden Resultat gelangt. Die Präparate, welche ich erhielt, waren alle stark aschehaltig und zeigten noch beträchtlichen Chlorgehalt. Ausserdem ist die Methode, wenn man zu einigermaassen reinen Substanzen gelangen will, mit erheblichen Verlusten verknüpft. Durch blosse Neutralisation lässt sich die Säure dem Pepton überhaupt nicht vollständig entziehen, wie folgender Versuch zeigt: 3 g Peptonsalz X (mit 10.38 pCt. Salzsäure) wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Lackmus roth gefärbt und nun mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Natronlauge bis zur beginnenden alkalischen Reaction titirt. Es wurden 21.5 ccm Lauge, entsprechend

¹⁾ Bullet. de la soc. chim. T. XXIII, 161.

²⁾ Bei meinen Versuchen zur Darstellung der alkohollöslichen Peptonsalze aus Albumin, Fibrin und Casein bin ich zu denselben Ergebnissen wie Schützenberger gelangt. Die Hälfte des betreffenden Eiweisskörpers wird in alkohollösliches Salz übergeführt. Die andere Hälfte geht erst durch langdauernde Behandlung mit conc. Säuren in ähnliche Salze über.

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chemie II, 299.

⁴⁾ »Die Peptone« (Hamburg u. Leipzig, 1891) S. 79.

⁵⁾ Jahresber. für Thierchem. XIII, 30 (Ref.).

⁶⁾ loc. cit. S. 73.

0.08047 g Salzsäure verbraucht, während der Säuregehalt des Salzes 0.3114 g beträgt. Es ist also nur etwas mehr als der vierte Theil der Säure durch das Alkali gebunden worden. Um den Peptonsalzen die Säure vollständig zu entziehen, bedarf es in Folge der grossen Basicität der Peptone eines bedeutenden Ueberschusses an Alkali. Dieser Thatsache hat auch Ferd. Klug¹⁾, der in neuerer Zeit »die Verdauungsproducte des Leims« untersucht hat, nicht Rechnung getragen. Er versuchte nach der Methode von Kühne und Chittenden (loc. cit.) die Propeptone und Peptone des Leims durch Fällung mit Ammonsulfat zu trennen, ohne vorher die aus dem künstlichen Magensaft stammende Salzsäure, die bei der Verdauung von den Peptonen gebunden wird, von diesen zu entfernen.

F. Klug gelangte so zu Substanzen, welche bei der Analyse einen ungewöhnlich niedrigen Kohlenstoffgehalt ergaben. So enthielt die durch Ammonsulfat abgeschiedene »Glucose« nur 40 pCt. Kohlenstoff. (Allerdings findet der Verfasser bei reiner Gelatine auch nur einen Kohlenstoffgehalt von 42.75 pCt.!) Da die Propepton- und Peptonsalze durch Ammonsulfat noch leichter wie die freien Basen abgeschieden werden, so ist es klar, dass Klug bei seinen Versuchen nur die salzsauren Salze erhalten konnte.

Ich habe mich bemüht, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkali und unter Benutzung der Dialyse zur Entfernung der anorganischen Verbindungen zu reinem, säurefreiem Pepton zu gelangen.

Dieses Verfahren führt zum Ziel, ist aber nothwendiger Weise mit grossen Verlusten verbunden.

13 g Peptonsalz X wurden in 60 g Wasser gelöst, dazu eine concentrirte Lösung von reinem Baryhydrat im Ueberschuss gegeben und die Mischung während dreier Tage der Diffusion gegen viel destillirtes Wasser, das mehrmals erneuert wurde, unterworfen. Nach Verlauf dieser Zeit konnte in der filtrirten Lösung nur Baryum, aber kein Chlor mehr nachgewiesen werden. Ersteres wurde durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und das eingeeengte Filtrat unter Schütteln in viel absoluten Alkohol eingetragen. Das freie Pepton schied sich in Form faseriger Gerinnsel ab, die filtrirt, mit Aether gewaschen und zuerst im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrocknet wurden. Es stellte eine schneeweisse, zerreibliche, hygroskopische Masse dar. Das freie Pepton ist indessen weit weniger hygroskopisch wie das Salz.

Die Ausbeute betrug 5 g, ein grosser Theil des leicht diffundirbaren Peptons ging also nach diesem Verfahren verloren.

¹⁾ Jahresberichte für Thierchemie XX, 28 (Ref.) Die Originalarbeit ist mir leider nicht zugänglich.

1.0024 g Substanz lieferten 0.0064 g Rückstand = 0.64 pCt. Asche.

0.2282 g Substanz lieferten 0.4114 g Kohlensäure und 0.1358 g Wasser.

Gefunden

C 49.56 pCt.

H 6.65 ,

In der wässerigen Lösung des Peptons erzeugen Gerbsäure, Sublimat und Phosphorwolframsäure weisse, flockige Niederschläge. Durch überschüssiges Chlornatrium mit und ohne Zusatz von Essigsäure wird es nicht gefällt, ebenso nicht durch Ferrocyankalium und Essigsäure. Ammonsulfat bewirkt nur eine geringe Ausscheidung, der grösste Theil bleibt gelöst und kann daraus durch Gerbsäure fast vollständig gefällt werden.

Auch mit Hilfe von Phosphorwolframsäure kann man bekanntlich die freien Peptone annähernd rein isoliren. Die wässrige Lösung des Peptonsalzes wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt und so lange gereinigte Phosphorwolframsäure, in Wasser gelöst, zugegeben, als noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser wurde dann durch Decantiren und Auswaschen auf dem Filter mit stark verdünnter Schwefelsäure gereinigt, bis die Waschwässer keine Chlorreaction zeigten. Den Niederschlag zerlegte ich dann mit durch Umkrystallisiren gereinigtem Barythydrat. Aus dem alkalischen Filtrat wurde schliesslich das in Lösung gegangene Baryum durch Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Aus der concentrirten Peptonlösung fällt man das freie Pepton mit Alkohol. Es wurde so mit allen äusseren Eigenschaften des vorstehend beschriebenen erhalten.

Nach diesem Verfahren wurden die freien Peptone aus den Salzen No. I, VI und XI dargestellt:

No. I. 0.7024 g Substanz gaben 0.0052 g Rückstand = 0.74 pCt. Asche.

0.2122 g Substanz gaben 0.3602 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.

No. VI. 0.5776 g Substanz gaben 0.0054 g Rückstand = 0.94 pCt. Asche.

0.2562 g Substanz gaben 0.4426 g Kohlensäure und 0.1652 g Wasser.

No. XI. 1.1516 g Substanz gaben 0.0058 g Rückstand = 0.50 pCt. Asche.

0.2456 g Substanz gaben 0.4372 g Kohlensäure und 0.1528 g Wasser.

Gefunden

	I.	VI.	XI.
C	46.65	47.56	48.78 pCt.
H	7.45	7.23	6.95 ,

Bei der Prüfung auf etwa vorhandenes Chlor gaben sämmtliche 3 Präparate ein positives Resultat. Allerdings waren die Chlormengen nur geringe. Dagegen erwiesen sie sich vollständig frei von Schwefelsäure und Baryum. Es gelingt somit auch auf diesem Wege nicht, die Salzsäure vollständig zu entfernen. Die Methode leidet aber noch an einem weiteren Uebelstande, sie liefert nur schlechte Ausbeuten. Es wurden kaum mehr als 30 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Ich kann somit die Beobachtungen von Kühne und Chittenden (loc. cit.) und von R. Neumeister¹⁾, welche dieselben Erfahrungen bei der Isolirung der durch künstliche Verdauung dargestellten Peptone machten, nur bestätigen.

Die durch Phosphorwolframsäure abgeschiedenen Glutipeptone werden ebenfalls durch Sublimat und Gerbsäure flockig gefällt. Kochsalz oder Ferrocyankalium und Essigsäure bewirken keine Fällung. Ammonsulfat brachte nur in der wässrigen Lösung des Peptons XI eine Trübung hervor. Die übersättigten Lösungen der beiden anderen Peptone blieben klar.

Erst durch Anwendung der Dialyse ist es mir gelungen, diese Peptone vollständig chlorfrei zu machen.

Ich habe hierzu die in etwas grösserer Menge vorhandenen Peptone VI und XI gewählt. Nach dreitägiger Diffusion gegen täglich erneuertes, destillirtes Wasser gab der Dialysatorinhalt keine Reaction auf Chlor:

No. VI. 0.759 g Substanz gaben 0.0064 g Rückstand = 0.84 pCt. Asche.

0.2062 g Substanz gaben 0.3738 g Kohlensäure und 0.128 g Wasser.

No. XI. 0.6598 g Substanz gaben 0.0034 g Rückstand = 0.52 pCt. Asche.

0.1932 g Substanz gaben 0.3484 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

0.1982 g Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei Temperatur = 8.5° und Barometer = 738 mm.

	Gefunden	
	VI.	XI.
C	49.85	49.44 pCt.
H	6.95	7.29 >
N	—	17.80 >

Die Peptone besaßen dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie die chlorhaltigen, ungereinigten Präparate.

Die Reinigung durch Dialyse war, wie zu erwarten, mit grossen Verlusten verbunden, so dass die bei diesem Verfahren an sich nicht grosse Ausbeute hierdurch noch weiter verringert wird.

Eine quantitative Ueberführung der Peptonchlorhydrate in die freien Peptone habe ich in folgendem Verfahren gefunden, das sich auf die Umsetzung zwischen Peptonsalz und Silbersulfat gründet. Die wässrige Lösung des betreffenden Chlorhydrates erhitzt man auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge reinem schwefelsaurem Silber, bis in der Lösung Silber nachweisbar ist. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Aus dem Peptonchlorhydrat und Silbersulfat bilden sich Peptonsulfat und Chlorsilber. Nachdem man von letzterem abfiltrirt hat, wird die geringe Menge Silber, welche als Sulfat in Lösung gegangen ist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung ent-

¹⁾ Zeitschr. für Biologie XXVI, 334.

hält nun nur mehr Peptonsulfat nebst einer Spur freier Schwefelsäure, aus dem gelösten Silbersulfat stammend. Durch vorsichtigen Zusatz von umkrystallisirtem Barythydrat wird nun die freie und gebundene Schwefelsäure ausgefällt, bis in einer Probe der Lösung weder Schwefelsäure noch Baryum nachweisbar sind. Auf diese Weise habe ich aus 10 g der II. Fraction des Salzes XIII etwas über 8 g Pepton erhalten, das absolut frei von Chlor, Schwefelsäure und Baryum war.

0.9792 g Substanz gaben 0.0056 g Rückstand = 0.57 pCt. Asche.

0.2634 g Substanz gaben 0.4622 g Kohlensäure und 0.1646 g Wasser.

Gefunden

C 48.15 pCt.

H 6.98 »

Uebersättigt man die wässrige Lösung des Peptons mit krystallisirtem Ammonsulfat, so entsteht eine geringe Fällung. Durch Dialyse gelingt es leicht, eine Trennung der durch Ammonsulfat fällbaren Substanz von der darin löslichen zu erzielen. Nach zweitägiger Diffusion wurden Dialysatorinhalt und Aussenwasser eingedampft und aus den eingeeengten Lösungen die Peptone durch Alkohol gefällt. Von 4 g des angewandten Peptons waren fast 1 g im Rückstande und 3 g im Aussenwasser enthalten. Die wässrige Lösung des ersteren wird durch Ammonsulfat theilweise gefällt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.6964 g Substanz gaben 0.0076 g Rückstand = 1.09 pCt. Asche.

0.2384 g Substanz gaben 0.4326 g Kohlensäure und 0.157 g Wasser.

Gefunden

C 49.49 pCt.

H 7.39 »

Das im Aussenwasser enthaltene Pepton wurde durch Ammonsulfat nicht gefällt.

0.7514 g Substanz lieferten 0.0062 g Rückstand = 0.79 pCt. Asche.

0.1958 g Substanz lieferten 0.3358 g Kohlensäure und 0.12 g Wasser.

0.2244 g Substanz lieferten 33.5 ccm Stickstoff bei 8° Temp. und 738 mm Barom.

Gefunden

C 47.16 pCt.

H 6.86 »

N 17.64 »

Alle nach den bisher erwähnten Methoden dargestellten freien Glutipeptone lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, von heissem Phenol werden sie ebenfalls, aber etwas schwieriger gelöst, in Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Dass sie ferner alle die Biuret-

reaction sehr deutlich zeigen, braucht kaum erwähnt zu werden. Ihre wässrigen Lösungen reagiren sauer auf Lacmus, bläuen aber Congopapier nicht. Mit Millon's Reagens entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, beim Erhitzen tritt jedoch keine Rothfärbung ein.

Den Analysen zufolge besitzen die Peptone sämmtlich einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und einen höheren Wasserstoffgehalt wie das Glutin, was mit der Auffassung derselben als durch Hydratation entstandene Spaltungsproducte desselben durchaus im Einklang steht. Bei dem Uebergang der meist mehr oder minder mit Peptonäthersalzen gemischten Peptonsalze in die freien Peptone hat auch gleichzeitig Verseifung der Peptonäther stattgefunden. Wäre das nicht der Fall, so müssten die Peptone, weil mit Peptonäthern gemischt, einen höheren Procentgehalt an Kohlenstoff zeigen wie das Glutin, was mit den analytischen Ergebnissen im Widerspruch steht. Die leichte Verseifbarkeit der Peptonäthersalze beim Uebergang in die freien Basen steht übrigens auch in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der einfachen Amidosäureäther, die nach Curtius' Beobachtungen (loc. cit.) ebenfalls leicht gespalten werden.

Versuche zur Bestimmung des Moleculargewichtes der Glutipeptone und Peptonsalze.

In der kryoskopischen Methode von Raoult und in der Siedemethode besitzt der Chemiker seit neuester Zeit Mittel, das Moleculargewicht auch solcher Verbindungen mit annähernder Genauigkeit festzustellen, welche sich nicht unzersetzt vergasen lassen. Zu diesen Substanzen gehören auch die vorstehend beschriebenen Peptone und Peptonsalze. Moleculargewichtsbestimmungen von Peptonen mit Hülfe der beiden physikalischen Methoden sind meines Wissens bis jetzt überhaupt nicht ausgeführt worden. Und doch mussten gerade derartige Bestimmungen für die Beantwortung der Frage nach dem Wesen des Peptonisationsprocesses von grosser Bedeutung sein.

Die Versuche boten um so mehr Aussicht auf Erfolg, als es der leichten Löslichkeit der Peptone und Peptonsalze in verschiedenen Flüssigkeiten halber möglich war, die Bestimmungen nach beiden Methoden und unter Zuhülfenahme verschiedener Lösungsmittel auszuführen. Die Moleculargewichtsbestimmungen wurden in den von E. Beckmann ¹⁾ erdachten, vortrefflichen Apparaten vorgenommen.

Das Moleculargewicht der freien Peptone wurde unter Anwendung der Raoult'schen Gefriermethode bestimmt. Als Lösungsmittel diente Wasser (Const. = 19).

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. II, 638, 715; IV, 523; VII, 323; VIII, 223.

	Gew. d. Lösungsmittels	Gew. d. Substanz	Depression	Mol.-Gew.
Pepton I	20.1 g	{ I. 0.4744 g	0.15 ⁰	299
		{ II. 0.972 »	0.28 ⁰	328
Pepton VI . . .	17.5 »	{ I. 0.716 »	0.24 ⁰	324
		{ II. 1.167 »	0.36 ⁰	352
Pepton XI } (dialysirt) . . .	18.4 »	{ I. 0.231 »	0.077 ⁰	314
		{ II. 0.6066 »	0.19 ⁰	329
Pepton aus d. II. Fraction des Salzes XIII }	21.5 »	{ I. 0.2142 »	0.097 ⁰	200
		{ II. 0.5704 »	0.225 ⁰	226

Das Moleculargewicht der drei ersten Peptone beträgt demnach etwas über 300. Nur das letzte Pepton macht eine Ausnahme, es besitzt ein noch kleineres Molekül.

Die Moleculargewichte der Peptonsalze sind bestimmt worden, bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, nach der Gefrier- und Siedemethode, in Methyl- und Aethylalkohol nach der Siedemethode. Moleculargewichtsbestimmungen von Salzen organischer Basen wurden bis jetzt nur wenige ausgeführt. Curtius und Schulz¹⁾ haben gefunden, dass die kryoskopische Methode bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel für die einfachen Amidosäuren (Glycocoll) und deren Aether richtige Werthe liefert. Die Salze dagegen werden dissociirt, man findet daher nur die halben Moleculargewichte. Ueber das Verhalten des siedenden Methyl- und Aethylalkohols gegen organische Basen und deren Salze ist zur Zeit meines Wissens wenig oder nichts bekannt. Ich habe daher einige Vorversuche mit Salzen organischer Basen von bekanntem Moleculargewicht angestellt. Es wurde salzsaures Anilin und salzsaures Phenylidihydrochinazolin angewendet. Es hat sich ergeben, dass man nach der Siedemethode bei Anwendung von Aethylalkohol als Lösungsmittel für diese Salze annähernd richtige Werthe erhält, wenn man der Berechnung eine moleculare Erhöhung von 10⁰ anstatt der von Beckmann²⁾ gefundenen Constante 11.5⁰ zu Grunde legt. Für die freien Basen fand ich dagegen dieselbe Constante wie Beckmann. Wasser dissociirt die Salze ebenfalls, man findet daher auch bei den Siederversuchen nur das halbe Moleculargewicht. Auffallenderweise verhält sich Methylalkohol ebenso wie Wasser, während ich erwartet hatte, dass er gleich seinem Homologen keine Dissociation veranlassen würde. Beckmann hat bei seinen Versuchen Methylalkohol nicht angewendet. Ich habe daher

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3041.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. VI, 437.

auch bei diesem Lösungsmittel Vorversuche an Salzen und Basen mit bekanntem Moleculargewicht ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass im Mittel die aus den Versuchen abgeleitete Constante mit der aus der Verdampfungswärme berechneten molecularen Siedepunkterhöhung 8.8° nahezu übereinstimmt. Bei den Salzen ist natürlich das gefundene Moleculargewicht zu verdoppeln.

Nachstehend sind die Resultate der Moleculargewichtsbestimmungen einer Reihe von Glutinpeptonchlorhydraten verzeichnet. Die Salze sind nach zunehmendem Säuregehalt geordnet:

	Gew. d. Lösungs- mittels	Gewicht der Substanz	Siedep.- Erhöhung	^{1/2} Mol.- Gew.	Mol.- Gew.
Fraction I des Salzes XIX. 5.85 pCt. HCl nach der Siedemethode in CH ₃ OH. Const. = 8.8	17.65 g	I. 0.105 g	0.02 ⁰	262	524
		II. 0.3532 »	0.05 ⁰	352	704
Durch Verdauung mit Pep- sin dargestelltes Salz. 7.68 pCt. HCl. Siedemeth. in CH ₃ OH. Const. = 8.8	19.4 »	I. 0.2562 »	0.06 ⁰	194	388
		II. 0.6186 »	0.11 ⁰	255	510
Fract. III des Salzes XIX. 7.76 pCt. HCl. Siedemeth. in C ₂ H ₅ .OH. Const. = 10	19.9 »	I. 0.1062 »	0.015 ⁰	—	354
		II. 0.3262 »	0.045 ⁰	—	364
Fract. Ib des Salzes XIII. 12.77 pCt. HCl. Gefrier- methode in Wasser. Con- stante = 19.	18.14 »	Depression			
		I. 0.1462 »	0.11 ⁰	139	278
	II. 0.3904 »	0.27 ⁰	151	302	
Fract. II desselben Salzes. 12.79 pCt. HCl. Siedemeth. a) in Wasser. Const. = 5.2	61.2 »	Sdp.-Erhöhg.			
		I. 0.3308 »	0.02 ⁰	140	280
	II. 0.8302 »	0.045 ⁰	157	314	
Siedemethode b) in CH ₃ OH. Const. = 8.8	45.4 »	I. 0.249 »	0.03 ⁰	161	322
		II. 1.141 »	0.11 ⁰	219	438
		III. 2.6474 »	0.225 ⁰	228	456
Siedemethode c) in C ₂ H ₅ OH. Const. = 10	46.0 »	I. 0.7854 »	0.05 ⁰	—	362
		II. 1.6258 »	0.085 ⁰	—	415
Fract. III des Salzes VIII. 13.12 pCt. HCl. Siedemeth. a) in CH ₃ OH. Const. = 8.8	15.7 »	I. 0.1366 »	0.045 ⁰	170	340
		II. 0.3476 »	0.095 ⁰	205	410
Siedemethode b) in C ₂ H ₅ OH. Const. = 10	17.7 »	I. 0.1408 »	0.023 ⁰	—	343
		II. 0.3472 »	0.058 ⁰	—	340

Im Anschluss hieran habe ich auch versucht, das Moleculargewicht des Glutins zu bestimmen. Es wurde fast ganz asche-freie Gelatine (0.07 pCt. Asche) zu diesen Versuchen verwendet. Da sich dieselbe in kaltem Wasser fast gar nicht, sehr leicht aber in heissem löst, so geschah die Bestimmung mit Hülfe der Siedemethode.

I. Versuch.

Gewicht des Lösungs-Mittels:	Gewicht der Substanz:	Siedepunkt- Erhöhung:	Molecular- Gewicht:
54.2 g . . .	I. 1.5564 g	0.015 ⁰	878
	II. 2.809 »	0.047 ⁰	890

II. Versuch.

54.5 g . . .	I. 0.4822 g	0.005 ⁰	920
	II. 1.025 »	0.015 ⁰	960

Die für das Moleculargewicht der Gelatine gefundenen Zahlen dürften wohl etwas zu niedrig ausgefallen sein, da man berücksichtigen muss, dass durch siedendes Wasser eine, wenn auch langsam vor sich gehende, Spaltung des Glutininmoleküls erfolgt. Dass übrigens die während des Siedens allenfalls eingetretene Zersetzung keine bedeutende sein kann, geht daraus hervor, dass die Lösungen nach dem Erkalten jedesmal vollständig gelatinirten.

Ueberblickt man die aus den Versuchen abgeleiteten Moleculargewichtszahlen, so fällt vor allem ins Auge, dass die Moleküle der Peptonsalze mit zunehmendem Säuregehalt kleiner werden. Die nur in Methylalkohol löslichen Salze besitzen noch ein hohes Moleculargewicht, dass sich aber mit zunehmendem Säuregehalt stetig verringert.

Man kann ferner beobachten, dass innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe mit zunehmender Concentration der Lösungen die Molecularzahl oft ganz erheblich ansteigt. Seine Erklärung findet dieses Verhalten, das auch bei anderen Verbindungen schon häufig beobachtet wurde, in der Annahme, dass das betreffende Lösungsmittel von einem gewissen Concentrationsgrade an nicht mehr im Stande ist, die in demselben vorhandenen Molecular-Aggregate des gelösten Körpers in ihre Einzelmoleküle aufzulösen. Aus diesem Grunde sind daher die niedrigsten Zahlen als der wirklichen Molecularzahl am nächsten stehend anzusehen. Aehnliche Verhältnisse finden sich auch bei jenen Lösungsmitteln, welche die Peptonsalze zu dissociiren vermögen. Auch hier nehmen die Zahlen mit steigender Concentration des Lösungsmittels zu, weil mit zunehmender Sättigung die Zahl der nicht dissociirten Salz-Moleküle stetig wächst.

Die für die säurereicheren Peptonsalze gefundenen Molecularzahlen, wie sie nach der Siedemethode in Aethylalkohol gefunden wurden, stehen in naher Uebereinstimmung mit denjenigen der freien Peptone.

Da dieses Lösungsmittel die Salze nicht dissociirt, so erhält man hierbei angenähert die wirklichen Moleculargewichte. Die Bestimmungen in Wasser und Methylalkohol ergeben, und zwar ziemlich genau, nur die halben Werthe. Daraus lässt sich mit Sicherheit folgern, dass in den Peptonsalzen je ein Molekül Pepton mit einem Molekül Salzsäure verbunden ist.

Bei der Peptonisirung wird also das Glutininmolekül unter Wasseraufnahme in stufenweise kleiner werdende Peptonmoleküle gespalten, bis schliesslich ein Punkt erreicht wird, wo die fortschreitende Peptonisirung ein Ende nimmt und der Zerfall der einfachsten Peptone in ihre letzten Spaltungsproducte, Amidosäuren, Lysin, Lysatinin etc., eintritt. Da aber die Moleküle der Proteinstoffe aus zwei grossen Molecularcomplexen zusammengesetzt sind, welche der fortschreitenden Hydratation verschiedenen Widerstand entgegensetzen, so finden sich neben den einfachsten Spaltungsproducten stets noch unveränderte Peptone.

Nachdem, wie eben erwähnt, die Moleculargrösse der Peptone mit zunehmendem Säuregehalt sinkt, so liefert uns dieser einen Maassstab für die Beurtheilung des Grades der Peptonisation.

Mit der Erkenntniss, dass die eigentlichen Peptone aus verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Molekülen bestehen,¹⁾ deren Grösse ungefähr derjenigen der Chinaalkaloide gleichkommt, scheint mir die Möglichkeit näher gerückt zu sein, die Constitution dieser wichtigen Derivate der Proteinstoffe auch schon mit den wissenschaftlichen Hilfsmitteln der Gegenwart erforschen zu können.

Da die Proteinstoffe als die Polyanhydride der Peptone anzusehen sind, so würde mit der Lösung dieses Problems zugleich ein tiefer Einblick in den geheimnissvollen Bau der Proteünmoleküle eröffnet werden.

Ich erfülle schliesslich eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Fr. Krecke, für die ausgezeichnete Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank ausspreche.

¹⁾ Die Moleculargewichtsbestimmungen der Peptone und Peptonsalze des Albumins haben zu Zahlen geführt, die ungefähr 50—100 Wasserstoff-Einheiten höher liegen wie die der Glutininpeptone. Ich werde über diese Versuche demnächst berichten.
