

keit als das Paraglobulin besitzt, so ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass dasjenige Product, welches man nach beendeter Dialyse bisher erhalten hat, ein Gemenge von Paraglobulin und Serumalbumin gewesen sei, ein Gemenge, welches in Anbetracht der verhältnissmässig kleinen Paraglobulinmengen, welche bei der Dialyse sich ausscheiden, oft vielleicht zum grössten Theile aus Paraglobulin oder jedenfalls nicht aus Serumalbumin bestand.

Auch bei der Untersuchung von anderen Flüssigkeiten auf Paraglobulin leistet das MgSO_4 sehr gute Dienste, und bezüglich der Eiweissstoffe des Harnes bei Albuminurie hat die neue Methode schon zu sehr wichtigen Resultaten geführt, auf die ich doch erst in einer anderen Abhandlung eingehen kann.

In dem 2. Abschnitte dieser Abhandlung werde ich die Löslichkeits- resp. Fällbarkeitsverhältnisse des Paraglobulins, sein Verhalten beim Erwärmen wie auch sein Vorkommen in Transsudaten und Plasma besprechen.

Studien über das Alkalialbuminat und das Syntonin.

Von

K. A. H. Mörner

in Upsala.

Im Jahre 1876 veröffentlichte J. Soyka in diesem Archiv, Bd. XII, einige Untersuchungen über das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat, durch welche er die Identität des Alkalialbuminates und des Acidalbumins (Syntonins) dargethan haben will. — Da ich zu jener Zeit mit Untersuchungen über das Alkalialbuminat beschäftigt war, habe ich auch seine Versuche wiederholt, und da ich nun im Folgenden meine eigenen Beobachtungen darlege, werde ich auch zeigen in wie weit sie mit den Angaben von Soyka und anderen Forschern übereinstimmen.

Wie Soyka habe ich mit Alkalialbuminat und aus Hühner-eiweiss dargestelltem Syntonin gearbeitet. Daneben habe ich aber auch meine Untersuchungen auf das Muskelsyntonin, das nach Hoppe-Seyler's Methode dargestellte Fibrinsyntonin und das Parapepton ausgedehnt. — Das Hühnereiweiss-syntonin nennt Soyka Acidalbumin, welchen Namen ich aber, um Verwechselungen mit dem Acidalbumin Melsen's und Panum's zu entgehen, nicht in Anwendung bringen werde.

Ehe ich zur Darlegung meiner Untersuchungen übergehe, sei es mir erlaubt einige Bemerkungen über die von mir angewandten Methoden der Darstellung des Alkalialbuminats resp. des Syntonins voranzuschicken.

Das Alkalialbuminat habe ich in der Hauptsache nach Lieberkühn's¹⁾ Methode bereitet. — Hühnereiweiss wurde zerquirlt und mit einer Auflösung von Kaliumhydrat versetzt. Um dabei stets ein Präparat von möglichst gleichen Eigenschaften zu erhalten, habe ich auf jedes Eierweiss $\frac{1}{2}$ gr KHO d. h. etwa 15 gr KHO auf je 100 gr getrockneten Eiweisses gebraucht²⁾. Die feste nicht zerfliessliche Gallerte wurde zerhackt und in Wasser, mindestens 100 ccm für jedes Eierweiss, auf dem Wasserbade gelöst, wozu gewöhnlich etwa 1 Stunde nöthig war. Die Flüssigkeit enthielt also ungefähr dieselbe Menge Alkali (höchstens 1 gr KHO in 200 ccm), mit der Mulder³⁾ sein Protein bereitete. Je nach der Dauer des Erwärmens wurde die Lösung mehr weniger gelb gefärbt, welche Farbe zum Theil auch den folgenden Fällungen anhaftete. Die Lösung des Alkalialbuminates wurde filtrirt, mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen, in Soda gelöst, die neue Lösung mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen und zu den Versuchen verwendet. Meine Angaben beziehen sich, wenn nichts Anderes angegeben wird, stets auf das so bereitete Präparat.

1) Poggendorff's Annalen d. Phys. u. Chemie, Bd. LXXXVI, p. 118.

2) Diese Menge ist wahrscheinlich kleiner als die von Lieberkühn benutzte, denn dieser Forscher fand in dem neutralen, mit Alkohol und Aether gefällten, ausgewaschenen Alkalialbuminat 5,5 % K_2O , also mehr als ein Drittel der von mir zur Darstellung des Albuminates verwendeten Menge, und man kann vermuthen, dass er durch ein Waschen, welches er für vollständig hält, mehr als zwei Drittel des Alkalis beseitigt habe.

3) Lehmann: Lehrbuch d. physiol. Chemie. 2. Aufl., Bd. 1, p. 316.

Wenn ich zur Darstellung des Albuminats auf jedes Eierweiss 2 gr KHO anwendete, war die erhaltene Gallerte in der Luft zerfliesslich und in Wasser bei 40° C. ohne Färbung leicht löslich. Das schliesslich erhaltene Präparat war in diesem Falle in so weit schwerer löslich, als das vorher besprochene, als es mit kohlen-saurem Kalk in Wasser aufgeschwemmt sich nur zum Theil löste (siehe unten)¹⁾. Der Grund hierzu ist wahrscheinlich der, dass die Einwirkung des Alkalis nicht so kräftig in diesem Falle als in jenem gewesen ist. Wie oben bemerkt löste sich nämlich in diesem Falle die Gallerte leicht schon bei 40° C. in Wasser auf, während bei Anwendung von nur $\frac{1}{2}$ gr KHO auf je ein Eierweiss ein kräftiges Erwärmen nöthig war, und ich habe durch besondere Versuche gefunden, dass auch die Lösung der mit 2 gr KHO erhaltenen Gallerte nach anhaltenderem Erwärmen gelblich wird und ein in Calciumcarbonat lösliches Alkalialbuminat enthält. Umgekehrt kann man durch Verdünnen des Eiweisses mit Wasser auch mit $\frac{1}{2}$ gr KHO auf jedes Eierweiss ein in kohlen-saurem Kalk nur theilweise lösliches Alkalialbuminat erhalten, da in diesem Falle eine in Wasser löslichere Gallerte erhalten wird.

Das Hühnereiweiss-syntonin wurde folgendermassen bereitet. Neutralisirtes flüssiges Hühnereiweiss wurde mit Salzsäure von 0,1—0,25 %, 75—200 cem auf je ein Eierweiss, versetzt und auf dem Wasserbade 3—18 Stunden damit digerirt. Die saure Lösung wurde mit kohlen-saurem Ammon gefällt, die Fällung gewaschen, mit verdünnter HCl gelöst, wiederum mit kohlen-saurem Ammon gefällt und mit Wasser gewaschen. Bei mehr kurzdauernder (1—2-stündiger) Einwirkung von einer kleineren Menge Säure war das erhaltene Präparat mehr schwerlöslich, während ich bei dem beschriebenen Verfahren keine nennenswerthen Verschiedenheiten der gewonnenen Präparate beobachtet habe.

Das Muskelsyntonin wurde aus Hechtmuskeln nach der

1) Heynsius hebt in seiner Abhandlung (d. Archiv. Bd. XII, 1876. p. 549) hervor, dass das Alkalialbuminat um so schwerlöslicher werde, je mehr Alkali bei dessen Bereitung angewandt worden ist. Diese Behauptung steht mit dem Obigen in keinem Widerspruch, denn sie bezieht sich nur auf die Löslichkeit der von Heynsius zu den Albuminaten gerechneten Globuline in Neutralsalzen. Aus diesem Grunde wird auch diese Angabe Heynsii in dieser Abhandlung nicht weiter berücksichtigt.

Angabe Kühne's¹⁾ dargestellt und das Präparat durch Wiederauflösen in Säure und nochmaliges Fällen gereinigt.

Das Parapepton erhielt ich durch Verdauung von fein zertheilten, hartgesottenen Hühnereierweissen mit HCl von 0,2 % und Glycerinpepsinlösung (4—5 Stunden) bis der grösste Theil sich gelöst hatte. Das Parapepton wurde wie die Syntonine gereinigt. Leider habe ich nicht prüfen können, ob das Präparat durch weiteres Einwirken von Magensaft verändert würde, und ich wage es also nicht bestimmt zu behaupten, dass es Meissner's Parapepton, d. h. Kühne's²⁾ Antialbumat gewesen sei. Zu solchen Untersuchungen reichte weder meine Zeit noch das Material hin. Nichtsdestoweniger werde ich doch die Resultate meiner Experimente mit diesem Präparate darlegen, da sie zu mehr eingehenden Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse des Parapeptons vielleicht Anlass geben können.

Das Hoppe-Seyler'sche Syntonin habe ich mir aus Rindsbutfibrin bereitet. Das Fibrin wurde mit Wasser, in einigen Fällen auch mit NaCl-Lösung, gewaschen, bis der Blutfarbstoff entfernt worden war, dann zerschnitten und bei Zimmerwärme oder bei 40 % C. in concentrirter Salzsäure gelöst. Die mehr weniger gefärbte Lösung wurde mit dem 2—3-fachen Volumen Wasser gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammon gefällt, diese zweite Fällung mit Wasser gewaschen und zu den Untersuchungen benutzt. In derselben Weise habe ich es auch aus coagulirtem Serumeiweiss gewonnen.

In dieser Abhandlung werde ich folgende Abkürzungen brauchen. Beim Alkalialbuminat bezeichnet „gr KHO“, dass bei der Darstellung dieses Eiweissstoffes auf je 1 Eierweiss die angegebene Menge KHO zugesetzt worden ist. Beim Hühnereiweiss-syntonin bezeichnet „ccm HCl — %, — Stunden“ die Anzahl ccm einer Salzsäure von dem angegebenen Procentgehalte, mit welcher je ein Eierweiss während der angegebenen Anzahl Stunden

1) Kühne: Untersuchungen über das Protoplasma. p. 16.

2) Kühne: Weitere Mittheilungen über Verdauungsenzyme und die Verdauung d. Albumines; Verhandl. d. Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg. 7. Bd. 4. Heft. Separatabdruck.

auf dem Wasserbade erwärmt wurde. „Conc. = — %“ bezeichnet die Géwichtsmenge der fraglichen Substanz in 100 cem der Lösung.

Um die Reaction zu prüfen, habe ich theils gewöhnliches, nach Fresenii Vorschrift bereitetes Lackmuspapier, aber, da die Resultate nicht scharf genug damit ausfielen, am öftersten ein empfindlicheres gebraucht. Für die Prüfung der alkalischen Reaction wandte ich also mit Lackmus angestrichene Visitenkarten an, welche 1 Theil Natron in 100,000 Theilen Wasser deutlich anzeigten, für die Prüfung der sauren Reaction mit Lackmus blau gefärbte Gypsplatten, welche eine schöne Reaction für 1 Theil HCl in 100,000 Theilen Wasser gaben.

A. Die Eigenschaften des Alkalialbuminats und der Syntonine in gefälltem feuchtem Zustande.

Das Aussehen der aus alkalischer Lösung erhaltenen Niederschläge des Alkalialbuminats ist nach Kühne¹⁾ pulverförmig; nach Hoppe-Seyler²⁾ bestehen sie dagegen aus Flocken, welche zu elastischen Klumpen, Fasern und Häuten zusammenbacken. — Aus saurer Lösung scheidet es sich nach Kühne als gallertartige Flocken aus. Nach den Angaben der meisten Verfasser erhält man das aus saurer Lösung gefällte Muskelsyntonin als gelatinöse Flocken. Der Angabe Kühne's, dass das Alkalialbuminat aus saurer Lösung mit demselben Aussehen wie das Syntonin fallen soll, kann ich nicht beitreten. Das Alkalialbuminat, mag man es aus alkalischer oder saurer Lösung fällen, bildet nämlich stets weisse undurchsichtige, nicht gelatinöse Flocken, welche nach dem Absetzen ein kleines Volumen einnehmen und auf dem Filtrum fast pulverförmig werden. Das Hühnereiweiss-syntonin giebt dagegen, gleichgültig ob es aus saurer oder alkalischer Lösung gefällt wird, Flocken, welche ziemlich durchsichtig sind und auf dem Filtrum zu einer Gallerte zusammenbacken. Erwärmt man die alkalische Syntoninlösung, so wird, wie ich später zeigen werde, die Löslichkeit des Syntonins verändert, und Hand in Hand damit gehend nimmt auch der nach dem Erkalten durch Säurezusatz erzeugte Niederschlag ein verändertes Aussehen an. Je eingreifender

1) Kühne: Lehrbuch d. physiol. Chemie. p. 176.

2) Hoppe-Seyler: Handbuch d. physiol. u. pathol. chem. Analyse. 4. Aufl. p. 243.

die Wirkung des Alkalis war, um so mehr stimmt das Aussehen des Niederschlages mit demjenigen des Alkalialbuminatniederschlages überein. Das Muskelsyntonin giebt einen noch mehr voluminösen und gelatinösen Niederschlag als die übrigen Syntonine. Die Niederschläge von Parapepton und Fibrinsyntonin scheinen dagegen dem Alkalialbuminatniederschlage mehr ähnlich zu sein.

Ueber die Reaction der Niederschläge habe ich in der Litteratur keine Angaben finden können. Wie das Casein¹⁾ reagirt das ausgefällte Alkalialbuminat, auf ein feuchtes blaues Lackmuspapier gebracht, entschieden sauer, ohne dem Wasser, in welchem man es vertheilt, die Spur einer sauren Reaction zu ertheilen. Dass diese saure Reaction vom Alkalialbuminate selbst und nicht von etwa mit niedergerissener, unvollständig ausgewaschener Säure herrührt, wird dadurch bewiesen, dass das aus einer durch Dialyse salzfrei gemachten Lösung mit Schwefelsäure gefällte Albuminat, nach vollständiger Entfernung aller Schwefelsäure durch anhaltendes Auswaschen, noch dieselbe saure Reaction zeigt. Auch das durch Dialyse ausgeschiedene Alkalialbuminat reagirt sauer und endlich giebt es auch mit Alkali sauer reagirende Lösungen. Das Hühnereiweissyntonin, das Muskelsyntonin und das Parapepton reagiren auch sauer, wenngleich nicht so stark, als das Alkalialbuminat. Etwas stärker sauer, als die genannten Syntonine reagirt das Hoppe-Seyler'sche Fibrinsyntonin.

In Wasser ist das Alkalialbuminat nicht ganz unlöslich, denn, wenn es auf dem Filtrum mit Wasser dauernd gewaschen wird, so sind in dem Filtrate stets mit Gerbsäure nachweisbare Spuren von Alkalialbuminat enthalten.

In neutralen Alkalisalzen soll nach Kühne²⁾ das aus alkalischer Lösung gefällte Alkalialbuminat löslich, das aus saurer Lösung gefällte dagegen, wie das Syntonin, unlöslich sein, und der genannte Forscher hebt nicht nur dies als einen Unterschied zwischen dem Alkalialbuminate und dem Syntonine hervor, sondern er findet hierin auch den Beweis, dass das Alkalialbuminat in

1) Hammarsten: Zur Kenntniss des Caseins u. der Wirkung des Labferments p. 23. Nova Acta Reg. Societ. Scient. Upsal. Festschrift zum Andenken der vierhundertjährigen Stiftungsfeier der Königlich. Universität Upsala. 1877.

2) Kühne: Lehrbuch, p. 176.

saurer Lösung in Syntonin übergeführt werde. Hoppe-Seyler¹⁾ dagegen führt die Unlöslichkeit in NaCl-Lösung als etwas für das Alkalialbuminat wie für das Syntonin charakteristisches an, und nach Soxhlet²⁾ soll das Alkalialbuminat in Neutralsalzen, wie Chlornatrium, essigsaurem, salpetersaurem und schwefelsaurem Natron unlöslich sein. Die Angabe Kühne's habe ich trotz vielfach variirter Versuche nicht bestätigen können und ich muss also bezüglich des Alkalialbuminates und des Hühnereiweiss-syntonines den Angaben Hoppe-Seyler's beitreten. Das Hoppe-Seyler'sche Fibrinsyntonin dagegen löste sich zuweilen mehr, zuweilen weniger, immer aber nur zum Theil. Wenn das Fibrin mit NaCl gewaschen war, schien es sich weniger zu lösen, als wenn ich dieses Waschen vernachlässigt hatte. Das aus coagulirtem Serumeiweiss nach Hoppe-Seyler's Vorschrift dargestellte Syntonin war in NaCl-Lösung ganz unlöslich.

In Alkalien sind bekanntlich das Alkalialbuminat und die verschiedenen Syntonine löslich. Ueber die Menge des erforderlichen Alkalis und die Reaction der mit Minimum von Alkali bereiteten Lösungen finde ich in der Litteratur keine Angaben.

Das Alkalialbuminat löst sich in Natronlauge, kohlensaurem, saurem kohlensaurem Natron, kohlensaurem Lithion und Kalkwasser leicht auf. Schwerlöslicher wird das Präparat, wenn man den Niederschlag längere Zeit ausgefällt stehen lässt, wenn man es in der Wärme fällt, oder endlich wenn man es mit 2 gr KHO auf je ein Eierweiss und gelindem Erwärmen bereitet. Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten Lösungen sind klar, leicht filtrirbar und reagiren auf Gypsplatten und oft auch auf gewöhnliches Lackmuspapier entschieden sauer. Die saure Reaction bleibt nach dem Kochen der Lösung unverändert und rührt also nicht von Kohlensäure her. Dass das Alkalialbuminat selbst die saure Reaction bedingt, ist schon aus dem oben Gesagten ersichtlich, aber es geht dies auch daraus hervor, dass die saure Lösung, wenn das Alkalialbuminat durch Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre coagulirt wird, eine schwach alkalische Reaction annimmt. Entfernt man aus einer alkalisch reagirenden Alkalialbuminat-Lösung durch Dialyse die Salze und das Alkali, so wird die Reaction sauer. Ebenso nimmt eine ursprünglich saure Alkalialbumi-

1) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 229.

2) Soxhlet: Journal für praktische Chemie. N. F. Bd. VI. 1873. p. 7.

natlösung während der Dialyse eine stärker saure Reaction an, wird aber wieder weniger sauer, sobald ein Ausscheiden des Alkalialbuminates im Dialysator stattgefunden hat. Neben der sauren Reaction besteht bisweilen auch eine alkalische und die Lösung kann also amphoter reagiren.

Das Hühnereiweiss-syntonin, mit möglichst wenig Alkali gelöst, giebt nie wie das Alkalialbuminat eine saure, sondern stets eine alkalisch reagirende, mehr weniger opalisirende Lösung, welche schwerer als eine Alkalialbuminatlösung zu filtriren ist.

Das Muskelsyntonin ist noch schwerlöslicher als das vorige und Lehmann¹⁾ behauptet sogar, dass es in K^2CO^3 zwar aufquelle, aber erst bei sehr erheblicher Verdünnung sich löse. In Sodalösung, welche einer Salzsäure von 0,05 % HCl aequivalent ist, löst es sich nach meiner Erfahrung nur langsam und spärlich und oft ist sogar eine noch stärkere Sodalösung nöthig. Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten Lösungen reagiren stark alkalisch, sind opalisirend und schwer filtrirbar.

Das Parapepton und das Fibrinsyntonin lösen sich in Alkali erst bei alkalischer Reaction.

In Bezug auf die Löslichkeit in Alkalien besteht also zwischen dem Alkalialbuminat einerseits und den Syntoninen andererseits der grosse Unterschied, dass jenes sich in Minimum von Alkali mit saurer Reaction löst, während die letzteren nur alkalisch reagirende Lösungen geben. Es ist nun von einem ungemein grossen Interesse, dass eine hinreichend alkalische Syntoninlösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade derart verändert wird, dass der nach dem Erkalten durch Säurezusatz erzeugte, vollständig ausgewaschene Niederschlag in Alkali mit saurer Reaction sich löst. Dagegen gelingt es nicht, umgekehrt das Alkalialbuminat durch Behandeln mit Säuren in einen Stoff zu verwandeln, welcher wie das typische Syntonin in Minimum vom Alkali nur mit alkalischer Reaction sich löst. Nicht einmal das durch Neutralisiren in der Siedhitze ausgefällte und dadurch schwerlöslich gewordene Alkalialbuminat konnte durch Auflösen in siedender Salzsäure (von 0,1 % HCl) zur Uebereinstimmung mit dem Syntonin verwandelt werden. Der aus dieser Lösung nach dem Erkalten gefällte Stoff verhielt sich nämlich wie gewöhnliches Alkalialbuminat, nicht wie Syntonin.

1) Lehmann: Lehrbuch p. 345.

Für die Ansicht, dass das Syntonin in den „Syntoninlösungen“ sich nur in sehr aufgequollenem Zustande befinde, spricht der Umstand, dass diese Lösungen sehr langsam filtriren und das Filtrum bald verstopfen, was besonders von den Muskelsyntoninlösungen gilt. Eine solche, bei Zimmerwärme vorher filtrirte Lösung (Conc. = 0,53 %) habe ich sogar bei 0° C. wie eine schwache Leimlösung gelatiniren sehen. Das Syntonin bildet also allem Anscheine nach keine echte Lösungen, und da es von Interesse war zu erfahren, in wie weit in dieser Beziehung ein Unterschied zwischen dem Alkalialbuminat und dem Syntonin obwalte, habe ich es auch einige Male versucht Alkalialbuminatlösungen durch Thonzellen zu filtriren. Zu diesen Versuchen wurden alkalisch reagierende Alkalialbuminatlösungen verwandt. Im Filtrate fand ich indessen entweder gar kein Alkalialbuminat oder nur Spuren davon, wobei doch zu bemerken ist, dass auch das Alkali nur theilweise durch die Zellenwand filtrirte. Wenn ich mit nicht zu verdünnten Lösungen arbeitete, war dabei die Aussen- seite der Zelle mit einer gallertartigen Masse belegt. Meine Resultate stimmen also mit den von Soxhlet¹⁾, bei Anwendung von dickwandigen Thonzellen gewonnenen überein, und es wird also fraglich, ob das Alkalialbuminat echte Lösungen bilden könne.

Bezüglich der Löslichkeit in neutralem phosphorsaurem Natron besteht ein sehr augenfälliger Unterschied zwischen dem Alkalialbuminat und dem Hühnereiweissyntonin. Das Alkalialbuminat wird nämlich in Na^2HPO_4 , welches, nach Moleculen gerechnet, einer Salzsäure von 0,05 % HCl äquivalent ist, leicht und klar gelöst. Das aus salzsaurer Lösung gefällte Alkalialbuminat verhält sich gleicherweise. Das auf dem Filtrum gesammelte Hühnereiweissyntonin löst sich bei Zimmerwärme in Na^2HPO_4 von der angegebenen Concentration nur in unbedeutender Menge auf. Bei gelindem Erwärmen löst sich etwas mehr und es wird dabei eine opalisirende Lösung erhalten. Wird ein solches Syntonin in der später anzugebenden Weise mit Sodalösung erwärmt, so wird es dadurch derart verändert, dass es wie Alkalialbuminat in Natriumphosphatlösung von den angegebenen Concentrationen leicht gelöst wird. Diesem, zur Uebereinstimmung mit dem Alkalialbuminat veränderten Syntonin konnte selbst durch Kochen mit HCl (0,1 %)

1) Soxhlet: L. c. p. 39.

nicht die Schwerlöslichkeit in Natriumphosphat wiedergegeben werden. Durch dies zeigt es sich also, dass das Syntonin zwar in Alkalialbuminat aber nicht umgekehrt dieses in jenes umgewandelt werden kann. Das Muskelsyntonin wird aus seiner alkalischen Lösung von Na^2HPO_4 gefällt, und es ist also darin nicht löslich. Das Fibrinsyntonin löst sich ohne Schwierigkeit in Natriumphosphat, welches einer Salzsäure von 0,05 % aequivalent ist.

Von einem besonderen Interesse ist auch das Verhalten der in Rede stehenden Stoffe zu kohlensaurem Kalk.

Berzelius hat zuerst dargethan, dass das Casein, mit kohlensaurem Baryt oder Kalk in Wasser aufgeschwemmt, sich darin löst, und die Eigenschaften dieser Lösungen sind neuerdings von Hammarsten¹⁾ studirt worden. Ueber das Verhalten des Alkalialbuminates zu den genannten Carbonaten existiren meines Wissens dagegen keine Angaben, und ich habe desshalb auch über diesen Gegenstand einige Experimente angestellt.

Das aus alkalischer Lösung mit Säure gefällte, bis zum gänzlichen Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers gewaschene, in Wasser mit etwas ätzkalkfreiem Calciumcarbonat aufgeschwemmte Alkalialbuminat löst sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Dabei wird CO_2 ausgetrieben, was leicht zu constatiren ist, wenn man das Alkalialbuminat mit vorher erwärmtem Carbonat in ausgekochtem Wasser aufschwemmt, mit der Luftpumpe evacuirt und die entweichenden Gase durch Barytwasser streichen lässt. Der Baryumcarbonatniederschlag ist dabei unvergleichlich grösser als der beim Durchleiten von Luft allein erhaltene. Eine Lösung des Alkalialbuminates in Soda, welche durch Dialyse von Salzen möglichst befreit worden war, wurde mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag bis zum Verschwinden jeglicher Schwefelsäurereaction gewaschen. Auch dieses Alkalialbuminat löste sich mit CaCO_3 leicht und trieb dabei Kohlensäure aus.

Die mit kohlensaurem Kalk bereiteten Lösungen des Alkalialbuminats sind klar und reagiren alkalisch. Diese alkalische Reaction kann doch nur mit einem höchst empfindlichen Reagenspapier ermittelt werden, und sie ist nicht stärker als diejenige,

1) Hammarsten: Upsala Läkareförenings förhandlingar. Bd. IX. p. 386.

welche der reine, in Wasser vertheilte kohlensaure Kalk dem Papiere ertheilen kann.

Wenn das Alkalialbuminat lange ausgefällt bleibt, wird es schwer- oder unlöslich in Calciumcarbonat. Ebenso kann, wenn das Alkalialbuminat aus etwas verdünntem Eierweiss bei nicht zu starkem Erwärmen dargestellt wird, ein nur zum Theil in kohlensaurem Kalk lösliches Präparat erhalten werden. Mit 2 gr KHO auf je 1 Eierweiss und gelindem Erwärmen dargestellt, wird es auch nur theilweise in CaCO_3 löslich, wird es aber längere Zeit und stärker mit dem Alkali erhitzt als nöthig ist um die Gallerte zu lösen, so ist nunmehr auch dieses Alkalialbuminat in CaCO_3 vollständig löslich; dasselbe Resultat wird auch erreicht, wenn das erhaltene, ausgefällte Alkalialbuminat mit schwacher Sodaauflösung auf dem Wasserbade erwärmt wird.

Aus der nach Fokker's¹⁾ Angabe erhaltenen Kalkalbuminatgallerte habe ich durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Essigsäure ein Alkalialbuminat gewonnen, welches in CaCO_3 sich löste.

Von dem unveränderten Hühnereiweiss Syntonin, mag es aus saurer oder alkalischer Lösung gefällt sein, lösen sich nur Spuren. Wird aber die Lösung des Syntonins in Natriumcarbonat, oder noch besser in Aetzalkali, erwärmt, so wird das Syntonin, wie schon oben angedeutet worden ist, durchgreifend verändert und dem entsprechend wird es auch immer löslicher in CaCO_3 . Uebrigens geht es auch bei Zimmerwärme, wenn auch langsam, dieselbe Umwandlung durch. Um das eben Gesagte noch deutlicher zu zeigen, erlaube ich mir, hier einen Versuch anzuführen.

Syntonin (100 cem HCl 0,25 %, 12 Stunden) wurde in Soda aequivalent einer Salzsäure von 0,05 % HCl gelöst (Conc. = 0,7 %). Nach 3 Tagen wurde ein Theil der Lösung gefällt. Das Syntonin mit CaCO_3 aufgeschwemmt löste sich zum Theil, wenn auch nur wenig; es war also ein wenig verändert worden. Dieselbe Syntoninlösung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten gefällt. Mit CaCO_3 löste sich die Fällung leicht. Die Löslichkeit des Syntonins war also durch das Erwärmen weit geändert worden, so dass es wie Alkalialbuminat mit CaCO_3 gelöst werden konnte.

Das einmal derart veränderte Syntonin kann dagegen nicht umgekehrt durch Behandeln mit Säure die Schwerlöslichkeit des typischen Syntonins in CaCO_3 erhalten. Folgender Versuch wird dies zeigen.

1) Fokker: D. Arch. Bd. VII. 1873. p. 274.

Syntonin, welches von Natronlauge (aeqv. einer HCl von 0,05 %) schon bei Zimmerwärme verändert worden war, wurde aus der siedend heissen Lösung durch Säurezusatz gefällt. Die Fällung war in der Kälte fast unlöslich in HCl (0,1 %) und in einer damit äquivalen Sodalösung. Sie wurde auf dem Wasserbade in HCl (0,1 %) gelöst und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammon gefällt. Dieser Niederschlag war in CaCO_3 leicht löslich.

Ebenso wenig wie dem durch Erwärmen mit Alkali veränderten Syntonin kann dem Alkalialbuminat in irgend einer Weise durch Erwärmen mit Säure die Unlöslichkeit des typischen Syntonins in CaCO_3 gegeben werden.

Durch andauerndes Kochen mit Säure kann, wie der folgende Versuch zeigen wird, die Löslichkeit des Syntonins in CaCO_3 nur sehr wenig gesteigert werden.

Syntonin durch 18stündiges Kochen mit HCl (0,2 %, 160 cem) bereitet, wurde mit CaCO_3 in Wasser aufgeschwemmt. In dem mit Essigsäure versetzten Filtrate gab Gerbsäure sogleich eine kleine Fällung, Essigsäure allein dagegen erst nach einigen Stunden. In diesem Falle hatten sich also nur Spuren von Syntonin gelöst, aber doch mehr als gewöhnlich.

Von dem Muskelsyntonin, mit kohlensaurem Kalk in Wasser aufgeschwemmt, ging zuweilen ein wenig, zuweilen gar nichts in Lösung über. Von Parapepton wurden höchstens Spuren gelöst.

Das Fibrinsyntonin verhält sich dem kohlensauren Kalke gegenüber wie das mit 2 gr KHO auf je 1 Eierweiss bereitete unter gelindem Erwärmen gelöste Alkalialbuminat, d. h. es löst sich nur ein Theil davon, aber doch immer so viel, dass das Filtrat mit Essigsäure versetzt, einen reichlichen flockigen Niederschlag giebt.

Mit kohlensaurem Baryt, Strontian oder Magnesia in Wasser aufgeschwemmt, löst sich das Alkalialbuminat wie mit kohlensaurem Kalk.

In Säuren sind bekanntlich das Alkalialbuminat und das Syntonin leicht löslich, und ich werde später, bei der Besprechung von dem Verhalten der Lösungen in Soda, zeigen, dass, wie es v. Gorup-Besanez¹⁾, Hoppe-Seyler²⁾ u. Soyka³⁾ ausgesprochen haben, bezüglich des Lösungsvermögens ein auffallender Unterschied zwischen der Essigsäure und der Salzsäure obwaltet.

1) Gorup-Besanez: Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 3. Aufl. p. 125.

2) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 245.

3) Soyka: L. c. p. 366.

B. Die Eigenschaften der Lösungen des Alkalialbuminates und der Syntonine in Soda.

Ueber die Filtrirbarkeit und die Reaction dieser Lösungen habe ich schon oben gesprochen, aber ich will doch noch einmal hervorheben, dass das Alkalialbuminat mit Alkali Lösungen von nur saurer Reaction geben kann, während die Lösungen des Syntonins in möglichst wenig Alkali stets alkalisch reagiren. Die Alkalialbuminatlösungen sind klar, mehr weniger gelbgefärbt. Das Hühnereiweiss-syntonin giebt in der Regel ungefärbte weisslich opalisirende Lösungen und nur in einem Falle, wo bei der Bereitung das Erwärmen mit HCl 18 Stunden dauerte, erhielt ich ein Syntonin, dessen Lösung kaum opalisirend war. Auch wenn ich vollkommen klares, durch Verdünnen und Neutralisation von dem grössten Theile des Paraglobulins befreites Eiereiweiss anwendete, war die zuletzt erhaltene Syntoninlösung opalescent. Erwärmt man das Syntonin mit schwacher Sodalösung, so wird es, wie schon oben erwähnt worden ist, in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse verändert, und Hand in Hand damit gehend wird auch das Aussehen der Lösung ein anderes. Die Lösung wird nämlich dabei klarer und etwas gelbgefärbt, so dass man von dem Aussehen der Flüssigkeit schliessen kann, wie weit die Veränderung des Syntonins fortgeschritten ist. Einen solchen Schluss habe ich wenigstens mehrmals, am öftesten ohne mich zu irren, gezogen. Die Lösungen des Muskelsyntonins sind noch mehr opalescent als diejenigen des Hühnereiweiss-syntonins und desshalb tritt auch die oben geschilderte, durch Erwärmen eintretende Veränderung in jenen in noch auffallenderer Weise hervor. Das Parapepton wird mit schwacher Opalescens gelöst. Die Lösungen des Fibrinsyntonins waren bisweilen klar, oft aber trübe. Diese Trübung, welche Nebenumständen zuzuschreiben ist, kann mit der Opalescens der Hühnereiweiss-syntoninlösungen nicht verwechselt werden.

Beim Erhitzen zum Sieden sollen nach den übereinstimmenden Angaben der Verfasser die salzfreien Lösungen des Alkalialbuminats und des Syntonins nicht gerinnen. Von dem Serumcasein behauptet Eichwald ¹⁾ sogar, dass die Lösungen desselben, mit

1) Eichwald: Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen. p. 67.

Säure bis zu fast beginnender oder schon theilweise stattgefundener Ausfällung versetzt, beim Aufkochen nicht coaguliren.

Auch wenn ich die Lösungen des Alkalialbuminates mit so viel Säure versetzte, dass sie nahezu gefällt wurden, gerannen sie beim Kochen nicht. Durch Dialyse ist es mir dagegen gelungen, eine beim Aufkochen coagulirende Alkalialbuminatlösung zu erhalten. Das Hühnereiweiss-syntonin verhält sich wie das Alkalialbuminat.

In zugeschmolzenem Rohre auf einer Temperatur über 100° C. erhitzt, nimmt eine Alkalialbuminatlösung, welche mit möglichst wenig Soda bereitet oder mit Säure bis zu fast beginnender Fällung versetzt worden ist, erst ein milchiges Aussehen an und giebt dann ein Gerinnsel, welches die ganze Flüssigkeit ausfüllt und, nachdem es sich von den Wänden losgemacht hat, sich allmählig zusammenzieht. Wenn der Versuch gelingen soll, ist es ein unerlässliches Bedingniss, dass die Lösung sauer reagire und nicht zu verdünnt sei. Die Coagulationstemperatur war in den einzelnen Versuchen eine verschiedene, aber in Doppelproben derselben Lösung stets dieselbe. Die Lösungen gerannen in 3 verschiedenen Versuchen resp. bei 150° C. (Conc. = 2,4%), 140° C. (Conc. = 0,83%), 135° C. (Conc. = 1,2%). Es ist zu bemerken, dass der Gehalt an Alkali in diesen 3 Lösungen nicht derselbe war; die dritte dieser Lösungen war mit HCl bis nahe zu dem Punkte versetzt, wo die Säure allein eine Fällung gab. Eine schwach alkalisch reagirende Lösung coagulirte nicht einmal bei 186° C. Die Reaction der Lösungen war nach der Coagulation eine schwach alkalische, trotzdem, dass sie vor dem Erhitzen eine nur saure war. In der von dem Coagulum getrennten und filtrirten Flüssigkeit war noch ein mit Essigsäure fällbarer Eiweissstoff enthalten. Das Coagulum löste sich in verdünnter Natronlauge beim Sieden.

Ein ganz anderes Verhalten zeigte das Hühnereiweiss-syntonin. Die Lösungen dieses Stoffes in möglichst wenig Soda gerinnen beim Erhitzen nicht und zwar aus dem Grunde, dass — wie meine Versuche gelehrt haben — die zur Lösung des Syntonins nöthige, verhältnissmässig grosse Alkalimenge diesen Stoff in der Hitze in das, nur bei Abwesenheit von jedem Alkaliüberschusse gerinnende Alkalialbuminat umwandelt. Das zu meinen Versuchen verwendete Syntonin wurde aus seiner Lösung in HCl mit Soda gefällt und der Niederschlag, ohne vorheriges Filtriren, in einer möglichst

kleinen Menge von Soda gelöst. Die Lösungen reagierten alkalisch. Sie gerannen nicht resp. bei 175° C. (Conc. = 0,66%), 186° C. (Conc. = 0,46%), 155° C. (Conc. = 1,56%).

Ich habe auch ferner Versuche angestellt, in welchen Lösungen des Syntonins in Soda mit so viel HCl (0,1%) versetzt wurden, dass noch auf je 10 cem der Syntoninlösung nur ein oder einige Zehntel cem nöthig waren, um bleibende Fällung zu geben, aber auch bei dieser Versuchsanordnung ist es mir nicht gelungen, eine Coagulation zu erhalten bei resp. 186° C. (Conc. = 0,46%), 150° C. (Conc. = 0,69%), 165° C. (Conc. = 1,56%). Bei den zuletzt erwähnten Versuchen ist doch eine Täuschung möglich. Wenn man die Syntoninlösung vor dem Erhitzen mit so viel Säure versetzt, dass sie dickflüssig wird, kann zwar bei dem Erhitzen ein Gerinnsel auftreten, aber eine genauere Beobachtung zeigt, dass es in diesen Fällen sich nicht um eine in Folge des Erhitzens gebildete Fällung, sondern vielmehr um einen schon vor dem Erhitzen befindlichen, die ganze Flüssigkeit ausfüllenden gelatinösen Niederschlag handelt, welcher letzterer während des Erhitzens sich zusammenzieht und desshalb opak und sichtbar wird. Wenn nicht so viel Säure zugesetzt worden war, dass der gelatinöse Niederschlag bei dem Erhitzen sich allzu stark zusammenzog, konnte ich bei gesteigertem Erhitzen ihn vollständig lösen und ich konnte dann in der Flüssigkeit durch Essigsäurezusatz einen Stoff fällen, welcher mit CaCO_3 sich löste und folglich nicht Syntonin sondern Alkalialbuminat war. In den oben erwähnten, auf resp. 175° und 186° C. erhitzten Lösungen erzeugte Essigsäure keine Fällung.

Das Syntonin wird also beim Erhitzen seiner mit möglichst wenig Soda bereiteten Lösung in zugeschmolzenem Rohre in Alkalialbuminat übergeführt, welches wegen des Ueberschusses an Alkali nicht coaguliren kann. Dass es, in mehr Soda gelöst, beim Erwärmen auf dem Wasserbade dieselbe Veränderung durchmacht, ist schon oben hervorgehoben worden, und es ist nun von Interesse, dass ein so verändertes Syntonin, in möglichst wenig Soda gelöst, beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre auf 160° C. gerann. Auch in Bezug auf das Verhalten beim Erhitzen über 100° C. verhielt sich also das veränderte Syntonin wie das Alkalialbuminat.

Durch Dialyse wird das Alkalialbuminat nur sehr schwierig ausgeschieden, aber es kann doch auf diesem Wege gefällt werden. Der Niederschlag hat die Eigenschaften des Alkali-

albuminates; er reagirt sauer und ist in Wasser, welches CaCO_3 enthält, löslich.

Das Hühnereiweiss Syntonin kann durch Dialyse viel leichter gefällt werden. Der Unterschied tritt am deutlichsten hervor, wenn die alkalische Syntoninlösung in 2 Theile getheilt wird, von denen der eine durch Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Alkalialbuminatlösung übergeführt wird, und wenn dann diese in Bezug auf den Alkaligehalt und die Concentration übereinstimmenden Alkalialbuminat- und Syntoninlösungen gleichzeitig unter denselben Verhältnissen dialysirt werden. Als Beleg für das eben Gesagte mag folgendes Beispiel angeführt werden.

Hühnereiweiss Syntonin (100 ccm HCl von 0,25 %, 12 Stunden) wurde in Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst. Von dieser Lösung wurde ein Theil 7 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten durch Wasserzusatz genau auf das ursprüngliche Volumen gebracht (von 150 ccm waren nur einige verdampft). Von der so erwärmten wie von der ursprünglichen Lösung wurden darauf gleich grosse Mengen abgemessen und durch gleich grosse Stücke desselben Pergamentpapiers gegen dieselben Mengen destillirtes Wasser dialysirt. Das Wechseln des Wassers geschah möglichst regelmässig und für beide Dialysatoren gleichzeitig. In der nicht erwärmten Lösung wurde nach 40 Stunden, während welcher das Wasser 7 Mal erneuert worden war, Fällung erhalten, in der erwärmten Lösung entstand dagegen erst nach 90 Stunden und nach 12maligem Wechseln des Wassers eine kleine Fällung, die doch, erst nachdem das Wasser 14 Mal gewechselt worden war, dem in der anderen Probe nach 7maligem Wechseln des Wassers erhaltenen Niederschlage in Stärke gleich war.

Auch bei Anwendung von stärkerer Sodalösung (aeqv. einer Salzsäure von 0,1% HCl) und nur resp. $\frac{1}{2}$ - und 1stündigem Erwärmen wurde dasselbe Resultat erhalten, wenn auch der Unterschied zwischen der ursprünglichen und der erwärmten Syntoninlösung nicht ganz so auffallend wie in dem oben angeführten Experimente war. Der Grund dazu ist der, dass eine Sodalösung von dieser Concentration schon in der Kälte allmählig das Syntonin verändert. Das durch Dialyse ausgeschiedene Hühnereiweiss Syntonin, stimmt mit dem in gewöhnlicher Weise gefällten ganz überein und ist wie dieses in CaCO_3 unlöslich, insofern es nicht durch Alkaliwirkung verändert worden ist.

Das Muskelsyntonin zeigt einen noch grösseren Unterschied zwischen der erwärmten und der nicht erwärmten Lösung. Folgendes Beispiel wird dies zeigen.

Muskelsyntonin wurde in Soda aequivalent einer Salzsäure von 0,05 %

gelöst und ein Theil in der oben angeführten Weise 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Dialyse wurde die nicht erhitzte Lösung bereits vor dem ersten Erneuern des Wassers gefällt, die erwärmte dagegen erst nach 7maligem Wechseln des Wassers.

Bezüglich der Fällbarkeit des Alkalialbuminates und des Syntonins durch Alkohol weichen die Angaben der Verfasser etwas von einander ab. Nach Lieberkühn¹⁾ und Kühne²⁾ soll das Alkalialbuminat von Alkohol nicht gefällt werden. Hoppe-Seyler³⁾ behauptet dagegen, dass die nicht zu stark alkalischen Lösungen des Caseïns und Alkalialbuminats mit Alkohol Niederschläge geben, welche in heissem Alkohol theilweise sich lösen, eine Angabe, welcher von Gorup-Besanez⁴⁾ sich anschliesst. Soxhlet⁵⁾ endlich behauptet, dass eine salzfreie Alkalialbuminatlösung durch Alkohol nicht gefällt werde, was nach Soyka⁶⁾ auch für das Syntonin gelten soll. Der Grund dieser widersprechenden Angaben ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass die verschiedenen Forscher mit Lösungen von verschiedenem Alkaligehalt wie auch mit verschiedenen Mengen Alkohol gearbeitet haben.

Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten, sauer reagirenden Lösungen des Alkalialbuminats werden von 2 Vol. Alkohol (von 90 Vol. %) nicht einmal nach dem Verlaufe von einigen Tagen gefällt. Damit eine Fällung sogleich entstehen soll, kann sogar ein Zusatz von 25 Vol. Alkohol nöthig sein. Wird die Alkalialbuminatlösung mit grade so viel Säure, als sie, ohne einen bleibenden Niederschlag zu geben, ertragen kann, versetzt, so kann sie, je nachdem man dem Punkte der beginnenden Fällung näher gerückt ist, von 2 Vol. Alkohol sogleich, nach einigen Stunden oder nach einigen Tagen gefällt werden.

Das Hühnereiweiss-syntonin wird leichter als das Alkalialbuminat gefällt, wenn auch der Unterschied nicht ein sehr auffallender ist. Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten Syntoninlösungen werden, trotzdem, dass sie alkalisch reagiren und viel mehr Alkali als die in entsprechender Weise dargestellten Alkali-

1) J. Müller's Archiv f. Anat. u. Physiol. 1848. p. 300.

2) Kühne: Lehrbuch, p. 176.

3) Hoppe-Seyler: Handbuch, 4. Aufl. p. 241 u. 244.

4) v. Gorup-Besanez: Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 3. Aufl. p. 125.

5) Soxhlet: L. c. p. 40.

6) Soyka: L. c. p. 365.

albuminatlösungen enthalten, von 2 Vol. Alkohol (von 90 Vol. %) oder weniger sogleich gefällt. Wird eine solche Syntoninlösung auf dem Wasserbade erwärmt, so verlangt sie nach dem Erkalten zur Fällung bedeutend mehr Alkohol als vor dem Erhitzen. Nach 1stündigem Erwärmen war in einem Falle die doppelte Menge Alkohol zur Fällung nöthig, und dieser Mehrbedarf an Alkohol hängt von der Umwandlung des Syntonins in der Hitze ab. Auch gegenüber dem Alkohol zeigt also das Hühnereiweiss Syntonin eine grössere Fällbarkeit als das Alkalialbuminat.

Nach den gang und gäben Angaben wird das Alkalialbuminat durch Kohlensäure gefällt. Dem ist in der That auch so, wenn die Lösung etwa 1% Alkalialbuminat oder weniger enthält. Bei grösserer Concentration werden dagegen die Lösungen, auch wenn sie sauer reagiren, nicht gefällt. Nach dem Behandeln mit Kohlensäure geben diese Lösungen beim Verdünnen mit Wasser allein, oder wenigstens bei Verdünnung und erneutem Einleiten von Kohlensäure, einen Niederschlag. Auch in saurem kohlensaurem Natron gelöstes Alkalialbuminat wird, wenn nicht zu viel des Lösungsmittels zugegen ist, von CO_2 niedergeschlagen.

Auch Hühnereiweiss Syntonin wird aus seiner Lösung in Soda durch Kohlensäure gefällt.

In Bezug auf das Verhalten der Lösungen in Soda zu neutralen Salzen in Substanz behauptet Hoppe-Seyler¹⁾, dass das Alkalialbuminat durch Eintragen von MgSO_4 oder CaCl_2 gefällt werde. Soyka²⁾ sagt, dass das Alkalialbuminat und das Hühnereiweiss Syntonin in der Kälte gefällt werden, wenn man in ihren Lösungen gewisse Salze (Chlorcalcium) auflöst; von Na_2SO_4 werden sie dagegen nach ihm nicht gefällt, eine Angabe, welche wahrscheinlich davon herrührt, dass die von ihm angewendeten Lösungen zu alkalisch gewesen sind.

In Bezug auf die Fällbarkeit durch Neutralsalze in Substanz habe ich Folgendes beobachtet. Die mit möglichst wenig Soda bereiteten Lösungen von Alkalialbuminat und Hühnereiweiss Syntonin werden leicht gefällt, wenn man Chlornatrium, schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Bittererde in der Flüssigkeit auflöst.

1) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 244.

2) Soyka: L. c. p. 364.

Chlorammonium unterscheidet sich dagegen von diesen Salzen dadurch, dass es das Alkalialbuminat nicht, oder nur sehr schwer und unvollkommen, das Hühnereiweiss-syntonin dagegen leicht fällt. Die Fällbarkeit des Alkalialbuminats für AmCl hängt übrigens von der Concentration und dem Alkaligehalte der Lösung ab, und in dieser Hinsicht will ich nur Folgendes anführen.

Alkalialbuminat, in wenig Soda bei fast allein saurer Reaction gelöst, gab bei der Concentration von 0,9% mit überschüssigem AmCl in Substanz erst nach dem Verlaufe von 24 Stunden eine sehr kleine Fällung; nach dem Verdünnen mit 2 oder 4 Vol. Wasser gab diese Lösung mit AmCl in Substanz keine Fällung.

Lösungen von Alkalialbuminat, welche etwas mehr Soda enthielten, so dass die Reaction amphoter, ungefähr gleich stark alkalisch und sauer, war, wurden bei einer Concentration von etwa 1% durch überschüssiges AmCl in Substanz selbst nach dem Verlauf von mehreren Tagen nicht gefällt. Wird eine Alkalialbuminatlösung mit so viel Säure versetzt, als sie ohne einen bleibenden Niederschlag zu geben, ertragen kann, so wird sie von AmCl etwas leichter gefällt. Eine Alkalialbuminatlösung von demselben Alkaligehalte wie eine mit möglichst wenig Soda bereitete Syntoninlösung kann selbstverständlich nicht von AmCl gefällt werden.

Die mit möglichst wenig Soda bereiteten, stark alkalisch reagirenden Lösungen von Hühnereiweiss-syntonin (Conc. 0,25—1%) werden durch Eintragen von Chlorammonium leicht gefällt; selbst eine Lösung, welche so viel Soda enthielt, dass sie einer HCl von 0,05% aequivalent war, wurde von AmCl in Substanz leicht gefällt.

Durch gesättigte Lösungen von Neutralsalzen, wie CaCl_2 , MgSO_4 , NaCl, oder AmCl sollen die Lösungen des Alkalialbuminats und Hühnereiweiss-syntonins nach Soyka¹⁾ in der Kälte nicht verändert werden, wohl aber beim Kochen. Das Na^2SO_4 soll aber auch beim Kochen die Lösungen nur unbedeutend fällen.

Diese Angaben sind richtig nur für den Fall, dass ein zu grosser Ueberschuss des Alkalis zugegen ist. Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten, sauer reagirenden Lösungen des Alkali-

1) Soyka: L. c. p. 364.

albuminats werden, wenn auch nur allmählig, von 2—3 Volumina gesättigter NaCl- oder Na_2SO_4 -Lösung gefällt. Um sogleich eine Fällung zu erhalten, müssen mehrere Volumina der Salzlösung zugesetzt werden. Wird die Lösung mit Säure beinahe zu dem Punkte versetzt, wo ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, so wird sie von den erwähnten Salzlösungen etwas leichter, doch aber nur allmählig gefällt. Leichter als von diesen Salzen wird das Alkalialbuminat durch gesättigte MgSO_4 -Lösung niedergeschlagen. Die Fällbarkeit des Alkalialbuminates wird von dem Gehalte der Lösung an Soda und an Alkalialbuminat beeinflusst.

Das Hühnereiweiss-syntonin, mit Hülfe von möglichst wenig Soda, bei stark alkalischer Reaction, gelöst, wird viel leichter als das Alkalialbuminat niedergeschlagen, und 1 Volum oder selbst weniger von der gesättigten NaCl-Lösung kann sogleich eine Fällung erzeugen.

Um die Fällbarkeit des Alkalialbuminates und des Syntonins vergleichen zu können, muss man natürlich die Lösungen dieser Stoffe unter völlig analogen Verhältnissen untersuchen, d. h. man muss ihre Lösungen auf denselben Gehalt an Alkali und an Substanz bringen. Versuche dieser Art habe ich angestellt und dabei die Veränderung, welcher das Syntonin durch Erwärmen seiner Lösung in Soda unterliegt, auch berücksichtigt. Ich erlaube mir, hier einige dieser Versuche anzuführen.

Hühnereiweiss-syntonin (100 ccm HCl, 0,25 %, 12 Stunden) wurde in so viel Soda gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,05 % aequivalent war (Conc. = 0,7 %). Von dieser Lösung wurde ein Theil 2 und ein anderer 6 Stunden in der später anzugebenden Weise auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten wurden abgemessene Mengen dieser Lösungen wie auch des nicht erwärmten Restes mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, so dass die Concentration also 0,35 % war. Auf je 10 ccm dieser verdünnten Lösung wurden dann 1,7 ccm HCl von 0,1 % zugesetzt, um die alkalische Reaction möglichst abzustumpfen, und von den so erhaltenen Versuchsfüssigkeiten wurden endlich abgemessene Mengen mit ebenfalls abgemessenen Mengen NaCl-satur. versetzt. Der nicht erwärmte Theil der Lösung gab sogleich eine hyaline Fällung nach dem Zusatze von $\frac{1}{4}$ Vol. NaCl-satur. Nach dem Zusatze von $\frac{1}{2}$ Vol. NaCl-satur. war die Fällung feinflockig und wurde dann beim Stehen grobflockig. Die während 2 Stunden erhitze Portion verlangte um sogleich eine Fällung zu geben 7 Vol. NaCl-satur.; 2 Vol. der NaCl-Lösung gaben erst nach dem Verlaufe von 13 Stunden eine unbedeutende Fällung; 1 Vol. NaCl-satur. erzeugte selbst nach 24 Stunden keine Opalescens. Der 6 Stunden erhitze Theil verhielt sich dem 2 Stunden erhitzten gleich.

Das Syntonin wurde also von gesättigter Kochsalzlösung viel leichter vor dem Erwärmen als nach demselben gefällt.

In einem anderen Versuche wurde das Syntonin in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,1 %, gelöst und abgemessene Theile dieser Lösung resp. $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ St. in der angegebenen Weise erhitzt. Die mit diesen Lösungen ausgeführten Versuche gaben dasselbe Resultat wie das vorige Experiment.

Um die geringe Fällbarkeit des Alkalialbuminates durch Salzlösung zu zeigen, erlaube ich mir, hier einen Versuch anzuführen.

Alkalialbuminat wurde in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,025 % gelöst und die Lösung mit Soda von dieser Stärke verdünnt, bis der Gehalt an Alkalialbuminat 0,35 % war. Diese Lösung entsprach also in Bezug auf ihren Gehalt an Alkali und Substanz der in dem ersten Syntoninexperimente (vergl. oben) verwendeten, vorher verdünnten Syntoninlösung. Auf je 10 ccm wurden auch hier 1,7 ccm Salzsäure von 0,1 % zugesetzt. Dieses Gemisch gab, mit 4 Vol. gesättigter Chlornatriumlösung versetzt, in 12 Stunden Opalescenz, in 36 Stunden keinen, und erst nach 60 Stunden einen kleinen Niederschlag. Mit 3 Vol. NaCl-satur. gab sie in 60 Stunden nur Opalescenz aber keine Fällung.

Das Hühnereiweiss Syntonin wird also, *ceteris paribus*, viel leichter als das Alkalialbuminat von Salzlösungen gefällt. Auch wenn beide Stoffe mit Hülfe von einer möglichst kleinen Menge Alkali gelöst werden, in welchem Falle also die Syntoninlösung viel reicher an Alkali ist, wird doch das Syntonin viel leichter als das Alkalialbuminat gefällt.

Das Fibrinsyntonin wird von Salzlösungen etwas, wenn auch nicht viel, schwieriger als das Hühnereiweiss Syntonin gefällt. Folgender Versuch dürfte dies zeigen.

Fibrinsyntonin wurde in Soda gelöst, mit Sodalösung verdünnt und mit so viel HCl versetzt, dass die Lösung der zu der ersten Versuchsreihe angewandten Lösung von Hühnereiweiss Syntonin vollkommen analog war. Diese Versuchsflüssigkeit gab, mit 1 Vol. NaCl-satur. versetzt, in 24 Stunden eine geringe Fällung. Mit $\frac{1}{2}$ Vol. NaCl-satur. versetzt gab sie in 40 Stunden keine Fällung, und das Fibrinsyntonin wurde also etwas, aber nicht viel, schwerer als das Hühnereiweiss Syntonin gefällt.

Zu dem Verhalten der Lösungen von Alkalialbuminat und Syntonin in Soda gegen kleine Mengen von Neutralsalzen scheinen keine Angaben, welche ich in der Literatur gefunden habe,²⁸ sich zu referiren.

Nach meinen eigenen Beobachtungen werden die Alkalialbuminatlösungen von kleinen Mengen NaCl (0,2—1%) nicht einmal bei gelindem Erwärmen (auf 35° C.) getrübt, und es unter-

scheidet sich also das Alkalialbuminat hierdurch von den Globulinen, dem Paraglobulin z. B., welch letzteres nach Hammarsten ¹⁾ davon gefällt wird.

Das Alkalialbuminat und das Syntonin, in möglichst wenig Soda gelöst, werden dagegen von kleinen Mengen CaCl^2 oder BaCl^2 gefällt, wenn verdünnte Lösungen von diesen Salzen zugesetzt werden. Der Niederschlag von Alkalialbuminat wird in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht gelöst, und wenn von diesem auf einmal eine grössere Menge zugesetzt wird entsteht desshalb gar keine Fällung. Der Niederschlag wird aber sehr rasch, selbst in einigen Secunden schwer löslicher, so dass die Fällung, wenn einmal flockig abgeschieden, bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels sich nicht wieder auflöst. Die im Ueberschusse von CaCl^2 oder BaCl^2 gelöste Fällung kann durch Verdünnung mit Wasser oder beim Stehen wieder zum Vorschein kommen. Die Entstehung des Niederschlages wird durch den Alkaligehalt und die Temperatur in hohem Grade beeinflusst. Im Allgemeinen erhielt ich Fällung schon bei Zimmerwärme, widrigenfalls wurde eine solche erhalten, wenn die Lösung vor dem Zusatze des Reagenses zu 20° — 35° C. erwärmt wurde. In der zu 0° C. abgekühlten Lösung erzeugte ein zweckmässiger Zusatz von CaCl^2 oder BaCl^2 keine Fällung, wenn ich aber das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen liess, trat allmählig ein Niederschlag auf. Wie die Entstehung dieser Fällung, welche übrigens stets nur einen Theil des Alkalialbuminats enthält, zu erklären ist, vermag ich nicht anzugeben. Durch die Annahme, dass kohlensaurer Kalk oder Baryt ausgefällt werde und das Alkalialbuminat mit niederreisse, ist ihre Entstehung nicht gut zu erklären, denn Lösungen von Alkalialbuminat in Natronlauge, Kalkwasser, kohlensaurem Kalk oder Baryt verhalten sich in derselben Weise.

Das Hühnereiweiss-syntonin verhält sich dem Alkalialbuminate gleich, doch ist die Entstehung der Fällung in diesem Falle nicht in demselben Grade als beim Alkalialbuminat von der Temperatur abhängig. So habe ich auch die zu 0° C. abgekühlten Syntoninlösungen durch kleine CaCl^2 - oder BaCl^2 -zusätze fällen können.

Durch Metallsalze werden bekanntlich die Lösungen des

¹⁾ Hammarsten: Upsala Läkareförenings förhandlingar. Bd. XI. p. 549.

Alkalialbuminates in Soda gefällt. Die von CuSO_4 , ZnSO_4 , Fe^2Cl_6 , und auch AgNO_3 erzeugten Niederschläge werden von zugesetzter HCl gelöst. Die durch Alaun erhaltene Fällung wird von NH_3 gelöst, und diese Lösung beim Kochen nicht gefällt. Die durch HgCl_2 erzeugte Fällung habe ich durch Zusatz von verdünnter HCl nicht lösen können, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass dabei ein wenig NaCl gebildet wird. Ich habe nämlich gefunden, dass auch sehr kleine Mengen dieses Salzes die Ausfällung des Alkalialbuminates aus seiner Lösung in HCl beschleunigen können. Dagegen war dieser Niederschlag in Essigsäure und in Phosphorsäure löslich. Von NaCl wird er leicht gelöst.

Seit den Entdeckungen Rolletts haben die phosphorsauren Alkalien bekanntlich eine nicht unwichtige Rolle in der Geschichte der in Rede stehenden Eiweissstoffe gespielt. Ich habe desshalb auch, wie dies vor mir auch Soxhlet und Soyka gethan haben, mein Augenmerk vor Allem auf den Einfluss gerichtet, welchen die phosphorsauren Alkalien auf die Fällbarkeit der genannten Eiweissstoffe ausüben können. Da die hierher gehörenden Beobachtungen den umfangreichsten Theil meiner Untersuchungen ausmachen, finde ich es der leichteren Uebersicht wegen am passendsten, das Verhalten der Lösungen von Alkalialbuminat und Syntonin in Soda zu Säuren und neutralem Phosphat einerseits und zu saurem Phosphat andererseits als 2 besondere Hauptabschnitte zu behandeln.

Das Verhalten der Alkalialbuminat- und Syntoninlösungen in Soda zu Säuren allein und zu Säuren bei Gegenwart von neutralem phosphorsaurem Natron.

Bekanntlich werden das Alkalialbuminat und das Syntonin aus ihren Lösungen in Alkali durch Säuren niedergeschlagen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder gelöst. Aus dieser sauren Lösung wird durch gewisse Mengen Mineralsäure der Eiweissstoff in Verbindung mit der angewandten Säure wieder ausgeschieden. Die Verbindung mit Salzsäure ist in einem grossen Ueberschusse concentrirter Salzsäure löslich.

Nach Mulder¹⁾ soll Protein beim Neutralisiren sich ausscheiden und nach Kühne²⁾ verhält sich das Alkalialbuminat

1) Mulder: Versuch einer allgem. physiolog. Chemie. p. 301.

2) Kühne: Lehrbuch. p. 176.

ebenso. Nach Hoppe-Seyler¹⁾ wird es gefällt, sobald die Reaction sauer zu werden beginnt, und Eichwald²⁾ sagt, dass das Serumcasein erst bei saurer Reaction sich ausscheidet. Nach Hoppe-Seyler³⁾ wird das Syntonin beim Neutralisiren gefällt. Wie schon oben gesagt worden ist soll der Niederschlag nach Hoppe-Seyler und Soyka schwerer löslich in einem Ueberschusse von Essigsäure als von Salzsäure sein.

Meine eigenen Erfahrungen über diesen Gegenstand werde ich in dem Folgenden darlegen.

Eine Lösung von Alkalialbuminat in Soda wird bei behutsamem Zusatze von HCl von 0,1% anfangs nicht merkbar verändert, und es erscheint vor Allem keine Fällung. Nach weiterem Säurezusatz wird die Reaction sauer oder die ursprünglich saure Reaction nimmt zu, dann nimmt die Flüssigkeit eine schwache Opalescenz an, welche immer stärker wird, bis sie der Lösung ein fein milchiges Ansehen ertheilt. Dabei entsteht zwar ein bleibender Niederschlag weder sogleich noch nach mehrtägigem Stehen der Flüssigkeit. Schon bevor dieser Punkt erreicht ist, giebt jeder Tropfen der Säure eine Fällung, die sich doch beim Umrühren binnen Kurzem wieder löst. Enthält die Lösung mehr als 1—1½ % Alkalialbuminat, geht doch dieses Wiederauflösen nur langsam von Statten, und darum sind auch solche Lösungen, da die in ihnen erzeugten Fällungen nach einiger Zeit zu compact und in Folge dessen zu schwerlöslich werden, erst nach dem Verdünnen mit Wasser zu den Experimenten geeignet. Wird die stark opalescente Lösung mit noch mehr Säure versetzt, so entsteht ein bleibender Niederschlag, welcher bei oberflächlichem Betrachten leicht zu übersehen ist. Am leichtesten ist dieser Niederschlag in der, anscheinend fast unveränderten, Flüssigkeit zu entdecken, wenn man die Flüssigkeit in dünnen Schichten vor einer Gasflamme gegen einen etwas dunklen Hintergrund betrachtet, wobei die Contouren der Flamme wegen des Niederschlages gezackt erscheinen. Diese Fällung, welche ebenso durchsichtig wie die Flüssigkeit ist und sich von dieser nur durch ein anderes Lichtbrechungsvermögen unterscheidet, werde ich im Folgenden „hyaline Fällung“ nennen.

1) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 245.

2) Eichwald: Beiträge, pag. 67.

3) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 245.

Durch noch mehr Säure wird der Niederschlag opak und scheidet sich aus der nun klar werdenden Flüssigkeit flockig ab. Ist der Punkt, wo ein vollständiges Ausfällen stattfindet, genau getroffen, so reagirt das Filtrat neutral. Bei Anwendung von anderen Säuren bleibt das Aussehen beim Fällen dasselbe.

Das Aussehen betreffend verhalten sich die Lösungen des Hühnereiweiss-syntonins in Soda bei Säurezusatz den Alkalialbuminatlösungen ähnlich, doch ist bei jenen die Opalescens, welche aus der hyalinen Fällung hervorgeht, eine schwächere. Da diese Syntoninlösungen schon von vornherein opalescent sind, kann es bei ihnen nicht von dem Entstehen einer Opalescens, sondern nur von einer Vermehrung der bereits vorhandenen die Rede sein. Hier gilt es noch mehr als beim Alkalialbuminat, dass eine zu grosse Concentration der Lösung vermieden werden muss.

Auch die anderen Syntonine zeigen bei Säurezusatz einen ähnlichen, durch eine hyaline Fällung scharf bezeichneten Punkt, bei welchem ein wirklicher Niederschlag zu entstehen anfängt.

Nachdem Rollett¹⁾ zuerst gezeigt hatte, dass das Alkalialbuminat bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat durch Säuren erst bei saurer Reaction gefällt wird, suchte Soxhlet²⁾ die Menge des neutralen Phosphates zu bestimmen, welche zugegen sein muss, damit keine Ausfällung des Alkalialbuminates stattfinde. Er bestimmte diese kleinste Menge zu 1 Mol. neutrales Phosphat auf je 32 Mol. des sauren. Soyka³⁾ hat die Versuche Soxhlet's wiederholt und auf Hühnereiweiss-syntonin und Alkalialbuminat ausgedehnt. Er fand, dass beide, das Alkalialbuminat und das Syntonin, nicht gefällt werden, so lange die Lösungen auf je 1 Mol. neutrales Phosphat nicht mehr als 9 Mol. saures Phosphat enthalten. Seine Zahlen differiren also nicht unwesentlich von denjenigen, welche Soxhlet erhalten hatte, und dem letztgenannten Forscher macht er den Vorwurf, dass er mit einer Säure und einer Phosphatlösung von zu grosser Concentration gearbeitet habe. Gegen Hoppe-Seyler⁴⁾, welcher die Fällbarkeit des Syntonins bei der Neutralisation auch bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat als einen Unterschied zwischen

1) Rollett: Wien. Akad. Sitzber. Bd. XXXIX. 1860. p. 548.

2) Soxhlet: Journal f. pract. Chem. N. F. Bd. 6. p. 9.

3) Soyka: D. Arch. Bd. XII. 1876. p. 347 — 377.

4) Hoppe-Seyler: Handbuch. 4. Aufl. p. 245.

diesem Eiweissstoffe und dem Alkalialbuminate bezeichnet hatte, wendet Soyka, und zwar mit Recht, ein, dass eine phosphathaltige Lösung niemals neutral reagiren kann, sondern immer sauer, alkalisch oder amphoter reagiren muss. Seinen Experimenten zufolge identificirt er zuletzt das Alkalialbuminat und das Syntonin.

Bei der Darlegung von meinen eignen Versuchen werde ich auch die von Soyka angestellten Versuche einer eingehenden Kritik unterwerfen, aber schon hier muss ich auf einen von ihm begangenen Fehler die Aufmerksamkeit des Lesers lenken. Soyka hat nämlich seine Syntoninlösungen durch Digeriren auf dem Wasserbade mit Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,1% bereitet, und dabei kann, wie ich schon zum Theil gezeigt habe und später des Näheren zeigen werde, das Syntonin so vollständig verändert werden, dass es seine früheren Eigenschaften einbüsst und dem Alkalialbuminate ähnlich wird.

Ich werde nun zuerst die Anordnung derjenigen Versuche besprechen, in welchen ich theils die Fähigkeit verschiedener Säuren, namentlich Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure, die besprochenen Eiweisskörper zu fällen und wieder aufzulösen, theils die Einwirkung des neutralen Natriumphosphates auf die Ausfällung durch Salzsäure geprüft habe.

Die Säuren und die Phosphatlösungen hatten in meinen Versuchen dieselbe Concentration wie in den Versuchen von Soyka, d. h. die Salzsäure war von 0,1% und die übrigen Säuren waren ihr aequivalent. Die Stärke der Säuren wurde durch Titriren festgestellt, da es aber schwer ist, die Essigsäure auf diesem Wege genau zu bestimmen, will ich als einen Beweis, dass sie eher ein wenig zu stark als zu schwach war, den Umstand hervorheben, dass Syntoninlösungen von ihr ebenso leicht, oder noch leichter als von Salzsäure gefällt wurden. Auch die Lösung des neutralen Natriumphosphates war — wie in Soyka's Versuchen — mit einer Salzsäure von 0,1% aequivalent, so dass 1 Volum derselben von 1 Volum der Säure in saures Phosphat übergeführt wurde. 100 cem Phosphatlösung enthielten also 0,1947 gr P^2O^5 . Der Gehalt der Lösungen an Phosphat wurde durch Titriren mit Uran bestimmt und diese Bestimmung durch Abdampfen von einer anderen Portion und Wägen des Rückstandes als Pyrophosphat controllirt. 100 cem der Lösung gaben 0,3685 gr $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7$ (berechnet 0,3656 gr).

Die Reaction wurde mit den bereits oben besprochenen Lackmuskarten und Gypsplatten geprüft.

Bei dem Ausführen der Versuche wich ich in folgenden Punkten von dem Verfahren Soyka's ab. Erstens verwendete ich am öftersten statt 5 cem 10 cem von der Eiweisslösung, weil die Ablesungsfehler dann nur halb so gross ausfallen, weiter setzte ich mehr Phosphat zu und endlich berücksichtigte ich nicht nur das Auftreten einer Opalescens, sondern hauptsächlich die Entstehung einer hyalinen Fällung.

In meinen Versuchen bestimmte ich zuerst die zur Erzeugung von einer Opalescens oder bleibenden Fällung erforderliche Menge Salzsäure (von 0,1% HCl), wobei ich gleichzeitig auch die Säuremenge kennen lernte, welche ohne eine solche Fällung herbeizuführen zugesetzt werden konnte. Darauf bestimmte ich auch die Menge der Säure, welche zum Wiederauflösen des Niederschlages nöthig war. Bei der ersten Bestimmung muss man sehr genau darauf achten, dass in dem Maasse, wie man dem Punkte, wo ein bleibender Niederschlag entsteht, näher rückt, die Säure sehr vorsichtig und nur tropfenweise unter stetigem Umrühren zugesetzt wird, damit es der zuerst entstandenen Fällung möglich werde, sich wieder aufzulösen. Bei unvorsichtigem Säurezusatz entsteht nämlich eine mehr compacte und in Folge dessen auch schwerlöslichere Fällung, was besonders für die Essigsäure Geltung hat. Nachdem ich so die zur Erzeugung von einer hyalinen Fällung, wie auch die zur Wiederauflösung des Niederschlages erforderliche Menge Salzsäure (von 0,1%) ermittelt hatte, bestimmte ich die Menge einer anderen, mit ihr äquivalenten Säure, welche um dasselbe Ziel zu erreichen, verbraucht werden musste.

Wenn die Eiweisslösung eine nicht zu grosse Concentration hat, ist die zu ihrer Fällung nöthige Säuremenge nur wenig verschieden von derjenigen, welche dieselbe Eiweisslösung in verdünnterem Zustande fällt, und sie ist oft genau dieselbe. Nichtsdestoweniger habe ich, damit sämmtliche zu demselben Versuche gehörenden Proben am Ende des Versuches ziemlich dieselbe Concentration haben würden, meistens vor dem Säurezusatze die Eiweisslösung mit den erforderlichen Wassermengen verdünnt.

Um den Einfluss des Natriumphosphates zu untersuchen, wurden von derselben Eiweisslösung andere 10 cem mit einer abgemessenen Menge, am öftersten 10 cem der Phosphatlösung versetzt und dann

wiederum die Säuremenge bestimmt, welche nun zur Erzeugung von der erwünschten Fällung resp. Opalescens nöthig war. Zieht man von der nun verbrauchten Säuremenge die schon früher bei Abwesenheit von dem Phosphate nöthig gefundene ab, so drückt die Differenz selbstverständlich die Menge des in saures übergeführten neutralen Phosphates aus, und die Anzahl Molecule des sauren Phosphates auf je 1 Molecul des neutralen lässt sich also leicht berechnen ¹⁾. Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, dass der Eiweisskörper, wenn er dieselbe Menge Alkali bindet, immer der Flüssigkeit dasselbe Aussehen ertheile.

Es ist einleuchtend, dass man in allen diesen Versuchen genau denjenigen Punkt angeben können muss, wo in den verschiedenen Versuchsflüssigkeiten gerade dieselbe Veränderung, d. h. dieselbe Fällung oder Opalescens, eingetreten ist, und als einen solchen Punkt habe ich die Entstehung von einer hyalinen Fällung gewählt. Dieser Punkt lässt sich nämlich am schärfsten bestimmen. Oft habe ich auch bei Doppeltversuchen mit derselben Lösung genau dieselben Zahlen erhalten. Um die Angaben Soyka's beurtheilen zu können, habe ich nach seinem Verfahren, in so weit dies überhaupt möglich ist, auch den Punkt einer entstehenden Opalescens resp. einer Vermehrung derselben zu bestimmen versucht. Dieser Punkt ist es wahrscheinlich, den er mit dem Namen „Trübung“ bezeichnet, denn in seinen Experimenten war die Lösung in dem nächst vorhergehenden Stadium klar, und übrigens geht dies auch aus seiner Beschreibung ²⁾ von dem Aussehen der

1) Hierbei ist zu bemerken, dass je grösser der in saures Phosphat übergeführte Theil des neutralen Salzes ist, um so mehr muss das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate schon durch sehr kleine Säurezusätze verändert werden, während bei Anwesenheit von viel neutralem Phosphat neben wenig saurem Salz schon ziemlich grosse Säurezusätze dieses Verhältniss nur wenig verändern. Da aber der Verbrauch an Salzsäure der richtige Ausdruck für das Verhalten der Lösungen ist, muss man also im ersteren Falle einer durch sehr kleine, vielleicht innerhalb der Fehlergrenzen liegende Differenzen bedingten Veränderung dieser Relation nicht allzu viel Gewicht beimessen, ebensowenig wie man im letzteren Falle eine durch verhältnissmässig grössere Säurezusätze hervorgerufene nur kleine Veränderung unterschätzen darf. Die Experimente werden übrigens dies Verhältniss am besten klar machen.

2) L. c. p. 371.

Alkalialbuminatlösungen beim Fällen hervor. Bei Versuchen mit dem Alkalialbuminat kann in der That auch dieser Punkt ziemlich scharf beobachtet werden, während dies nicht möglich ist in den bereits von vornherein opalisirenden Lösungen des unveränderten Syntonins. Es ist nämlich nicht möglich, genau zu sagen, wann in diesen Lösungen die Opalescenz vermehrt wird, und dies um so weniger als die Zunahme der Opalescenz eine nur sehr allmähliche ist. Dass Soyka nichtsdestoweniger in seinen Experimenten diesen Punkt zu einem Vergleiche brauchen konnte, ist dadurch zu erklären, dass er nie mit Lösungen von unverändertem, sondern nur von durch Erwärmen mit Alkali verändertem Syntonin gearbeitet hat. Solche Lösungen sind nämlich klar.

Die Anordnung der Versuche war übrigens bei Anwendung von Hühnereiweiss-syntoninlösungen eine solche, dass ich mit einer und derselben Versuchsflüssigkeit das ungleiche Verhalten des unter gleichen Versuchsbedingungen gebrauchten Syntonins und Alkalialbuminats (veränderten Syntonins) nicht nur zu Säuren allein, sondern auch zu Säuren bei Anwesenheit von neutralem Phosphat beobachten konnte. Zu dem Ende wurden die Lösungen von Hühnereiweiss-syntonin in Soda (aequivalent einer Salzsäure von 0,05—0,1%), nachdem ich mit einem Theil der Versuchsflüssigkeit ihr Verhalten zu Säuren allein und zu Säuren bei Anwesenheit von Natriumphosphat festgestellt hatte, in einem enghalsigen Kolben bis zu einer bestimmten Marke gefüllt und darauf $\frac{1}{2}$ —6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es fand dabei keine namhafte Verdunstung statt und übrigens wurde nach dem Erkalten der Kolben wieder zu der Marke mit Wasser gefüllt und die Flüssigkeit also auf das ursprüngliche Volumen zurückgebracht. Darauf wurde das Verhalten dieser neuen Lösungen zu Säuren allein und zu Säuren bei Gegenwart von Natriumphosphat ermittelt, und ich konnte in dieser Weise die durch Erwärmen herbeigeführte Veränderung des Syntonins leicht und scharf wahrnehmen. Auch die übrigen Syntonine und — der Controle halber — das Alkalialbuminat wurden in ähnlicher Weise behandelt.

A. Das Verhalten des Alkalialbuminates zu Säure allein und zu Säure bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat.

Versuch I. Alkalialbuminat (1 gr KHO) löste sich in Soda bei saurer und nicht deutlich amphoterer Reaction; Conc. = 1,2 %.

1) 10 ccm der Lösung mit resp. a) 10 ccm; b) 20 ccm; c) 20 ccm Wasser versetzt und mit HCl (von 0,1 %) titrirt gaben folgende übereinstimmende Resultate.

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.		Reaction.
0,6	klar, keine Opalescenz.	sauer
0,7	schwache Opalescenz.	
0,8	stärkere Opalescenz, keine Fällung.	
0,9	hyaline Fällung.	
1,0	feinflockige Fällung.	
2,0	Nach einer Weile löste sich der Niederschlag zu einer opalescenten Flüssigkeit, die nach dem Kochen unverändert blieb.	

2) Zwei Proben auf je 10 ccm Alkalialbuminatlösung, mit 10 ccm Na^2HPO^4 -lösung, aequivalent einer HCl von 0,1 %, versetzt, gaben folgende Resultate.

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.		Reaction.
6,0	klar	amphoter (stark alkalisch und sauer) stark sauer, gar nicht amphoter
10,0	klar.	
10,5	klar.	
10,6	sehr schwache Opalescenz.	
10,8	starke Opalescenz, keine Fällung.	
10,9	theilweise feinflockige Fällung.	
12,8	stark opalescente Lösung nach dem Kochen unverändert.	

Lange vor dem Ausfallen des Alkalialbuminates und selbst vor dem Entstehen einer Opalescenz war also die amphotere Reaction vollständig verschwunden. Bei dem Auftreten der Opalescenz war fast alles (auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 99 Mol. NaH^2PO^4) und beim Auftreten eines wirklichen Niederschlages alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden.

3) 10 ccm Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 2 ccm NaCl (von 10 %) + HCl (von 0,1 %) zeigten dasselbe Verhalten, welches also nicht von dieser Kochsalzmenge beeinflusst wurde.

4) und 5) Bei Zusatz von resp. 15 und 5 ccm Na^2HPO^4 statt 10 ccm war das Verhältniss zwischen dem sauren und dem neutralen Phosphate beim Entstehen der Opalescenz und der Fällung, dasselbe wie in 2).

Versuch II. Ein durch andauerndes Waschen mit Wasser schwerlöslich gewordenes Alkalialbuminat, welches in Soda erst bei alkalischer

Reaction sich löste, verhielt sich wie das typische. Von Säuren allein wurde es erst bei saurer Reaction, von Essigsäure schwerer als von Salzsäure, gefällt. Bei Anwesenheit von Natriumphosphat fand eine Ausscheidung des Alkalialbuminates statt erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden war und nachdem alle amphotere Reaction verschwunden war.

Versuch III. Alkalialbuminat, mit 2 gr KHO auf je 1 Eierweiss bereitet und durch gelindes Erwärmen gelöst, wurde in Soda (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) gelöst (Conc. = 1,25 %) und von dieser Lösung wurde ein Theil in der angegebenen Weise 3 Stunden erwärmt. Aus einem Theile der nicht erwärmten Lösung ausgefällt war das Alkalialbuminat in CaCO_3 nur wenig löslich; das aus einem Theile der erwärmten Lösung ausgefällte Alkalialbuminat wurde dagegen davon leicht gelöst. Sowohl die erwärmte als die nicht erwärmte Lösung wurde von genau derselben Menge Salzsäure (von 0,1 %) gefällt und zwar beide erst bei saurer Reaction. Auch bei Gegenwart von Natriumphosphat wurden die Lösungen durch dieselbe Menge Salzsäure gefällt, und zwar beide erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden, und alle amphotere Reaction verschwunden war.

Auch dieses schwerlösliche Alkalialbuminat war also bezüglich seines Verhaltens gegen Säure und neutrales Phosphat dem gewöhnlichen vollkommen gleich und wurde in dieser Hinsicht durch Erwärmen der Lösung in Soda keineswegs wie das Syntonin verändert.

Versuch IV. Alkalialbuminat (1 gr KHO), aus seiner Lösung in HCl gefällt, wurde in Soda mit amphoterer (schwach saurer und schwach alkalischer) Reaction gelöst; Conc. = 1,06 %. Von dieser Lösung verlangten 10 ccm mit 20 ccm Wasser verdünnt, um hyaline Fällung zu geben, resp. 1,9 ccm Salzsäure (0,1 %), 1,9 ccm Oxalsäure und 2,7 ccm Essigsäure. Alle 3 Säuren waren aequivalent. Lange bevor das Alkalialbuminat sich auszuschcheiden begann, war alle alkalische Reaction verschwunden. Um die Fällung wieder aufzulösen waren resp. 3,5 ccm Salzsäure, 8,0 ccm Oxalsäure und 30 ccm Essigsäure nöthig.

Das Alkalialbuminat wurde also von Essigsäure schwerer als von Salzsäure und Oxalsäure gefällt. Von überschüssiger Säure wurde der Niederschlag gelöst, von Salzsäure leichter als von Oxalsäure und von dieser wiederum leichter als von der Essigsäure.

Versuch V. In diesem Experimente versuchte ich das Alkalialbuminat in Syntonin zu verwandeln und zu dem Ende löste ich Alkalialbuminat ($\frac{1}{2}$ gr KHO) in HCl (0,1 %), erwärmte die Lösung 1 St. auf dem Wasserbade und liess sie darauf 3 Tage stehen bevor ich das Alkalialbuminat ausfällte. Die Fällung wurde in so viel Soda gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,05 % aequivalent wurde; Conc. = 1,7 %. Ein Theil der

Lösung wurde in der oben beschriebenen Weise 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

1) 5 Proben — von der nicht erwärmten Lösung 4 und von der erwärmten 1 — von je 10 cem Alkalialbuminatlösung mit je 20 cem Wasser verdünnt (von der nicht erwärmten Lösung doch 1 Probe ohne Verdünnung mit Wasser) wurden mit HCl von 0,1 % versetzt und zeigten dabei folgendes Verhalten.

Zugesetzte HCl von 0,1 % in cem.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
4,1	klar	klar	amphoter (schw. sauer, schw. alkalisch).
4,2	schwache Opalescens	schwache Opalescens	amphoter (schw. sauer, schw. alkalisch).
4,5	Opalescens	Opalescens	sauer, nicht amphoter.
4,6	starke Opalescens, keine Fällung	starke Opalescens, keine Fällung	sauer.
4,7	hyaline Fällung	hyaline Fällung	stark sauer.
4,9	flockige Fällung	flockige Fällung	das Filtrat re- agirt neutral.
5,0	flockige Fällung	flockige Fällung	
5,2	flockige Fällung	flockige Fällung	das Filtrat re- agirt schw. sauer.
6,5	opalescente Flüssigkeit mit hyaliner Fällung; nach dem Kochen schw. Opalescens		
7,0	die Fällung wurde leicht gelöst	opalescente Lösung, nach dem Kochen klar	

Das Alkalialbuminat verhielt sich also sowohl vor als nach dem Erhitzen wie gewöhnlich: es fiel erst bei saurer Reaction aus und nach dem vollständigen Ausfällen reagirte das Filtrat neutral. Wie ich schon oben bemerkt habe wirkt das Alkalialbuminat selbst auf Lackmus wie eine Säure und dies erklärt, wie eine sauer reagirende Alkalialbuminatlösung, mit so viel Säure versetzt, dass das sauer reagirende Alkalialbuminat ausgefällt wird, ein neutral reagirendes Filtrat geben kann.

2) 10 cem Alkalialbuminatlösung + 20 cem Wasser + Essigsäure, äquivalent einer Salzsäure von 0,1 %.

Zugesetzte Essigsäure (aequ. HCl von 0,1 %) in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
4,5	klar		amphoter (sauer, schwach alkalisch.)
4,7	sehr schw. Opalescenz		
5,0	schwache Opalescenz		stark sauer, nicht amphoter. stark sauer.
5,5	ziemlich starke Opalesc.	starke Opalescenz	
5,8	starke Opalescenz, keine Fällung		
5,9	kleine hyaline Fällung	starke Opalescenz	
6,1	etwas reichlichere hyaline Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung	stark sauer.
6,2	reichliche hyaline Fällung	kleine hyaline Fällung	
6,4	zum Theil feinflockige Fällung	ziemlich reichliche hy- aline Fällung	
7,0	flockige Fällung	theilweise flockige Fällung	
30,0	die Fällung wurde nicht gelöst. Mit 10 ccm Essigsäure (aequ. HCl von 1,0 %), binnen Kurzem klare Lösung	die Fällung wurde nicht gelöst; beim Kochen nicht gelöst	

Eine andere Probe der nicht erwärmten Lösung gab dasselbe Resultat als die obige.

Aus diesen Experimenten ist es ersichtlich, dass die Fähigkeit der Essigsäure nicht nur das Alkalialbuminat zu fällen, sondern auch den Niederschlag wieder aufzulösen eine weit kleinere ist als diejenige der Salzsäure. Wenn also beispielsweise eine gewisse Menge Salzsäure einen Niederschlag erzeugte, gab die äquivalente Menge Essigsäure nur eine schwache Opalescenz. Um das Alkalialbuminat zu fällen waren von der Essigsäure 1,2 — 1,5 ccm mehr als von der Salzsäure nöthig, obgleich die Essigsäure, wie oben gesagt, eher ein wenig zu stark als zu schwach war. Wie ich oben angegeben habe und es aus 1) ersichtlich ist, da das Alkali in 10 ccm der Lösung durch 5 ccm Salzsäure von 0,1 % neutralisirt wurde, enthielt die Versuchsflüssigkeit so viel Soda, dass sie einer Salzsäure von 0,05 % äquivalent war. Zur Erzeugung von einer hyalinen Fällung mussten also 0,9 — 1,2 ccm mehr als die zur Sättigung des Alkalis erforderliche Menge zugesetzt werden. Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch zu erklären, dass das Alkalialbuminat von dem gebildeten essigsauren Natron in Lösung

gehalten werde, oder dadurch, dass das Alkalialbuminat selbst eine so starke Säure sei, dass ein gewisser Ueberschuss an Essigsäure vorhanden sein muss, damit es aus seiner Verbindung mit dem Alkali frei werde. Diese letzte Annahme gewinnt vielleicht an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass eine andere, stärkere organische Säure, die Oxalsäure, in dieser Hinsicht sich nicht wie die Essigsäure sondern wie die Salzsäure verhält.

3) Von dem nicht erwärmten Theile der Lösung wurden 10 ccm von 4,8 ccm Oxalsäure, aequivalent einer Salzsäure von 0,1 % gefällt. Der Niederschlag wurde erst von 15 ccm gelöst. Die Oxalsäure fällte also das Alkalialbuminat ebenso leicht wie die Salzsäure; aber der Niederschlag wurde von ihr bedeutend schwieriger wieder aufgelöst.

4) 10 ccm Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO_4 (aeqv. einer HCl von 0,1 %) + HCl von 0,1 %.

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
14,0	schwache Opalescenz	schwache Opalescenz	stark sauer, nicht amphoter.
14,5	schwache Opalescenz, keine Fällung		
14,6	sehr kleine hyaline Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung	
14,7	reichliche hyaline Fällung	hyaline Fällung	
14,8	feinflockige Fällung	reichliche hyaline Fällung	
15,0	flockige Fällung	feinflockige Fällung	
18,0	der Niederschlag wurde leicht gelöst	der Niederschlag wurde leicht gelöst	

Aus der Tabelle geht es hervor, dass, abgesehen von der kleinen Differenz von 0,1 oder vielleicht nur 0,05 ccm, welche von den Unvollkommenheiten der Methode herrühren kann, das mit Alkali erwärmte Alkalialbuminat auch bei Gegenwart von neutralem Phosphat nicht schwerer als das nicht erwärmte gefällt wird. Es zeigt ferner die Tabelle, dass dieses wie Syntonin behandelte Alkalialbuminat nicht wie Syntonin (siehe unten), sondern wie gewöhnliches Alkalialbuminat sich verhält. Beim Entstehen der Opalescenz verhielt sich die Menge des neutralen und des sauren Phosphates wie 1:49 d. h. beinahe alles Phosphat war in saures verwandelt. Bei dem Entstehen einer hyalinen Fällung war dieses Verhalten vor dem Erhitzen wie 1:99, nach dem Erhitzen wie 1:∞. Lange bevor das Alkalialbuminat gefällt wurde, war alle alkalische Reaction verschwunden.

5) Eine andere Probe, mit 5 ccm der Phosphatlösung versetzt, gab vor dem Erwärmen dasselbe Resultat.

Versuch VI. In diesem Versuche bemühte ich mich auf eine andere Weise die Löslichkeitsverhältnisse des Alkalialbuminates zur Uebereinstimmung mit denjenigen des Syntonins zu verändern. Alkalialbuminat ($\frac{1}{2}$ gr KHO) wurde siedend heiss aus seiner Lösung in HCl durch Alkalizusatz gefällt. In HCl (von 0,1 %) löste sich im Laufe von 36 Stunden bei Zimmerwärme von dem Niederschlage nur wenig auf; durch eine damit äquivalente Sodalösung wurde in einer Nacht alles gelöst. Auf dem Wasserbade löste sich dagegen der Niederschlag in Salzsäure von 0,1 % leicht; aus dieser Lösung wurde es mit kohlensaurem Ammon gefällt und nach dem Waschen in Soda gelöst. Die Lösung reagirte amphoter (stark sauer und schwach alkalisch); Conc. = 0,9 %.

Von Salzsäure (von 0,1 %) wurde diese Lösung erst bei stark saurer, gar nicht amphoterer Reaction gefällt. Bei Gegenwart von neutralem Phosphat wurde das Alkalialbuminat gefällt erst nachdem alle alkalische Reaction verschwunden war und alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden war. Es verhielt sich also genau wie gewöhnliches Alkalialbuminat.

Fassen wir die Resultate der bisher angeführten Experimente mit Alkalialbuminat kurz zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Das Alkalialbuminat wird von HCl erst bei saurer Reaction und ziemlich weit nachdem alle amphotere (alkalische) Reaction verschwunden ist gefällt.

Um das Alkalialbuminat niederzuschlagen, muss von der Essigsäure mehr als von der Salzsäure zugesetzt werden, und zwar kann von der Essigsäure ausser der zur Neutralisation des Alkalis erforderlichen Menge ein nicht unbedeutendes Plus nöthig sein.

Durch einen Ueberschuss von Essigsäure wird der Alkalialbuminatniederschlag bedeutend schwerer als von überschüssiger Salzsäure gelöst.

Die Oxalsäure schlägt das Alkalialbuminat fast ebenso leicht wie die Salzsäure nieder, dagegen löst sie den Niederschlag schwerer auf, und in dieser Beziehung steht sie zwischen der Essigsäure und der Salzsäure, der letzteren doch etwas näher.

Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat wird das Alkalialbuminat durch Säurezusatz gefällt erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden und erst weit nachdem alle amphotere Reaction verschwunden ist.

Durch Erwärmen mit schwacher Sodalösung (aeqv. einer HCl von 0,05 — 0,1 %) wird das Alkalialbuminat in dieser Hinsicht nicht verändert.

Durch Erwärmen mit Salzsäure, auch wenn ich das Alkalialbuminat vorher coagulirte, ist es mir nicht gelungen das Alkalialbuminat in Syntonin zu verwandeln.

Die von mir gefundene Zahl für das Verhalten des neutralen Phosphates zum sauren stimmt nicht mit der von Soyka gefundenen überein. Nach meiner Erfahrung muss nämlich alles, nach Soyka dagegen nur $\frac{9}{10}$ des neutralen Phosphates in saures übergeführt worden sein, damit das Alkalialbuminat sich auszuschcheiden beginne. Den Grund des Unterschiedes vermag ich nicht anzugeben, aber vielleicht liegt er darin, dass Soyka in seinen Experimenten als Vergleichspunkt die Entstehung der ersten Opalescens gewählt hat. Wie gesagt ist dieser Punkt schwer genau festzustellen, aber selbst wenn ich von diesem Punkte ausging fand ich für das Verhalten des neutralen Phosphates zum sauren genau dieselben oder nahezu dieselben Zahlen wie sonst. Gegen Soyka kann man einwenden, einerseits, dass er nur zwei Lösungen (zu seinen Versuchen mit saurem Phosphat werde ich später zurückkommen) geprüft habe, und andererseits, dass in mehreren seiner Versuche der Phosphatzusatz so klein (1 — 2 ccm) war, dass schon ein Fehler von 0,1 — 0,2 ccm der Säure genügt hätte um seine Zahlen in die meinigen zu verwandeln. Hierdurch verlieren seine Versuche wesentlich an Werth, denn, wenn man von dem Entstehen einer Opalescens ausgeht, halte ich es für sehr leicht einen solchen Fehler zu begehen. Dies konnte zum Beispiel, abgesehen von der Schwierigkeit das erste Entstehen einer Opalescens genau wahrzunehmen, in der Weise geschehen, dass man anfangs bei der Bestimmung des Säureverbrauches, wo die erforderliche Säuremenge ganz unbekannt ist, die Säure sehr behutsam zusetzt, so dass keine partielle Fällung entsteht, dann aber in der phosphathaltigen Probe, wo man auf Grund der bei Bestimmung des Säureverbrauches gefundenen Werthe vielleicht einen gewissen Verbrauch an Säure erwartet, die Säure etwas zu rasch hineintröpfeln lässt, so dass ein Niederschlag entsteht und etwas zu lange ausgefällt bleibt. Hierdurch kann nämlich eine, bei vorsichtigerer Arbeit nicht entstandene Opalescens der Flüssigkeit mitgetheilt werden, und so ein zu niedriger Werth für den Säureverbrauch bei Gegenwart von Natriumphosphat erhalten werden.

1) 10 cem Syntonilösung + 20 cem aqu. + HCl von 0,1%.

Zugeseetzte HCl von 0,1% in cem.	Die nicht erwärmte Lösung.		Die 2 Stunden erwärmte Lösung.		Die 6 Stunden erwärmte Lösung.	
		Reaction.		Reaction.		Reaction.
3,2	nicht verändert	alkalisch.				
3,3	etwas vermehrte Opalesc.	alkalisch.	klar		klar	
3,4	etwas vermehrte aber noch schwache Opalesc. keine Fällung	alkalisch.	vielleicht beginnende Opalescenz	amph. (alk., schw. sauer).	beginnende Opalescenz	amphot. (schw. alk., sauer).
3,5	geringe hyaline Fällung	alkalisch.	sehr schwache Opalescenz	amphot. (schw. alk., starksauer).	Opalescenz	
3,9	zum Theil flockige Fällung	schw. alkalisch.	Opalescenz		starke Opalescenz	stark sauer nicht deutlich alk.
4,0	flockige, gallertartige Fällung	schw. alkalisch.	Opalescenz		Opalescenz	
4,3	flockige Fällung	schw. alkalisch.	Opalescenz, keine Fällung			
4,4	flockige Fällung	schw. alkalisch.	geringe hyaline Fällung			
4,5	flockige Fällung	nicht deutlich sauer schw. alk.	ziemlich reichliche hyaline Fällung			
4,6	flockige Fällung	schw. sauer, nicht alk.	feinflockige Fällung	st. sauer, nicht deutl. alkalisch.	starke Opalescenz, keine Fällung	stark sauer.
4,7	flockige Fällung	schw. sauer, nicht alk.			feinflockige Fällung	
4,8	flockige Fällung	schw. sauer.				
5,0	flockige, gallertartige Fällung	schw. sauer.	flockigenicht gallertartige Fällung	das Filtrat schw. sauer.	flockige, nicht gallertartige Fällung	sauer.
6,2	die Fällung wurde allmählich fast klar gelöst; nach dem Kochen nicht verändert		flockigenicht gallertartige Fällung	das Filtrat schw. sauer.	flockige, nicht gallertartige Fällung	
6,3						
6,5			innen kurzem klare Lös.		die Fällung wurde mit Opalescenz gelöst	

B. Das Verhalten des Hühnereiweiss-syntonins zu Säure allein und zu Säure bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat.

Versuch I. Syntonin (100 ccm HCl von 0,25 %, 12 Stunden) wurde in Soda gelöst, sodass eine mit Salzsäure 0,05 % äquivalente Lösung erhalten wurde; Conc. = 0,7 %. Verschiedene Theile der Lösung wurden in vorher angegebener Weise auf dem Wasserbade resp. 2 und 6 St. erwärmt und nach dem Erkalten genau zu dem ursprünglichen Volumen verdünnt. Beim Erwärmen wurde die vorher etwas opalescente Lösung klar und gelbgefärbt.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + HCl von 0,1 % zeigten folgendes Verhalten. (Siehe die Tabelle pag. 504.)

Die Tabelle zeigt, dass das unveränderte Syntonin noch bei alkalischer Reaction und lange bevor das Alkali neutralisirt worden ist gefällt wird, und weiter, dass die alkalische Reaction noch ziemlich lange nach dem Fällen des Syntonins trotz neuen Säurezusätzen bestehen bleibt. Durch Erwärmen der Lösung wird das Syntonin verändert, so dass es in Bezug auf Löslichkeit dem Alkalialbuminat mehr und mehr ähnlich wird. Die erwärmten Lösungen verlangten nämlich resp. 0,9 und 1,2 ccm HCl (von 0,1 %) mehr als die nicht erwärmten. Das veränderte Syntonin wird erst bei saurer Reaction, mit oder ohne gleichzeitig alkalische Reaction gefällt; dabei hat auch der Niederschlag ein anderes Aussehen als das unveränderte Syntonin.

2) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO_4 (äquivalent einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (von 0,1 %).

Um eine Fällung zu erzeugen waren nach 6stündigem Erwärmen 1,4 ccm HCl (0,1 %) mehr als vor demselben nöthig. Vor dem Erwärmen wurde das Syntonin lange vor dem Schwinden der alkalischen Reaction, nach dem Erwärmen dagegen erst bei ausschliesslich saurer Reaction gefällt. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren beim Entstehen des Niederschlages war vor dem Erwärmen = 1:11, nach dem Erwärmen = 1:24. Dies ist das einzige Mal, wo ich zur Fällung von einer nicht erhitzten Syntoninlösung so viel Säure zusetzen musste; der Unterschied ist doch nicht grösser, als dass ein Verbrauch von 0,3 ccm HCl weniger ein mit dem folgenden Versuchsergebnisse 3) übereinstimmendes Resultat gegeben hätte. Hierbei ist zu bemerken, dass dieses Experiment erst nachdem 3) vollendet worden war angeordnet wurde, und dass also das Alkali unterdessen das Syntonin, auch in der Kälte vielleicht ein wenig verändert hätte. Die durch das Erhitzen herbeigeführte Veränderung ist doch auch in diesem Versuche eine auffallende. Ging ich bei der Berechnung von einer Vermehrung der Opa-

lescens aus, so zeigte doch dieser Versuch eine gute Uebereinstimmung mit dem folgenden 3), mit der nicht erwarteten Flüssigkeit ausgeführt. Der fragliche Punkt ist doch, wie gesagt, schwerer genau zu bestimmen.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer HCl von 0,1 %) + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die 2 Stunden erwärmte Lösung.	Die 6 Stunden erwärmte Lösung.	Reaction.
4,0	nicht verändert, schw. klar	klar	klar	amph. (sauer, stark alk.)
10,5	Opalescens ein wenig vermehrte Opalescens			
11,7	starke Opalescens, keine Fällung			
11,8	reichliche hyaline Fällung	klar	klar	amph. (stark sauer, alk.)
13,6	flockige Fällung	klar	klar	amph. (sehr schw. alk., stark sauer).
13,8	flockige Fällung	sehr schwache Opalescens	klar	
14,3	flockige Fällung	sehr starke Opalescens, keine Fällung	schwache Opalescens	stark sauer, gar nicht amphoter.
14,4	flockige Fällung	sehr kleine hyaline Fällung	Opalescens	
14,6	flockige Fällung	feinflockige Fällung		
14,7	flockige Fällung	flockige Fällung	starke Opalescens, keine Fällung	
14,8	flockige Fällung	flockige Fällung	reichliche hyaline Fällung	
16,5	binnen Kurzen opales- cente Lösung; nach dem Kochen nicht ver- ändert		feinflockige Fällung	
17,0	wurde leicht gelöst	wurde klar gelöst	wurde klar gelöst	

Das Syntonin wurde vor dem Erwärmen, lange bevor noch alle alkalische Reaction verschwunden war und bei einem Verhältnisse zwischen dem neutralen Phosphate und dem sauren wie

1:5 gefällt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade während 2 und 6 St. wurde es in so weit verändert, dass dann resp. 2,6 und 2,9 ccm HCl (0,1 %) mehr als vorher zur Erzeugung von einem Niederschlage nöthig waren, und dass es erst nach dem Verschwinden aller alkalischen Reaction gefällt wurde. Beim Entstehen einer hyalinen Fällung war das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren, den Moleculen nach, in beiden Fällen wie 1:∞. Geht man von dem ersten Auftreten einer Opalescens resp. einer Vermehrung derselben aus, so bleiben die Zahlen sowohl vor als nach dem Erwärmen ungefähr dieselben wie die angeführten.

Eine andere Portion derselben Syntoninlösung wurde mit Soda bis zur Aequivalenz mit HCl von 0,1 % versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bei den Versuchen mit dieser Lösung erhielt ich Zahlen, welche nach Abrechnung des grösseren Gehaltes an Soda mit den für die jetzt besprochene, 6 Stunden erhitzte Lösung erhaltenen fast vollkommen übereinstimmen.

Versuch II. Syntonin aus Hühnereiweiss bereitet, welches durch Verdünnen und Zusatz von Säure, so weit möglich, vom Paraglobulin befreit worden war (200 ccm HCl von 0,1 %, 6 Stunden), wurde in so viel Soda gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,1 % aequivalent war. Diese Lösung hatte also denselben Gehalt an Soda wie diejenige, mit welcher Soyka sein Syntonin auf dem Wasserbade gelöst hatte. Obgleich die Lösung des Hühnereiweisses vollkommen klar war, zeigte die des Syntonins eine deutliche Opalescens, Conc. = 0,73 %. Verschiedene Theile der Lösung wurden je $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie klar wurden.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %) verhielten sich in folgender Weise. (Siehe Tabelle pag. 508.)

Diese Lösung verhielt sich also wie die zu Versuch I verwendete. Vor dem Erwärmen wurde sie schon bei alkalischer Reaction gefällt. Nach $\frac{1}{2}$ - und $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen verlangte sie für die Entstehung eines Niederschlages resp. 2,0 und 2,2 ccm HCl (0,1 %) mehr als vorher, und sie wurde dann bei amphoterer, etwa gleich stark alkalischer und saurer Reaction gefällt. Das Syntonin war also durch diese Erhitzung bedeutend verändert worden.

2) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Wasser + HCl (0,1 %) gaben — mit der Ausnahme, dass sie vor dem Erwärmen 0,2 ccm HCl weniger um gefällt zu werden forderten — dieselben Zahlen wie 1).

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Wasser + Essigsäure (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %).

1) 10 ccm der Syntonlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1%).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.		Die erwärmten Lösungen.		
		Reaction.	nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen.	nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen.	Reaction.
6,1 7,3 7,4 8,4	schwache Opalescenz Opalescenz, keine Fällung; geringe hyaline Fällung; flockige Fällung	stark alk. stark alk. alkalisch, nicht amphot.	schwache Opalescenz		
8,7	flockige Fällung		Opalescenz	schwache Opalescenz	amphot. (alk. sehr schwach sauer).
9,3	flockige Fällung	amph. (alk.; schw. sauer).	starke Opalescenz, keine Fällung	Opalescenz	
9,4	flockige Fällung	amph. (alk. schw. sauer).	hyaline Fällung zum Theil flockige Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung	
9,5	flockige Fällung		feinflockige Fällung	reichliche hyaline Fällung	amph. (schw. sauer schw. alk.) schw. sauer
9,6	flockige Fällung				nicht amphot.
10,0	flockige Fällung	sehr sauer, nicht amphot.	flockige Fällung	flockige Fällung	
11,0	die Fällung wurde all- mählig mit Opalescenz gelöst; nach dem Kochen nicht verändert				
11,5	die Fällung wurde leicht mit Opalescenz gelöst		die Fällung wurde mit Opalescenz gelöst; nach dem Kochen klar	Opalescenz gelöst; nach einigen Minuten Opalescenz Lösung; nach dem Kochen klar	

Der nicht erwärmte Theil der Lösung gab schon nach dem Zusatze von 6,5 ccm der Essigsäure eine hyaline Fällung, welche nach dem Zusatze von 7,5 ccm der Säure feinflockig war. Beim Entstehen der Fällung war die

Reaction alkalisch. Von 30 ccm wurde der Niederschlag nach einer Weile gelöst; diese Lösung gab bei dem Kochen eine flockige Fällung. Eine Probe der $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmten Lösung gab erst nach dem Zusatze von 10,1 ccm der Säure und bei ausschliesslich saurer Reaction eine hyaline Fällung, welche nach dem Zusatze von 10,5 ccm der Säure flockig wurde. Von 75 ccm der Säure wurde sie in der Kälte nicht, aber wohl beim Kochen gelöst. Eine andere Probe derselben Lösung gab nach dem Zusatze von 9,8 ccm der Säure eine hyaline Fällung, welche erst nach dem Zusatze von 11,5 ccm der Säure flockig wurde. Die Reaction war beim Entstehen der Fällung amphoter (stark sauer und schwach alkalisch). Der $1\frac{1}{2}$ St. erwärmte Theil der Lösung wurde nach dem Zusatze von 9,5 ccm der Säure bei amphoterer (recht stark saurer und schwach alkalischer) Reaction hyalin gefällt, welche Fällung erst nach dem Zusatze von 11,3 ccm flockig zu werden begann.

Bei einem Vergleiche zwischen diesen Zahlen und den für die Salzsäure angeführten findet man, dass die Essigsäure vor dem Erwärmen das Syntonin leichter, nach dem Erwärmen dagegen schwerer als die Salzsäure fällte, sodass eine nicht unerhebliche Menge freier Säure nöthig war um eine gute Abscheidung des Niederschlages zu erhalten. Das durch Erwärmen veränderte Syntonin zeigte also ein ähnliches Verhalten wie das Alkalialbuminat. Beim Fälln mit Essigsäure ist es aber sehr schwer genau übereinstimmende Resultate zu erhalten, weil, wenn die Essigsäure nicht mit grosser Vorsicht zugesetzt wird, leicht ein Niederschlag entsteht, der sich nur sehr schwierig wieder löst.

4) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %). (Siehe die Tabelle pag. 510.)

Diese Reihe gab also dasselbe Ergebniss wie die vorige, d. h. das unveränderte Syntonin fing an zu fallen lange bevor die alkalische Reaction verschwunden war und bei einem Verhältnisse zwischen neutralem und saurem Phosphat wie etwa 1 : 3. Durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen wurde das Syntonin so verändert, dass es erst bei dem Punkte, wo jede alkalische Reaction verschwunden war, und nach einem Mehrverbrauche von 4,1 — 4,3 ccm HCl (0,1 %) sich auszuschcheiden begann. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und sauren Phosphate war nun wie 1 : 19 — 1 : 32. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen fiel es erst nachdem alle alkalische Reaction verschwunden war aus und es verlangte 4,7 ccm HCl (0,1 %) mehr als vor dem Erhitzen. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate war da wie 1 : 99.

5) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer HCl von 0,1 %) + HCl (0,1 %) gaben folgende Resultate.

4) 10 cem der Syntoninlösung + 10 cem Na_2HPO_4 (aeqv. einer HCl von 0,1%) + HCl (0,1%). Doppelversuche.

Zugesetzte HCl von 0,1% in cem.	Die nicht erwärmte Lösung. a & b.	Die $\frac{1}{2}$ St. erwärmte Lösung. a & b.	Die $1\frac{1}{2}$ St. erwärmte Lösung. a & b.	Reaction.
12,0	ein wenig vermehrte Opalescenz			
14,7	starke Opalescenz, keine Fällung	sehr schwache Opalescenz	Opalescenz	amph. (stark sauer, stark alkalisch).
14,8	geringe hyaline Fällung			
17,0	flockige Fällung			
18,8	flockige Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung { a) starke Opalescenz, keine b) hyaline Fällung [Fällung { a) starke Opalescenz, keine Fällung b) zum Theil feinflock. Fällung { a) hyaline Fällung b) feinflockige Fällung flockige Fällung flockige Fällung die Fällung löste sich nicht vollständig; beim Kochen wurde sie flockig abgeschieden	ziemlich starke Opalescenz	amph. (alk., stark sauer).
18,9	flockige Fällung			
19,0	flockige Fällung			
19,1	flockige Fällung			
19,4	flockige Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung die Fällung wurde leicht gelöst; beim Kochen keine Veränderung	starke Opalescenz, keine Fällung die Fällung wurde nicht gelöst; das klare Filtrat gab beim Kochen eine s. kleine Fällung die Fällung wurde klar gelöst; beim Kochen klar	amph. (st. sauer; sehr schw. alk.)
19,5	flockige Fällung			
21,0	die Fällung löste sich nicht vollständig; beim Kochen wurde sie flockig abgeschieden			
21,5				
22,0	die Fällung wurde leicht gelöst; beim Kochen keine Veränderung			

Vor dem Erwärmen wurde das Syntonin von 11,4 cem gefällt bei einem Verhältnisse des neutralen Phosphates zu dem sauren, nach Moleculen ge-

rechnet, wie 1:4. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen verlangte es 14,1 ccm HCl, bei einem Verhältnisse des Na^2HPO^4 zum NaH^2PO^4 wie 1:16, und nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen 14,1 ccm HCl bei dem Verhältnisse des Na^2HPO^4 zum NaH^2PO^4 wie 1:9.

Versuch III. Syntonin wurde in so viel Soda gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,1 % äquivalent war (Conc. = 0,46 %). Ein Theil der Lösung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Bei Gegenwart von neutralem Phosphat wurde das Syntonin vor dem Erhitzen gefällt bei einem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren wie 1:4,5 — 1:5; nach dem Erwärmen wurde es gefällt erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden war.

Versuch IV. Ein Theil einer Syntoninlösung wurde mit Soda bis zur Äquivalenz mit einer Salzsäure von 0,1 % versetzt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (Conc. = 1,5 %). Vor dem Erwärmen wurde das Syntonin bei einem Verhältnisse zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie 1:0,85 — 1:3,2 gefällt; nach dem Erwärmen wurde es gefällt, wenn dieses Verhältniss etwa 1:9 betrug. Die Lösung war wegen ihrer allzu grossen Concentration zu den Versuchen nicht wohl geeignet, warum es auch schwer war übereinstimmende Zahlen zu erhalten.

Versuch V. Syntonin (160 ccm HCl von 0,2 %, 18 Stunden) wurde in Soda gelöst; Conc. 0,5 %. Die Lösung war klar. Das Syntonin wurde von HCl bei stark alkalischer Reaction gefällt; von HCl bei Gegenwart von neutralem Phosphat wurde es gefällt, wenn auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 2 Mol. NaH^2PO^4 vorhanden waren.

Durch das langandauernde Erwärmen mit der Säure bei der Darstellung des Syntonins war also die Fällbarkeit des letzteren nicht beeinflusst worden.

Versuch VI. Hühnereiweiss Syntonin (200 ccm HCl von 0,1 % 6 Stunden) wurde in NaHO (aeqv. einer Salzsäure von 0,02 %) gelöst; Conc. = 1,5 %. Diese Lösung wurde gleich leicht von Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure bei alkalischer Reaction gefällt. In einem Ueberschusse von Oxalsäure wurde der Niederschlag schwieriger als in Salzsäure gelöst, am schwierigsten in Essigsäure. 10 ccm der Lösung wurden bei Gegenwart von 10 ccm der Phosphatlösung gefällt, wenn das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren wie 1:2 war.

Diese Lösung, 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wurde nur wenig verändert, und darum wurde sie mit dem gleichen Volumen NaHO (aeqv. einer Salzsäure von 0,2 %) versetzt und dann nach 4 Stunden erwärmt. 10 ccm dieser Lösung wurden von Salzsäure bei fast neutraler, nur äusserst schwach alkalischer Reaction gefällt. Nach Zusatz von 10 ccm der Phosphatlösung wurden sie von Salzsäure gefällt, wenn die Flüssigkeit auf je 1 Mol. neutrales 10 Mol. saures Phosphat enthielt.

Bei hinreichend niedrigem Syntoningehalte wurde also das

Syntonin auch durch die schwache Alkalilösung sehr verändert, da aber das Aetznatron viel kräftiger als das kohlen saure Natron einwirkt, will ich es dahingestellt lassen, ob auch dieses bei der entsprechend schwachen Concentration dieselbe Veränderung durchzuführen vermocht hätte.

Aus dieser Lösung wurde das veränderte Syntonin gefällt, die Fällung in HCl (0,1 %) gelöst und damit 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das aus dieser Lösung gefällte Syntonin wurde in Soda aequivalent einer Salzsäure von 0,05 % gelöst; Conc. = 0,57 %. 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm der Phosphatlösung versetzt, wurden von HCl bei dem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren wie 1:9 gefällt.

Das einmal veränderte Syntonin wurde also nicht durch Erwärmen mit der Säure in typisches Syntonin zurückverwandelt, sondern verhielt sich ganz so wie vor dem Erwärmen mit der Säure.

Versuch VII. Syntonin (200 ccm HCl von 0,1 %, 6 Stunden) wurde in HCl gelöst und die Lösung durch Füllen mit kohlen saurem Ammon in der Siedehitze coagulirt. Dieser Niederschlag war bei Zimmertemperatur in HCl (0,1 %) und in einer damit aequivalenten Sodalösung fast unlöslich, also schwerlöslicher als das in derselben Weise behandelte Alkalialbuminat. Das Coagulum wurde auf dem Wasserbade in HCl (0,1 %) gelöst, aus dieser Lösung mit Alkali gefällt und diese Fällung in Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst. Ein Theil dieser Lösung wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; Conc. = 0,66 %.

10 ccm der Lösung wurden vor dem Erwärmen bei stark alkalischer Reaction, nach dem Erwärmen erst bei sehr schwach alkalischer Reaction von HCl (0,1 %) gefällt. Nach dem Erwärmen wurden zur Fällung 1,1 ccm HCl mehr als vor demselben verbraucht.

Nach dem Zusatze von 10 ccm der Phosphatlösung wurden 10 ccm der nicht erwärmten Lösung gefällt lange bevor alle alkalische Reaction verschwunden war. 10 ccm der erwärmten Lösung wurden erst bei allein saurer Reaction und nach einem Mehrverbrauche von 2,4 ccm HCl gefällt. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war in jenem Falle wie 1:6 in diesem wie 1:49.

Das coagulirte Syntonin, nachdem es in Salzsäure gelöst und weiter wie gewöhnlich behandelt worden war, verhielt sich also wie gewöhnliches Syntonin.

Versuch VIII. Hühnereiweiss Syntonin (200 ccm HCl von 0,1 %, 6 Stunden) wurde in NaHO (aeqv. einer Salzsäure von 0,05) gelöst, wobei es ohne Erwärmen rasch verändert wurde. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt, mit Essigsäure gefällt und sammt der aufgeschwemmten Fällung weiter gekocht. Bei Zimmerwärme wurde in HCl (0,5 %) der Niederschlag nur wenig, in damit aequivalenter Sodalösung etwas mehr gelöst. Der Nieder-

schlag wurde auf dem Wasserbade in HCl (0,1 %) gelöst, aus dieser Lösung gefällt und in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst; Conc. = 1,27 %. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

10 ccm der Lösung verlangten um die hyaline Fällung zu geben, vor wie nach dem Erwärmen 4,4 ccm HCl (0,1 %). 10 ccm der Lösung, mit 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer HCl von 0,1 %) versetzt, forderten um hyaline Fällung zu geben, vor dem Erwärmen 14,2 ccm, nach dem Erwärmen 14,3 ccm HCl (0,1 %). Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren beim Entstehen der hyalinen Fällung war vor dem Erwärmen wie 1:49, nach dem Erwärmen wie 1:99.

Das einmal veränderte Syntonin ging also, wenn es in Säure aufgelöst und übrigens wie gewöhnlich behandelt worden, durchaus nicht in typisches Syntonin über.

Als Resultat der nun angeführten Untersuchungen ergibt sich Folgendes. Das typische Hühnereiweiss-syntonin wird von Salzsäure schon bei alkalischer Reaction niedergeschlagen. Von Essigsäure und Oxalsäure wird es ebenso leicht wie von Salzsäure gefällt. In einem Säureüberschusse löst es sich auf und leichter in Salzsäure als in den andern Säuren. Am schwierigsten wird es in überschüssiger Essigsäure gelöst.

Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat wird es, lange bevor alle alkalische Reaction verschwunden ist, von Salzsäure gefällt. Ein constantes Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate lässt sich doch kaum erhalten, weil das Syntonin allzu leicht verändert wird. Als Regel gilt doch, dass beim ersten Erscheinen des Niederschlages die Flüssigkeit auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 nicht mehr als 5 Mol. NaH^2PO^4 oft aber weniger wie 2 — 3 Mol. NaH^2PO^4 enthält.

Durch Erhitzen seiner Lösung in Soda (äquivalent einer Salzsäure von 0,05 — 0,1 %) wird das Syntonin leicht verändert. Von HCl wird das veränderte Syntonin erst bei dem Verschwinden jeder alkalischen Reaction oder sogar bei allein saurer Reaction gefällt. Aus diesem Grunde verlangt auch die erwärmte Lösung zur Fällung mehr HCl als die nicht erwärmte und der Unterschied kann sogar recht gross werden.

Das veränderte Syntonin verlangt bei Anwesenheit von neutralem Phosphat zur Fällung mehr Säure als das nicht veränderte, so dass der Niederschlag erst gerade bei dem Verschwinden der alkalischen Reaction erscheint. Wenn die Einwirkung des Alkalis

lange genug gedauert hat, ist dann wie beim Alkalialbuminate alles neutrale Phosphat in saures verwandelt worden.

Durch langdauerndes (18stündiges) Kochen mit HCl (0,1 %) wurde die Fällbarkeit des Syntonins nicht verändert. Auch das coagulirte und dann in Säure gelöste Syntonin verhielt sich dem gewöhnlichen gleich.

Durch Kochen mit Säure oder durch Ausfällung in der Siedhitze und nachheriges Auflösen in Salzsäure und Kochen damit ist das einmal veränderte Syntonin durchaus nicht in gewöhnliches Syntonin zurückzuführen.

Aus dem nun und dem oben beim Alkalialbuminate Angeführten geht es unzweideutig hervor, dass das Alkalialbuminat und das Hühnereiweiss Syntonin nicht identisch sind, dass vielmehr dem Syntonin eine viel grössere Schwerlöslichkeit zukommt und dass weiter das Syntonin in Alkalialbuminat leicht, nicht aber umgekehrt das Alkalialbuminat in Syntonin verwandelt werden kann.

Soyka¹⁾ löste sein Syntonin durch Digestion auf dem Wasserbade in einer Lösung von kohlensaurem Natron, von welcher je ein Volum von einem gleichen Volum Salzsäure von 0,1 % neutralisirt wurde. Um die Unhaltbarkeit der mit diesen Lösungen gewonnenen Resultate zu zeigen, brauche ich nur noch einmal die Aufmerksamkeit des Lesers auf diejenigen Experimente zu lenken, in welchen ich das Syntonin mit dieser oder einer sogar schwächeren Alkalilösung erwärmt habe. Soyka hat also nicht mit unverändertem, sondern nur mit einem veränderten Syntonin (einem Alkalialbuminat) gearbeitet.

Nachdem ich nun die Eigenschaften des Alkalialbuminats und des Hühnereiweiss Syntonins besprochen habe, will ich zu den noch übrigen Syntoninen übergehen, um mit Hilfe der gewonnenen Erfahrung ihr Verhalten gegenüber demjenigen des Alkalialbuminats und des Hühnereiweiss Syntonins festzustellen.

C. Das Verhalten des Muskelsyntonins zu Säure allein und zu Säure bei Anwesenheit von neutralem Natriumphosphat.

Versuch I. Ueber die Darstellung siehe oben. Das Syntonin wurde in Soda (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) gelöst; Conc. = 0,53 %. Ein Theil

1) L. c. p. 357.

der Lösung wurde auf dem Wasserbade 1 Stunde erhitzt, wobei die Opalescens fast vollkommen verschwand.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
0,9	keine Fällung		
1,0	hyaline Fällung		stark alk.
3,0	flockige Fällung	ein wenig vermehrte Opal.	recht stark alk.
4,2	flockige Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung	alk., nicht amphoter
4,3	flockige Fällung	geringe hyaline Fällung	schw. alk., gar nicht amph.
4,5	flockige Fällung	zum Theil flockige Fällung	schw. alk., gar nicht amph.
5,8	stark opalescente Lösung; beim Kochen nicht verändert	der Niederschlag wurde allmählig mit Opalescenz gelöst; nach dem Kochen klar	
6,0	do.	do.	

Durch das Erhitzen war also dieses Syntonin durchgreifend verändert worden. Vor dem Erwärmen schied es sich nämlich bei stark alkalischer Reaction aus, nach dem Erwärmen dagegen erst nach Zusatz von 3,3 ccm HCl (0,1 %) mehr und bei schwach alkalischer Reaction.

2) Oxal- und Essigsäure fällten vor dem Erwärmen das Syntonin ebenso leicht wie die Salzsäure. Nach dem Erwärmen war von der Oxalsäure dieselbe, von der Essigsäure eine nur wenig grössere Menge als von der Salzsäure nöthig um Fällung zu geben.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %).

Vor dem Erwärmen entstand ein Niederschlag schon bei Zusatz von dem Phosphate; von 17,0 ccm der HCl wurde er leicht gelöst und beim Kochen klärte sich die Lösung etwas. Nach dem Erwärmen wurde die Lösung erst nach Zusatz von 13,6 ccm HCl (0,1 %) bei allein saurer Reaction gefällt. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und sauren Phosphate war dann nach Moleculen gerechnet wie 1 : 11. Von 16 ccm HCl (0,1 %) wurde die Fällung gelöst; beim Kochen wurde die Lösung etwas klarer.

4) 10 ccm der Syntoninlösung + 15 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) gaben vor dem Erwärmen Fällung bei Zusatz von der Phosphatlösung. Nach dem Erwärmen (mit 10 ccm Wasser statt 15 ccm verdünnt) wurde Fällung erst nach Zusatz von 8,9 ccm HCl (0,1 %) bei amphoterer (stark saurer und schwach alkalischer) Reaction erhalten; das Verhältniss zwischen dem neutralen und sauren Phosphate war wie 1 : 11,5.

5) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser gaben vor dem Erhitzen keine Fällung bei Zusatz von 2,0 ccm der Phosphatlösung. Von 0,5 ccm HCl

(0,1 %) wurde diese Mischung gefällt, also früher als bei Abwesenheit des Phosphates, aus welchem Grunde man auch hier sagen kann, dass es vom Phosphate gefällt wurde.

Dieses Syntonin wurde also von neutralem Phosphat gefällt, wahrscheinlich weil das Phosphat, indem es einen Theil des Alkalis band, in Triphosphat verwandelt wurde. Zur Fällung durch Kochsalz waren 1 — 2 Vol. NaCl-saturation nöthig, und man kann also nicht mit Fug annehmen, dass das Phosphat nur als ein Neutral-salz gewirkt hätte. Durch Erwärmen mit Alkali wurde das Syntonin in hohem Grade verändert.

Versuch II. Muskelsyntonin wurde erst in Sodalösung von solcher Stärke gelöst, dass sie einer Salzsäure von 0,1 % aequivalent war; Conc. = 0,23 %. Von der stark opalescenten Lösung wurde ein Theil $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Opalescenz verschwand.

Vor dem Erhitzen wurde die Lösung durch Zusatz von HCl (0,1 %) bei stark alkalischer Reaction gefällt. Bei Gegenwart von neutralem Phosphat wurde sie von HCl leichter gefällt als ohne dasselbe, und sie wurde also von dem Phosphate gefällt. Nach dem Erwärmen verlangten 10 ccm der Lösung 5,4 ccm HCl (0,1 %) mehr als vorher, um einen Niederschlag zu geben, und sie wurden bei alkalischer Reaction gefällt. Nach Zusatz von 10 ccm der Phosphatlösung verlangten 10 ccm zur Fällung nach dem Erwärmen 15,0 ccm HCl (0,1 %) mehr als vor demselben; das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war dann wie 1 : 16.

Versuch III. Muskelsyntonin wurde in HCl (0,1 %) gelöst (Conc. = 0,41 %) und die stark opalescente Lösung 1 St. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Syntonin wurde gefällt und in Soda (aeqv. einer Salzsäure von 0,075 %) gelöst. Die Lösung war stark opalescent.

Von HCl (0,1 %) wurde dieses Syntonin bei stark alkalischer Reaction, von HCl bei Gegenwart von neutralem Phosphat bei stark saurer und stark alkalischer Reaction und bei einem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren wie 1 : 1,1 gefällt.

Dieses Syntonin wurde also nicht vom Phosphat gefällt, sondern verhielt sich wie das Hühnereiweiss-syntonin.

Aus den angeführten Experimenten geht es hervor, dass das Muskelsyntonin, nach den Vorschriften der Lehrbücher dargestellt, mit dem in angegebener Weise aus Hühnereiweiss erhaltenen Syntonin nicht identisch ist. Wie dieses wird das Muskelsyntonin von Säuren bei alkalischer Reaction niedergeschlagen und beim Erwärmen seiner Lösung in Soda wird es ebenfalls verändert. Es ist aber schwerlöslicher, so dass es bei stärker alkalischer Reaction herausfällt und selbst von neutralem Natriumphosphat

ausgeschieden wird. Da es aber durch das, zur Darstellung von Hühnereiweiss-syntonin übliche Verfahren zur Uebereinstimmung mit diesem Stoffe verändert wird, ist es wohl auch am richtigsten, das Muskelsyntonin als eine Vorstufe dieses Syntonins aufzufassen.

D. Das Verhalten des Parapeptons zu Säure allein und zu Säure bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat.

Versuch I. Parapepton, wie oben angegeben bereitet, wurde in Sodalösung, äquivalent einer HCl von 0,05 % gelöst und ein Theil der fast klaren Lösung 1 St. auf dem Wasserbade erwärmt; Conc. = 0,3 %.

1) 10 ccm der Parapeptonlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
4,3	starke. Opalescenz, keine Fällung		
4,4	kleine hyaline Fällung		alk., nicht amph.
4,7	flockige Fällung	Opalescenz, keine Fällung	
4,8	flockige Fällung	kleine hyaline Fällung	schw. sauer, nicht amph.
5,9	nach einer Weile opales- cente Lösung; nach dem Kochen klar		
30,0		der Niederschlag wurde nicht gelöst	

Durch die Erwärmung wurde das Parapepton zwar etwas, aber doch nicht in demselben Grade wie das Hühnereiweiss-syntonin verändert. Vor dem Erwärmen schied sich das Parapepton bei weniger stark alkalischer Reaction als dieses Syntonin aus. Bemerkenswerth ist, dass es nach dem Erhitzen in überschüssiger HCl weit schwerlöslicher als vorher war.

2) 10 ccm der Parapeptonlösung + 10 ccm Wasser + HCl (0,1 %) gaben für die Fällbarkeit des Parapeptons wie für seine Löslichkeit in einem Ueberschusse des Fällungsmittels dieselben Zahlen wie die vorigen.

3) 10 ccm der Parapeptonlösung, mit 10 ccm Wasser verdünnt, wurden vor dem Erhitzen von 4,9 ccm Essigsäure (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) bei amphoterer (schw. alk. und schw. saurer) Reaction gefällt, wozu also mehr von der Essigsäure als von der Salzsäure nöthig war. Der Niederschlag wurde nicht durch Zusatz von 64,0 ccm der Essigsäure gelöst und nicht einmal durch Zusatz von 20 ccm Essigsäure (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %). Nach dem Erwärmen wurden 10 ccm der Parapeptonlösung erst nach

Zusatz von 6,5 ccm der Essigsäure bei stark saurer Reaction gefällt, wozu also sogar ein recht grosser Ueberschuss von freier Essigsäure nöthig war. Durch Zusatz von 25,0 ccm Essigsäure (aequivalent einer Salzsäure von 1,0 %) wurde der Niederschlag nicht gelöst.

4) 10 ccm der Parapeptonlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
14,0	recht starke Opalescenz	recht starke Opalescenz	st. sauer, gar nicht amphot.
14,2	starke Opalescenz, keine Fällung	starke Opalescenz, keine Fällung	
14,3	kleine hyaline Fällung	kleine hyaline Fällung	
14,4	hyaline Fällung	reichliche hyaline Fällung	
18,0	wurde nicht gelöst; beim Kochen löste sich die Fällung klar auf	Mit 10 ccm HCl (1,0 %) wurde die Fällung nicht gelöst, nicht einmal beim Zusatze von etwas HCl von 25,0 %	

In dieser Probe war die Fällbarkeit des Parapeptons vor und nach dem Erwärmen bei Anwesenheit von Na^2HPO^4 dieselbe; da aber ein Unterschied zwischen der erwärmten und der nicht erwärmten Lösung gegen Säure allein sichtbar ist, kann das Verhältniss des neutralen Phosphats zum sauren bei der Entstehung des Niederschlages vor und nach dem Erwärmen nicht dasselbe sein. Dem ist auch so, denn dieses Verhältniss war vor dem Erwärmen wie 1 : 99 und nach dem Erwärmen wie 1 : 24. In beiden Fällen war es also ein ganz anderes als für das Hühnereiweiss-syntonin. Schon vor der Entstehung einer Fällung war alle alkalische Reaction verschwunden.

5) 10 ccm der Parapeptonlösung, mit 5 ccm der Phosphatlösung versetzt, wurden vor dem Erwärmen von 9,6 ccm HCl (0,1 %) gefällt, also erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden war. Nach dem Erwärmen wurden sie von 9,7 ccm HCl (0,1 %) bei einem Verhältnisse zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie 1 : 49 gefällt. Diese Zahlen stimmen mit denen in 4) ziemlich gut überein.

Versuch II. Parapepton wurde in Soda (aeqv. einer Salzsäure von 0,025 %) zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst, und ein Theil dieser Lösung 1 St. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Aussehen nicht verändert wurde; Conc. = 0,61 %.

Von Salzsäure wurde das Syntonin vor und nach dem Erwärmen ungefähr gleich leicht bei alkalischer Reaction gefällt; vor dem Erwärmen war

daneben eine sehr schwache saure Reaction sichtbar. Von Essigsäure wurde es ebenso leicht wie von Salzsäure gefällt. Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat wurde es sowohl vor als nach dem Erwärmen bei einem Verhältnisse zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie 1:6 gefällt.

Dieses Parapepton verhielt sich also zu Säuren und zu neutralem Phosphat dem Hühnereiweiss Syntonin nicht unähnlich. Durch das Erwärmen der Lösung in Soda wurde es doch nicht verändert, aber der Gehalt an Soda war auch ein allzu kleiner um eine bemerkenswerthe Veränderung herbeiführen zu können.

Die zu den beiden Versuchsreihen verwendeten Parapeptonpräparate, wenn man dem von mir dargestellten Stoffe diesen Namen geben darf, trotzdem dass seine Verdaulichkeit von mir nicht weiter geprüft worden ist, waren nicht identisch. Während das in Versuch I angewandte durch sein Verhalten gegen Salzsäure, Essigsäure und Natriumphosphat sowie auch dadurch, dass es durch Erwärmen seiner Lösung in Soda nicht wesentlich verändert wurde, sich von dem Hühnereiweiss Syntonin scharf unterschied, war das in Versuch II benutzte Parapeptonpräparat diesem Syntonin unzweifelhaft mehr ähnlich, wenn es auch etwas leichter löslich war.

E. Das Verhalten des Fibrinsyntonins zu Säure allein und zu Säure bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat.

Versuch I. Syntonin wurde aus Fibrin, welches durch Waschen mit Wasser von Blutfarbstoff befreit worden und dann mit NaCl gewaschen worden war, durch Lösen desselben in concentrirter Salzsäure bei Zimmerwärme bereitet und in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst. Die Lösung war trübe, welche Trübung durch Filtriren nicht zu beseitigen war. Ein Theil der Lösung wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Aussehen nicht verändert wurde. Der Zeitpunkt, wo das Syntonin sich auszuschcheiden begann, liess sich schwieriger als bei den vorigen Syntoninen genau feststellen. Conc. = 0,8 %.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %). (Siehe Tabelle pag. 520 oben.)

Das Syntonin wurde durch das Erwärmen nicht leichtlöslicher. Sowohl vor als nach dem Erwärmen wurde es, weit ehe die alkalische Reaction verschwunden war, gefällt. Nach dem Erwärmen schien es in einem Ueberschusse von HCl etwas schwerlöslicher als vorher zu sein.

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
3,3	keine Fällung	keine Fällung	alk., nicht amphoter alk., nicht amphoter
3,4	keine Fällung	hyaline Fällung	
3,5	kleine hyaline Fällung	reichliche hyaline Fällung	
4,0	flockige Fällung	flockige Fällung	
7,0	der Niederschlag wurde gelöst	der Niederschlag wurde nicht gelöst	

2) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + Essigsäure (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %).

Zugesetzte Essigsäure in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.
3,6	keine Fällung hyaline Fällung der Niederschlag wurde nicht gelöst	keine Fällung
3,7		keine hyaline Fällung
3,8		
3,9		
25,0		
30,0		flockige Fällung

Sowohl vor als nach dem Erwärmen musste ich mehr Essigsäure als Salzsäure zusetzen um das Syntonin zu fällen. Auch von der Essigsäure wurde es nach dem Erhitzen etwas leichter gefällt als vor demselben. In einem Ueberschusse von Essigsäure löste sich auch dieses Syntonin schwerer als in überschüssiger Salzsäure.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
12,5	keine Fällung hyaline Fällung feinflockige Fällung flockige Fällung	keine Fällung	amphot. (stark sauer alk.)
12,6		hyaline Fällung	
12,8		feinflockige Fällung	amph. (st. sauer, schwach alk.) stark sauer nicht amph.
12,9			
13,1			
13,5		flockige Fällung	

Auch bei Gegenwart von Phosphat wurde das Syntonin nach dem Erwärmen etwas leichter gefällt als vor demselben. Sowohl vor als nach dem Erwärmen wurde das Syntonin vor dem Verschwinden der alkalischen Reaction niedergeschlagen. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate beim Erscheinen einer hyalinen Fällung war, nach Moleculen gerechnet, vor dem Erhitzen wie 1:16, nach demselben wie 1:13.

Versuch II. Syntonin, aus nur mit Wasser ausgewaschenem Fibrin, durch Lösen in concentrirter Salzsäure bei 45° C. bereitet, wurde in Soda (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) gelöst; Conc. = 1,1 %. Von der klaren, stark gefärbten Lösung wurde ein Theil auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1% in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
2,1	schwache Opalescenz	keine Fällung	alk., nicht amphoter
2,2		kleine hyaline Fällung	
2,6	Opalescenz, keine Fällung	zum Theil flockige Fällung	
2,7	hyaline Fällung	flockige Fällung	neutral
4,3	flockige Fällung		
6,5	der Niederschlag wurde leicht mit Opalescenz gelöst		
10,0		der Niederschlag wurde nach einer Weile gelöst	

Nach dem Erwärmen war etwas weniger Salzsäure als vor demselben nöthig um das Syntonin zu fällen, und es war also dieses etwas schwerlöslicher geworden. Sowohl vor als nach dem Erhitzen wurde das Syntonin bei alkalischer Reaction niedergeschlagen.

2) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser wurden vor dem Erwärmen von 3,3 ccm Essigsäure (aequivalent einer Salzsäure von 0,1 %) gefällt und von 30,0 ccm nicht wieder aufgelöst.

Die Essigsäure fällte also das Syntonin weniger leicht als die Salzsäure, und löste es noch schwieriger wieder auf.

3) 10 ccm der nicht erwärmten Lösung wurden von 2,8 ccm Oxalsäure (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) gefällt, also beinahe ebenso leicht wie von der Salzsäure. Von 30 ccm der Oxalsäure wurde die Fällung nicht gelöst.

4) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na²HPO⁴ (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %).

Zugesetzte HCl von 0,1 % in cem.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.	Reaction.
10,6		keine Fällung	
10,7		kleine hyaline Fällung	
12,5	starke Opalescenz, keine Fällung		
12,6	hyaline Fällung	flockige Fällung	amph. (st. sauer, schwach alk.)
17,5	nach einer Weile opa- lescente Lösung; beim Kochen klarer		
19,0		noch nach 1½ Std. stand eine Fällg. zurück; beim Kochen klare Lösung	
20,0		die Fällung wurde leicht gelöst	

Sowohl vor als nach dem Erwärmen wurde das Syntonin vor dem Verschwinden der alkalischen Reaction gefällt. Nach dem Erwärmen wurde es leichter gefällt und in überschüssiger Säure schwerer als vorher gelöst. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren bei der Entstehung einer hyalinen Fällung war vor dem Erwärmen wie 1:99, nach dem Erwärmen wie 1:6.

5) 10 cem der Syntoninlösung + 10 cem Wasser + 5 cem der Phosphatlösung wurden vor dem Erwärmen erst nachdem alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden war von HCl (0,1 %) gefällt.

Aus diesen beiden Versuchsreihen ist es ersichtlich, dass das Fibrinsyntonin mit dem Alkalialbuminat nicht identisch ist. Wie das Hühnereiweiss-syntonin unterscheidet es sich von diesem dadurch, dass es sowohl bei Ab- wie bei Anwesenheit von neutralem Natriumphosphat vor dem Verschwinden der alkalischen Reaction gefällt wird. Diese beiden Syntonine sind unter einander dadurch verschieden, dass das Fibrinsyntonin bei schwächerer alkalischer Reaction als das Hühnereiweiss-syntonin gefällt wird, dass es schwerer von der Essigsäure als von der Salzsäure gefällt wird, dass es bei Gegenwart von neutralem Phosphat erst dann niedergeschlagen wird, wenn ein grösserer Theil des letztern als beim Hühnereiweiss-syntonin in saures umgesetzt worden ist, und schliesslich dadurch, dass das Fibrinsyntonin nicht, wie das Hühnereiweiss-syntonin, durch Erwärmen seiner Lösung in verdünnter Soda leichter löslich (resp. schwerer zu fällen) wird, sondern vielmehr einer entgegengesetzten Veränderung unterliegt.

*Das Verhalten der Alkalialbuminat- und Syntoninlösungen
in Soda zu saurem Natriumphosphat.*

Nach Kühne¹⁾ wird das Alkalialbuminat von saurem phosphorsaurem Natron nicht gefällt. Nach Soxhlet²⁾ soll es dagegen gefällt werden. Soxhlet hat durch eine Reihe von Versuchen das Verhältniss zwischen neutralem und saurem Phosphat in einer Phosphatmischung, welche eine Alkalialbuminatlösung fällt, festzustellen versucht. Er fand, dass das Alkalialbuminat nicht gefällt wurde, so lange in der Flüssigkeit auf je 1 Mol. neutrales Phosphat nicht mehr als 32 Mol. saures vorhanden waren. Gegen Soxhlet bemerkt Soyka³⁾, dass jener nicht angegeben hat, ob der Ueberschuss an Alkali in den verwendeten Alkalialbuminatlösungen abgestumpft worden war, und dass die Concentration der von ihm verwendeten Säure- und Phosphatlösungen eine allzu grosse war. Weiter kann man gegen das von Soxhlet erhaltene Resultat auch einwenden, dass er nicht mit abgemessenen Mengen der Alkalialbuminatlösung und der Phosphatmischungen gearbeitet hat. Um das Alkalialbuminat aus seiner Lösung in Alkali zu fällen, muss, wie er auch selbst sagt, das saure Phosphat dem Alkalialbuminate einen Theil seines Alkalis entziehen und selbst in neutrales Phosphat verwandelt werden. Die Mengen der verwendeten Alkalialbuminatlösung und Phosphatmischung können dabei nicht gleichgültig sein. Durch Zusatz von einer grösseren Menge einer Phosphatmischung, welche ärmer an saurem Phosphat ist, könnte man nämlich wahrscheinlich dasselbe Ziel erreichen, wie durch Zusatz von einer kleineren Menge einer an saurem Phosphat etwas reicheren Mischung. Aus diesen Gründen kann das von Soxhlet gewonnene Resultat nicht als ein exactes betrachtet werden.

Soyka⁴⁾ hat auf eine andere Weise für das Alkalialbuminat und das Hühnereiweiss-syntonin das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren bei der Entstehung einer Fällung bestimmt. Seine Versuchsanordnung war die folgende. Es wurde zuerst die

1) Kühne: Protoplasma p. 14.

2) Soxhlet: Journal f. pract. Chemie; N. F.; Bd. VI. p. 8.

3) Soyka: L. c. p. 349.

4) Soyka: L. c. p. 355 u. 360.

Menge Salzsäure, welche ohne Trübung herbeizuführen einer abgemessenen Menge der Alkalialbuminatlösung zugesetzt werden konnte, bestimmt; darauf wurde dieselbe Menge der Alkalialbuminat- (resp. Syntonin-) lösung mit 0,2 — 0,5 — 1,0 cem Na^2HPO^4 (aequivalent einer Salzsäure von 0,1 %) und der gefundenen Menge Salzsäure versetzt und dann durch Zusatz einer Lösung von saurem Kaliumphosphat die Menge des Phosphates bestimmt, welche ebenfalls ohne Trübung zu erzeugen zugesetzt werden konnte. Um den Zusatz grösserer Quantitäten der Phosphatlösung zu vermeiden, wurde diese so concentrirt bereitet, dass sie einer Salzsäure von 1,0 % aequivalent war. Nach Soyka wird sowohl das Alkalialbuminat wie auch das Hühnereiweiss-syntonin gefällt, sobald auf je 1 Mol. des neutralen Phosphates mehr als 9 Mol. des sauren in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Nach meinen eigenen Beobachtungen werden das Alkalialbuminat und das Syntonin, in möglichst wenig Alkali gelöst, von saurem Phosphat, wenn es in hinreichender Menge zugesetzt wird, gefällt. Ist die Lösung des Phosphates zu verdünnt, so entsteht kein Niederschlag. So wurde beispielsweise eine Alkalialbuminatlösung, welche mit HCl fast zum Punkte beginnender Fällung versetzt worden war, von dem 10fachen Volumen NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) im Laufe von einigen Tagen nicht gefällt.

Beim Ausfällen des Alkalialbuminates oder Syntonins mit saurem Phosphat ist das Aussehen der Flüssigkeit in den verschiedenen Stadien demjenigen beim Fällen mit einer Säure ähnlich, mit dem Unterschiede doch, dass der ganze Verlauf ein langsamer ist, so dass die Opalescenz lange besteht und die Fällung lange hyalin bleibt. Weiter ist zu bemerken, dass eine klare Mischung von Alkalialbuminat und saurem Phosphat allmählig ohne weiteren Phosphatzusatz verändert werden kann.

In der Absicht, das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate bei beginnender Ausscheidung des Alkalialbuminates und Syntonins zu bestimmen, habe ich Versuche, welche mit denen von Soyka übereinstimmen, angestellt. Doch bin ich dabei von der Entstehung einer hyalinen Fällung ausgegangen und ich habe auch den Einfluss geprüft, welchen einerseits das Verdünnen der Alkalialbuminat- (resp. Syntonin-) lösung mit Wasser und andererseits das Erwärmen der alkalischen Syntoninlösung

ausüben konnte. In Uebereinstimmung mit Soyka habe ich mich einer Salzsäure von 0,1 % und einer damit äquivalenten Lösung des neutralen Natriumphosphates, also Lösungen von derselben Stärke wie der in der vorigen Abtheilung dieser Abhandlung besprochenen, bedient. Die benutzte Lösung von saurem Phosphat war einer Salzsäure von 1,0 % äquivalent und ein Volum dieser Lösung gab also mit dem gleichen Volumen NaHO-Lösung (äqv. einer Salzsäure von 1,0 %) neutrales Phosphat. Der Gehalt an P_2O_5 war also = 1,947 %. Die Darstellung von dieser Lösung geschah in der Weise, dass ich die P_2O_5 in den Lösungen von neutralem Natriumphosphat und Phosphorsäure durch Titration mit Uran bestimmte, diese Lösungen, bis sie 1,947 % P_2O_5 enthielten, verdünnte und gleiche Volumina derselben vermischte. Die Lösung des sauren Phosphats gab im Laufe von mehreren Tagen mit $BaCl_2$ keine Fällung. Die von Soyka benutzte Darstellungsmethode, welche darin bestand, eine Kalihydratlösung mit Phosphorsäure so weit anzusäuern, dass das Product in der Kälte durch $BaCl_2$ nicht gefällt wurde und dann das Salz umzukrystallisiren bis es chloridfrei geworden war, hielt ich nicht für befriedigend, weil das Präparat leicht von ein wenig freier Phosphorsäure verunreinigt werden kann, eine Verunreinigung, welche durch die von Soyka geübte Prüfungsmethode, den beim Glühen entstehenden Gewichtsverlust zu bestimmen, nicht genau zu controliren ist.

Die Experimente wurden in folgender Weise ausgeführt. Zuerst wurde die Menge Salzsäure (0,1 %) festgestellt, welche zur Erzeugung von einer hyalinen Fällung in 10 ccm der Alkalialbuminat- (resp. Syntonin-)Lösung nöthig war; dann wurden andere 10 ccm der Lösung mit 5 — 10 ccm Na^2HPO_4 (äqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und der früher gefundenen Menge HCl (0,1 %) versetzt, wobei auch, um die Einwirkung einer ungleichen Concentration prüfen zu können, einige Proben mit Wasser versetzt wurden. Darauf wurde das saure Phosphat (äqv. einer Salzsäure von 1,0 %) bis zur Entstehung einer bleibenden hyalinen Fällung hinzugesetzt und darauf die Relation zwischen dem sauren und dem neutralen Phosphate berechnet.

Um den Vergleich zu erleichtern werden auch hier die mit denselben Lösungen angestellten Experimente mit Salzsäure und neutralem Natriumphosphat neben einander dargelegt.

A. Das Verhalten des Alkalialbuminats zu saurem Natriumphosphat.

Versuch I. Alkalialbuminat ($\frac{1}{2}$ grm KHO) wurde in wenig Soda gelöst. Die Lösung reagirte amphoter (schwach sauer und schwach alkalisch); Conc. = 1,06 %.

1) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 20 ccm Wasser + HCl (0,1 %) 1,9 ccm keine Fällung; 2,0 ccm feinflockige Fällung.

2) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + HCl (0,1 %) 1,9 ccm kleine hyaline Fällung.

3) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %) 11,9 ccm kleine hyaline Fällung; 12,0 ccm feinflockige Fällung.

4) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 30 ccm Wasser + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %) 12,0 ccm keine Fällung; 12,1 ccm feinflockige Fällung.

5) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 20 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + HCl (0,1 %) 6,9 ccm keine Fällung; 7,0 ccm hyaline Fällung.

In diesen Proben, wo ich das Alkalialbuminat durch Zusatz von Salzsäure fällte, entstand eine Fällung erst nachdem alles neutrale Phosphat verbraucht worden war. Bei den verschiedenen Concentrationen wurde es fast mit derselben Leichtigkeit gefällt.

6) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 11,9 ccm HCl (0,1 %) sehr starke Opalescenz, nicht wahrnehmbare Fällung. Die Flüssigkeit war nach 24 Stunden nicht verändert; nach dem Verlaufe von 3 Tagen fand sich auf dem Boden eine sehr kleine Fällung; von der milchähnlichen Flüssigkeit war der obere Theil nicht ganz so undurchsichtig wie der untere.

7) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 11,7 ccm HCl (0,1 %) starke Opalescenz, keine Fällung; nach dem Verlaufe von 3 Tagen war die Flüssigkeit nicht verändert.

In diesen Proben, 6) und 7), wo ich durch Zusatz von Salzsäure fast alles neutrale Phosphat in saures übergeführt hatte, wurden die Lösungen beim Stehen nicht merklich verändert.

8) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 2,0 ccm HCl (0,1 %) + 5 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) klar; nach dem Verlaufe von 2 Tagen nicht verändert.

9) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 1,0 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 2,0 ccm HCl (0,1 %) + 1,0 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) klar, reagirte stark sauer und gar nicht amphoter; nach dem Verlaufe von 2 Tagen nicht verändert.

10) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 2,0 ccm HCl (0,1 %) + 32 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) sehr schwache Opalescenz; nach einigen Minuten wurde die Opalescenz vermehrt; nach $\frac{1}{4}$ Stunde starke Opalescenz; nach $\frac{1}{2}$ Stunde starke Opalescenz; nach 1 Stunde kleine hyaline Fällung; nach 12 Stunden hatte eine reichliche flockige Fällung sich abgesetzt.

Die Proben 8) und 9), welche auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 10 Mol. NaH^2PO^4 , also mehr als die von Soyka zur Erzeugung von einer sogleich entstehenden Trübung zugesetzte Menge enthielten, waren klar und wurden beim Aufbewahren nicht verändert. Dabei ist zu bemerken, dass diese Proben mit so viel Säure versetzt waren, dass bei Abwesenheit des Phosphates eine Fällung (nicht nur Opalescenz) entstand, und hierdurch fällt der Unterschied zwischen den von Soyka und mir erhaltenen Resultaten noch grösser aus. Wie oben gesagt wurden die Proben 6) und 7), in welchen ich durch Zusatz von Salzsäure fast alles neutrale Phosphat in saures übergeführt hatte und welche stark opalescent waren, im Laufe von 3 Tagen nicht deutlich verändert. Die Probe 10) dagegen, in welcher ich saures Phosphat hinzutitrierte, und welche auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 32 Mol. NaH^2PO^4 , also relativ weniger (aber doch eine absolut grössere Menge) saures Phosphat als die Proben 6) und 7) enthielt, wurde erst kaum merkbar verändert, gab aber später eine Fällung. Wegen dieser Eigenschaft des sauren Phosphates das Alkalialbuminat nach und nach zu fällen, ist es nicht möglich auf diese Weise das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate bei beginnender Ausscheidung des Alkalialbuminates mit genügender Schärfe festzustellen, weil die Dauer des Experimentes das Resultat beeinflusst.

11) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 5 ccm Wasser + 2,0 ccm HCl (0,1 %) gaben mit 18 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) beginnende Opalescenz; mit 20,1 ccm starke Opalescenz und mit 20,3 ccm hyaline Fällung; mit 20,5 ccm feinflockige Fällung. Beim ersten Erscheinen der Fällung war also das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie 1:40,6.

12) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 2,0 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 2,0 ccm HCl (0,1 %) gaben mit 7,4 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) starke Opalescenz aber keine Fällung; mit 7,5 ccm feinflockige Fällung. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war wie 1:37,5.

Die in 11) und 12) erhaltenen Zahlen sind weit verschieden von denjenigen, welche Soyka erhalten hatte, während sie mit

den von Soxhlet gefundenen besser übereinstimmen. Auch unter einander stimmen sie nicht überein, aber ich halte es, wie gesagt, nicht für möglich, in dieser Weise ein constantes Verhältniss zwischen den zwei Phosphaten festzustellen.

B. Das Verhalten des Hühnereiweiss-syntonins zu saurem Natriumphosphat.

Versuch I. Hühnereiweiss-syntonin (200 ccm HCl 0,1 %, 6 Stunden) wurde in so viel Soda gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,05 % aequivalent war; Conc. = 0,54 %. Von der opalescenten Lösung wurde ein Theil 2 Stunden in angegebener Weise auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er klar wurde.

1) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser gaben hyaline Fällung bei Zusatz, vor dem Erwärmen von 3,4 ccm HCl (0,1 %) und nach demselben von 4,5 ccm der Salzsäure.

2) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) wurden vor dem Erwärmen von 11,7 ccm, nach dem Erwärmen von 14,3 ccm HCl (0,1 %) gefällt. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war also vor dem Erwärmen wie 1 : 5, nach demselben wie 1 : 49.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 3,4 ccm HCl (0,1 %) + NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %).

Zugesetzte NaH^2PO^4 - lösung in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.
3,0	keine Fällung hyaline Fällung	keine Fällung hyaline Fällung hyaline Fällung
3,1		
14,4		
14,5		
15,0		

Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren bei Entstehung der Fällung war vor dem Erhitzen wie 1 : 3,1. Da die erhitzte Syntoninlösung mit der zur Fällung bei Abwesenheit von dem Phosphate nöthigen Menge Salzsäure nicht versetzt worden war, kann für sie das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate in dieser Probe nicht angegeben werden.

4) 10 ccm der Syntoninlösung + 5 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 3,5 ccm HCl (0,1 %) + NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %).

Zugesetzte NaH^2PO^+ - lösung in ccm.	Die nicht erwärmte Lösung.	Die erwärmte Lösung.
1,7	keine Fällung	
1,8	kleine hyaline Fällung	
1,9	reichliche hyaline Fällung	
7,7		keine Fällung
7,8		hyaline Fällung
10,0		z. Theil flockige Fällung

Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren bei der Entstehung einer Fällung war vor dem Erhitzen wie 1:3,6.

Eine übereinstimmende Zahl für das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate gaben die Versuche 3) und 4) nicht. Im Gegentheil zeigten sie, dass die Lösung in 4), welche den kleinsten procentischen Gehalt an neutralem Phosphat hatte, mit der verhältnissmässig grösseren Menge sauren Phosphats versetzt werden musste, so dass das Verhältniss in dieser Probe wie 1:3,6, in der Probe 3) dagegen wie 1:3,1 war. Jene Lösung 4) war überdies mit 0,1 ccm HCl mehr versetzt, welches die Differenz noch grösser macht. Der Unterschied in Bezug auf die Fällbarkeit des nicht veränderten Syntonins einerseits und des Alkalialbuminats wie des veränderten Syntonins andererseits ist durch den sehr ungleichen Verbrauch an saurem Phosphat angegeben.

5) 10 ccm der erwärmten Syntoninlösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 4,5 ccm HCl (0,1 %) gaben mit 12,8 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) keine Fällung; mit 12,9 ccm eine kleine hyaline Fällung. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war also wie 1:12,9.

Diese Probe war mit der, zur Fällung bei Abwesenheit von dem Phosphate nöthigen Menge Säure versetzt, aber nichtsdestoweniger wurde das erhitzte Syntonin viel schwieriger als das nicht erhitzte gefällt. Bei Anwendung von dieser Untersuchungsmethode zeigt sich das veränderte Syntonin, wie sehr es auch sonst dem typischen Alkalialbuminate ähnlich ist, doch von diesem durch eine grössere Leichtfällbarkeit verschieden.

Versuch II. Hühnereiweiss Syntonin (200 ccm HCl, 0,1 %, 6 Stunden) wurde in NaHO (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) gelöst; Conc. = 1,5 %. Diese Lösung wurde durch saures Phosphat bei einem Verhältnisse zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie 1:1,4 — 1:1,5 gefällt.

Versuch III. Hühnereiweiss Syntonin wurde aus der siedend heissen salzsauren Lösung durch Alkalizusatz coagulirt. Der Niederschlag löste sich

in der Kälte nur wenig in HCl (0,1 %) oder einer damit äquivalenten Soda-lösung. Der Niederschlag wurde durch Kochen in HCl (0,1 %) gelöst, aus welcher Lösung er gefällt und in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst wurde; Conc. = 0,66 %. Von dieser Lösung, welche schon früher unter Versuch VII bei der Darlegung von dem Verhalten des Syntonins zu Säuren und neutralem Phosphat besprochen worden ist, wurde ein Theil 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und zu Experimenten verwendet, welche mit den unter Versuch I angeführten analog waren.

1) Bei Gegenwart von 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) (Versuch I, 3 entsprechend) wurde das Syntonin vor dem Erhitzen von 3,2 ccm, nach dem Erhitzen von 13,8 ccm der Lösung von saurem Phosphat gefällt.

2) Nach dem Zusatze von 10 ccm Wasser und 5 ccm der Lösung von neutralem Phosphat (Versuch I, 4 entsprechend) wurde es vor dem Erwärmen von 1,9 ccm, nach dem Erwärmen von 7,2 ccm der Lösung von saurem Phosphate gefällt.

3) Nach dem Erwärmen (Versuch I, 5 entsprechend) mit 10 Cc. Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und der zur Fällung der erwärmten Lösung, bei Abwesenheit von dem Phosphate, nöthigen Menge Salzsäure versetzt, gab die Lösung mit 13,4 ccm des sauren Phosphates hyaline Fällung.

Wie in Versuch I. war es nicht möglich übereinstimmende Zahlen für das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate bei der Entstehung der Fällung zu erhalten. Die Veränderung, welcher das Syntonin in Bezug auf Löslichkeit beim Erwärmen seiner Lösung in Soda unterliegt, ist doch augenfällig, und ebenso sieht man auch, dass das veränderte Syntonin leichter als das Alkalialbuminat gefällt wird.

Versuch IV. Hühnereiweiss Syntonin (das bei der Darlegung von dem Verhalten des Hühnereiweiss Syntonins zu Säure und zu neutralem Phosphat unter Versuch VIII schon besprochen) wurde in NaHO (aeqv. einer Salzsäure von 0,05 %) gelöst, wobei es rasch verändert wurde, und aus dieser Lösung in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wurde in der Kälte von HCl (0,5 %) oder von einer mit ihr äquivalenten Sodalösung nur wenig gelöst. Er wurde durch Kochen mit HCl (0,1 %) gelöst, aus dieser Lösung niedergeschlagen und in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst; Conc. = 1,27 %. Ein Theil dieser Lösung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

1) 10 ccm dieser Lösung wurden, bei Anwesenheit von 10 ccm der Lösung von neutralem Phosphat, von dem sauren Phosphate bei einem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren, vor dem Erwärmen wie 1 : 9,2, nach dem Erwärmen wie 1 : 12,6 — 1 : 13,1, gefällt.

2) Bei Gegenwart von 5 ccm der Lösung von neutralem Phosphat + 10 ccm Wasser wurden 10 ccm der Lösung nach dem Erhitzen bei einem Verhältnisse von 1 : 15 gefällt.

Bei dieser Versuchsordnung erwies sich also das veränderte, coagulirte Syntonin durch Erwärmen mit Alkali einer weiteren Veränderung fähig, wenn auch diese nur eine kleine und mit der des unveränderten Syntonins nicht zu vergleichende war. Da aber die erste Einwirkung des Alkalis keine starke gewesen war, kann von einer, durch das Coaguliren und das Behandeln mit Säure hervorgebrachten, Zurückverwandlung des veränderten Syntonins in typisches gar nicht die Rede sein. Auch dieses veränderte Syntonin wurde viel leichter als das Alkalialbuminat gefällt. Auch hier war das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate, bei der Entstehung einer Fällung, bei verschiedenem Gehalte an neutralem Phosphat ein wechselndes.

Mit Rücksicht auf die Experimente Soyka's mit Hühner-eiweiss-syntonin gilt die bereits vorher ausgesprochene Bemerkung, dass er das Syntonin auf dem Wasserbade in Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,1 %, löste und demnach auch nicht mit unverändertem Syntonin gearbeitet hat.

C. Das Verhalten des Fibrinsyntonins zu saurem Phosphat.

Versuch I. Das Syntonin wurde aus Fibrin, welches durch Waschen mit Wasser von Blutfarbstoff und durch Waschen mit NaCl-Lösung möglichst von Paraglobulin befreit worden war, in der Weise dargestellt, dass der Faserstoff bei Zimmerwärme in concentrirter Salzsäure gelöst wurde. Das Syntonin wurde in Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,05 %, gelöst und ein Theil der Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; Conc. = 0,8 %. Die Lösung war dieselbe, welche schon bei Darlegung von dem Verhalten des Fibrinsyntonins zu Säure und neutralem Phosphat, Versuch I, besprochen worden ist.

1) 10 ccm der Lösung wurden vor dem Erwärmen von 3,5, nach dem Erwärmen von 3,4 ccm HCl (0,1 %) gefällt.

2) 10 ccm der Lösung + 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 3,5 ccm HCl (0,1 %) verlangten um gefällt zu werden, vor dem Erwärmen 3,9 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %), nach dem Erwärmen 4,1 ccm. Auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 waren also bei der Entstehung eines Niederschlages vorhanden, vor dem Erwärmen 3,9, nach dem Erwärmen 4,1 Mol. NaH^2PO^4 .

3) 10 ccm der Lösung + 10 ccm Wasser + 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) + 3,5 ccm HCl (0,1 %) wurden von saurem Phosphat gefällt, vor dem Erwärmen bei dem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren wie 1:6,4, nach dem Erwärmen bei dem Verhältnisse 1:5,4.

Auch in dieser Weise geprüft erwies sich dieses Syntonin

nach dem Erwärmen mit Soda nicht als schwieriger fällbar. Es wurde nicht ganz so leicht wie das Hühnereiweiss-syntonin gefällt.

C. Die Eigenschaften der Lösungen des Alkalialbuminates und der Syntonine in neutralem phosphorsaurem Natron.

Wie bereits oben gesagt worden ist, werden die auf das Filtrum gesammelten Niederschläge des Alkalialbuminates von neutralem phosphorsaurem Natron leicht, diejenigen des Hühnereiweiss-syntonins dagegen schwer und die des Fibrinsyntonins wiederum etwas leichter gelöst. Mit NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) versetzt geben die Lösungen Niederschläge, was vielleicht daher rührt, dass das saure Phosphat mit dem neutralen Doppelsalze bildet, oder vielleicht zum Theil daher, dass das saure Phosphat dieselbe Einwirkung wie ein Neutralsalz ausübt. Die Lösungen habe ich auf ihr Verhalten zu Säure und zu saurem Phosphat geprüft.

Die Experimente wurden in der Weise angeordnet, das 10 ccm der Eiweisslösung mit HCl (0,1 %) oder NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) bis zur Entstehung einer bleibenden hyalinen Fällung titrirt wurden. Die Lösungen der Eiweisskörper wurden mit bekannten Mengen des neutralen Phosphates bereitet. Will man bei Titrirungen mit NaH_2PO_4 die Anzahl Molecule des NaH_2PO_4 auf je 1 Mol. Na_2HPO_4 bei der Entstehung der ersten bleibenden Fällung kennen lernen, so kann man selbstverständlich nicht von dem Gehalte der Lösung an neutralem Phosphat ausgehen, wenn man Zahlen erhalten will, welche mit den vorhergefundenen verglichen werden können. Man muss vielmehr dann den in der Lösung vorhandenen Ueberschuss an neutralem Phosphat berücksichtigen, für welchen Ueberschuss der zur Erzeugung eines Niederschlages nöthige Verbrauch an Salzsäure der Massstab ist.

A. Das Verhalten des in neutralem Natriumphosphat gelösten Alkalialbuminates zu Säure und zu saurem Phosphat.

Versuch I. Alkalialbuminat ($\frac{1}{2}$ gr KHO) wurde in so viel Na_2HPO_4 gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,05 % aequivalent war; Conc. = 0,97 %.

1) 10 ccm der Lösung verlangten für das Auftreten einer hyalinen

Fällung 4,8—4,9 ccm HCl (0,1 %), so dass also fast alles neutrale Phosphat bei Entstehung der Fällung in saures übergeführt worden war.

2) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung gaben mit 16,9 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) starke Opalescenz, aber keine Fällung; mit 17,0 ccm hyaline Fällung. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren beim Entstehen der Fällung war wie 1 : 35.

3) 10 ccm der Alkalialbuminatlösung + 20 ccm Wasser gaben mit 22,8 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) starke Opalescenz, aber keine Fällung; mit 22,9 ccm hyaline Fällung. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war also 1 : 44.

4. Die Lösung wurde mit ihrem gleichen Volumen einer gleich starken Lösung von neutralem Phosphat verdünnt, so dass die Lösung denselben Gehalt an neutralem Phosphat aber nur halb so viel Alkalialbuminat enthielt. 10 ccm dieser Lösung gaben mit 20,6 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) starke Opalescenz, aber keine Fällung; 20,7 ccm gaben hyaline Fällung. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war also wie 1 : 42.

Das Versuchsergebniss stimmte also mit dem schon oben bei Prüfung von dem Verhalten der Lösungen in Soda zu saurem Phosphat erhaltenen darin überein, dass einerseits in Bezug auf das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate bei der Entstehung einer hyalinen Fällung etwa dieselben Zahlen wie dort erhalten wurden, und andererseits, dass für dieses Verhältniss keine constante, sondern nur eine mit der Verdünnung variirende Zahl zu erhalten war.

B. Das Verhalten des in neutralem Natriumphosphat gelösten Hühnereiweiss-syntonins zu Säure und zu saurem Phosphat.

Versuch I. Hühnereiweiss-syntonin (200 ccm HCl 0,1 %, 6 St.) wurde in so viel Na_2HPO_4 gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,1 % aequivalent war. Da es sich in der Kälte nicht löste, wurde die Lösung bei gelindem Erwärmen bereitet; Conc. = 0,6 %. Von der stark opalescenten Lösung wurde ein Theil 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Opalescenz vermindert wurde.

1) 10 ccm der Syntoninlösung verlangten um gefällt zu werden, vor dem Erwärmen 7,0 ccm HCl (0,1 %), nach dem Erwärmen 9,0 ccm.

2) 10 ccm der Syntoninlösung wurden vor dem Erwärmen von 1,8 ccm, nach dem Erwärmen erst von 4,8 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) gefällt. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate war vor dem Erhitzen wie 1 : 2,5, nach dem Erwärmen wie 1 : 5,3.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser wurden vor dem Erwärmen von 2,6 ccm, nach dem Erwärmen erst von 5,9 ccm NaH_2PO_4 (aeqv.

einer Salzsäure von 1,0 %) gefällt. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war in jenem Falle wie 1:3,9, in diesem wie 1:6,5.

Durch Erwärmen mit diesem schwachen Alkali wurde das Syntonin also sehr merklich verändert, bei weitem aber nicht so viel als beim Erwärmen der Lösungen in Soda. Betreffend das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate beim Entstehen einer Fällung wurden Zahlen gefunden, welche nicht wesentlich von denjenigen differiren, welche bei Feststellung von dem Verhalten des in Soda gelösten Syntonins zu saurem Phosphat gefunden wurden. Auch hier variiren die gefundenen Zahlen mit dem Procentgehalte an neutralem Phosphat. Das Syntonin erwies sich viel leichter zu fällen als das Alkalialbuminat.

Versuch II. Hühnereiweiss Syntonin (200 ccm HCl 0,1 %, 6 St.) wurde durch Erwärmen zu 40° C. während 2 Stunden (in der Kälte wurde es nicht gelöst) in so viel neutralem Phosphat gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,1 % aequivalent war; Conc. = 0,25 %. Ein Theil der opalisirenden Lösung wurde in angegebener Weise $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie viel klarer wurde.

1) 10 ccm der Syntoninlösung verlangten um gefällt zu werden, vor dem Erwärmen 6,2 ccm HCl (0,1 %), nach dem Erwärmen 8,7 ccm der Salzsäure.

2) 10 ccm der Lösung wurden vor dem Erwärmen von 5,9 ccm, nach dem Erwärmen von 8,8 ccm Essigsäure (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) gefällt. Die Veränderung des Syntonins war also nicht eingreifend genug, um das Syntonin für die Essigsäure schwerer fällbar als für die Salzsäure zu machen.

3) 10 ccm der Syntoninlösung wurden vor dem Erwärmen von 1,3 ccm, nach dem Erwärmen von 4,7 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) gefällt. Das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren war in jenem Falle wie 1:2,1, in diesem wie 1:5,4.

Auch in diesem Versuche wurde das Syntonin durch die Erwärmung deutlich verändert. Das nicht veränderte Syntonin gab für das Verhältniss zwischen neutralem und saurem Phosphat bei der Entstehung einer hyalinen Fällung Zahlen, welche mit den früher gefundenen ziemlich gut übereinstimmen. Auch hier erwies es sich ungemein fällbarer als das Alkalialbuminat.

Soyka¹⁾ sagt, dass er in Versuchen mit Lösungen von Syntonin in neutralem Phosphat dieselben Resultate wie in den Expe-

1) Soyka: L. c. p. 363.

rimenten mit Lösungen von demselben Stoffe in Soda erhalten habe, aber „um unnötige Wiederholung zu vermeiden“ unterlässt er es diese Resultate zu veröffentlichen. Welchen Fehler er bei der Ausführung dieser Versuche begangen hat ist schwer zu sagen, da ich seine Versuchsanordnung nicht kenne, da er aber dasselbe Resultat, wie in den Experimenten mit Lösungen von Syntonin in Soda erhalten hat, ist es wahrscheinlich, dass er auch hier denselben Fehler wie dort begangen habe. Er hat also wahrscheinlich das Syntonin durch Erwärmen mit Alkali verändert, und zwar allem Anscheine nach vor dem Lösen desselben im Phosphate, weil er sonst wohl kaum die Schwerlöslichkeit des Syntonins in Soda hätte übersehen können. Nur unter dieser Annahme wird es möglich zu verstehen, wie er ohne Schwierigkeit das Syntonin derart verändern könnte, dass es die von ihm angeführten Resultate geben konnte.

C. Das Verhalten des in neutralem Phosphat gelösten Fibrinsyntonins zu Säure und zu saurem Phosphat.

Versuch I. Fibrin, von Blutfarbstoff befreit und mit NaCl-Lösung gewaschen, wurde bei Zimmerwärme in concentrirter Salzsäure gelöst. Das gewonnene Syntonin wurde leicht in so viel neutralem Phosphat gelöst, dass die Lösung einer Salzsäure von 0,05 % äquivalent war; Conc. = 0,56 %.

1) Um 10 ccm der Syntoninlösung zu fällen, waren 4,1 ccm HCl (0,1 %) nöthig.

2) 10 ccm der Syntoninlösung wurden von 1,6 ccm NaH_2PO_4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %), also bei dem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren 1 : 4 gefällt.

3) 10 ccm der Syntoninlösung + 20 ccm Wasser wurden erst von 2,5 ccm der Lösung von saurem Phosphat gefällt. Das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate war dann wie 1 : 6.

Diese Zahlen für das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate bei dem Auftreten einer hyalinen Fällung stimmen in der Hauptsache mit denjenigen überein, welche bei dem Feststellen von dem Verhalten der Lösungen in Soda zu saurem Phosphat erhalten wurden. Auch hier erwies sich also das Fibrinsyntonin viel leichter fällbar als das Alkalialbuminat, während es doch etwas schwerer zu fällen als das Hühnereiweiss-syntonin war.

D. Die Eigenschaften der Lösungen des Alkalialbuminates und der Syntonine in Salzsäure.

In Salzsäure werden das Alkalialbuminat und die verschiedenen Syntonine leicht gelöst. Die Lösungen des Alkalialbuminates sind klar. Wie ich oben gezeigt habe wird das Alkalialbuminat durch Digestion mit Säure nicht in Syntonin verwandelt, selbst dann nicht, wenn es vorher coagulirt worden war. Die Lösungen des Hühnereiweiss-syntonins sind mehr weniger opalescent.

Die Lösungen des Alkalialbuminates und des Syntonins werden durch einen Ueberschuss von Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure gefällt. Die zur Fällung nöthige Menge Säure wächst mit steigender Verdünnung, wird aber durch Zusatz von etwas NaCl erniedrigt.

Durch Kochen werden die Lösungen des Alkalialbuminates und des Hühnereiweiss-syntonins nicht gefällt, selbst dann nicht, wenn sie vorher mit der grössten Menge von Alkali, welche sie ohne Fällung zu geben ertragen können, versetzt worden sind. Nur einmal wurde eine mit Alkali versetzte, saure Alkalialbuminat-lösung beim Kochen gefällt; in diesem Falle aber wurde vermuthlich die Fällung durch das gebildete Kochsalz herbeigeführt, denn dieselbe Lösung wurde in der Kälte von einer Spur Kochsalz gefällt.

In zugeschmolzenem Rohre über 100° C. erhitzt können die Lösungen des Alkalialbuminats und des Hühnereiweiss-syntonins, wenigstens wenn der grösste Theil der Säure neutralisirt worden ist, coagulirt werden.

In Bezug auf das Verhalten zu Weingeist führt v. Gorup-Besanez¹⁾ nach Schiff als etwas für das Parapepton kennzeichnendes an, dass seine Lösung nicht durch Weingeist gefällt werden soll. Dieser Unterschied zwischen dem Parapepton und dem Hühnereiweiss-syntonin scheint nicht ein constanter zu sein, wenigstens ist es mir nie gelungen die mit möglichst kleinen Mengen von Salzsäure bereiteten Lösungen von diesem Syntonin und von dem Alkalialbuminate durch 2—3 Volumina Weingeist (90 %) zu fällen. Wurden die Lösungen so weit möglich mit Alkali neutralisirt, erzeugte der Weingeist bisweilen eine Fällung.

1) v. Gorup-Besanez: Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 3. Aufl. p. 500.

Durch Dialyse wurden das Alkalialbuminat und das Hühnereiweiss-syntonin leicht ausgeschieden. Da die Lösungen von Alkalialbuminat in Salzsäure ungemein leichter als die in Soda gefällt werden, so scheint die Salzsäure von dem Alkalialbuminate nicht so fest wie das Alkali gebunden zu sein.

Bezüglich des Verhaltens der sauren Lösungen zu Neutralsalzen stimmen meine Erfahrungen mit den Angaben der meisten Forscher überein. Durch essigsaures Natron werden die Lösungen des Alkalialbuminates und des Hühnereiweiss-syntonins in Salzsäure leicht gefällt. Die mit wenig Salzsäure bereiteten Lösungen werden von gesättigten Lösungen von Kochsalz und schwefelsaurem Natron leicht gefällt, so dass nur $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{40}$ Vol. dieser Salzlösungen nöthig waren, um sogleich Fällung zu erzeugen. Wenn ein Theil der Salzsäure vorher durch Alkali abgestumpft worden war, konnte eine noch kleinere Menge zur Fällung hinreichen.

Ueber das Verhalten der in Rede stehenden Eiweissstoffe zu Metallsalzen habe ich in der Literatur keine Angaben finden können. Soyka¹⁾ sagt freilich, dass die Lösungen von Alkalialbuminat in Säuren gegen Metallsalze sich wie eben solche Hühnereiweiss-syntoninlösungen verhalten sollen, aber wie die letzteren sich verhalten darüber sagt er gar nichts. Oben habe ich angegeben, dass die Niederschläge, welche durch Metallsalze (wie CuSO_4 , ZuSO_4 , Fe^2Cl_6 , Alaun) in Lösungen von Alkalialbuminat in Alkali erzeugt werden, in Salzsäure löslich sind. Dem entsprechend wird auch das in wenig Salzsäure gelöste Alkalialbuminat und Hühnereiweiss-syntonin durch diese Salze nicht gefällt, wenn man nicht soviel davon zusetzt, dass die Salze wie Neutralsalze wirken. Durch HgCl_2 ist es mir nicht gelungen in Lösungen von Alkalialbuminat und Hühnereiweiss-syntonin, welche weniger als 0,1 % HCl enthielten, eine Fällung zu erzeugen, aber nach Zusatz von ein wenig NaCl gab HgCl_2 sogleich eine reichliche Fällung.

Das Verhalten zu Natronlauge allein und zu Natronlauge bei Gegenwart von saurem Natriumphosphat.

Um die oben besprochenen Untersuchungen über das Verhalten der Lösungen in Soda gegen Säure und Phosphat zu controliren

1) Soyka: L. c. p. 366.

habe ich auch in einigen Experimenten das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate in dem Zeitpunkte zu bestimmen versucht, wo die durch Zusatz von NaHO bei Gegenwart von saurem Phosphat erzeugte Fällung sich in einem Ueberschusse von NaHO wieder löste. Dieser Punkt entspricht natürlich am nächsten demjenigen, bei welchem die Lösungen in Soda bei Gegenwart von neutralem Phosphat von Salzsäure gefällt werden. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass ich erst die Menge NaHO (aequivalent einer Salzsäure von 0,1 %) feststellte, welche zur Auflösung binnen einigen Minuten von der in 10 ccm der Lösung durch Natronzusatz erzeugten Fällung nöthig war, und dann andere 10 ccm derselben Lösung mit einer abgemessenen Menge von NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 % oder 0,1 %) oder von einem Gemische gleicher Volumina Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und Salzsäure von 0,1 % versetzte. Darauf bestimmte ich die zur Wiederauflösung des Niederschlages in etwa derselben Zeit nun nöthige Menge Natronlauge (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und berechnete dann, wie viel von dem sauren Phosphate in neutrales übergeführt worden war.

In diesen Versuchen darf man nicht erwarten dasselbe Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie in den Versuchen mit den Lösungen in Soda zu erhalten, denn bekanntlich ist es im Allgemeinen leichter die Entstehung einer Fällung zu verhindern als einen schon erzeugten Niederschlag wieder aufzulösen. Aus diesem Grunde wird man auch bei dieser Versuchsanordnung auf je 1 Molecul des neutralen Phosphates eine kleinere Anzahl Molecule des sauren Phosphates als bei Anwendung von den Lösungen in Alkali finden. Der Punkt, bei welchem der Niederschlag sich wieder auflöst, lässt sich indessen unmöglich genau bestimmen, weil er einerseits von der Zeit, während welcher der Eiweissstoff ausgefällt geblieben ist, beeinflusst wird und weil andererseits eine Fällung, welche sich in einigen Minuten nicht löst, vielleicht sich im Laufe von einigen Stunden lösen kann. Die Zahlen können also keineswegs exact werden, aber sie liefern doch einen neuen Beweis für den auffallenden Unterschied, welcher zwischen dem Alkalialbuminate und dem Hühnereiweissintonin besteht. Da diese Versuche von einem nur untergeordneten Interesse sind, werde ich über die Resultate möglichst kurz berichten.

A. Das Alkalialbuminat.

Versuch I. Alkalialbuminat (1 gr KHO) wurde in Salzsäure gelöst; Conc. = 1,0 %.

1) Bei Gegenwart von 10 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 1,0 %) auf 10 ccm der Lösung wurde der Niederschlag von überschüssiger Natronlauge (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) gelöst, wenn auf je 1 Mol. des neutralen Phosphates 7,3 Mol. saures Phosphat in der Flüssigkeit sich vorfinden.

2) Bei Gegenwart von 5 ccm der Lösung von saurem Phosphat in 10 ccm der Lösung wurde die Fällung von überschüssiger Natronlauge gelöst, wenn das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate 1:7,5 war.

Versuch II. Alkalialbuminat ($\frac{1}{2}$ gr KHO), welches in Salzsäure gelöst, damit gekocht und dann ausgefällt worden war, wurde in Salzsäure gelöst; Conc. = 1,6 %.

1) Bei Gegenwart von 5 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) auf 10 ccm der Lösung wurde die Fällung in einem Ueberschusse von Natronlauge gelöst, sobald das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate 1:9 betrug.

Nach dem Ausfällen des Alkalialbuminates bei Abwesenheit von Phosphat reagirt die Flüssigkeit (das Filtrat) neutral; sobald aber das Alkalialbuminat durch Zusatz von Natronlauge gelöst worden ist, reagirt die Lösung sauer.

B. Das Hühnereiweiss-syntonin.

Versuch I. Hühnereiweiss-syntonin (8,3 ccm Salzsäure 0,2 %, 6 Stunden) wurde in Salzsäure gelöst; Conc. = 1,56 %.

1) Nach Zusatz von 10 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und 10 ccm Salzsäure von 0,1 % auf 10 ccm der Lösung, wurde die durch NaHO erzeugte Fällung in einem Ueberschusse des Fällungsmittels gelöst bei einem Verhältnisse des neutralen Phosphates zum sauren wie 1:0,4.

2) Bei Gegenwart von 5 ccm Na^2HPO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) und 5 ccm Salzsäure von 0,1 % auf 10 ccm der Lösung wurde die Fällung bei dem Verhältnisse 1:0,5 gelöst.

Versuch II. Hühnereiweiss-syntonin (200 ccm Salzsäure von 0,1 %, 6 Stunden) wurde in Salzsäure gelöst; Conc. = 0,8 %.

1) Bei Gegenwart von 10 ccm NaH^2PO^4 (aeqv. einer Salzsäure von 0,1 %) auf je 10 ccm der Lösung wurde der durch NaHO erzeugte Niederschlag in einem Ueberschusse davon gelöst, da die Flüssigkeit auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 0,25 Mol. NaH^2PO^4 enthielt.

In diesen Versuchen verhielten sich also das Alkalialbuminat und das Hühnereiweiss-syntonin wesentlich verschieden; das Alkali-

albuminat wurde in einem Ueberschusse von Natronlauge gelöst, sobald ein kleiner Theil des sauren Phosphats in neutrales übergeführt worden war, das Syntonin aber erst nachdem der unverhältnissmässig grösste Theil des sauren Phosphates diese Veränderung erlitten hatte.

Soyka¹⁾ sagt, dass die Versuche mit Lösungen von Syntonin in einer Säure zu ganz denselben Resultaten führten, wie diejenigen mit Lösungen von Syntonin in Soda, und diese seine Behauptung ist wahrscheinlich so zu verstehen, dass das Syntonin bei Gegenwart von saurem Phosphat in einem Ueberschusse von Alkali gelöst wird, wenn auf je 1 Mol. Na^2HPO^4 sich 9 Mol. NaH^2PO^4 vorfinden. Nun habe ich aber bereits vorher hervorgehoben, dass es im Allgemeinen leichter ist das Entstehen einer Fällung zu verhindern als einen schon befindlichen Niederschlag aufzulösen, und man kann folglich nicht mit Fug darauf rechnen, in Versuchen mit Lösungen in Säure dasselbe Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate wie in Versuchen mit Lösungen in Alkali zu erhalten. Dies soll indessen Soyka gelungen sein, wenn ich ihn recht verstanden habe, und seiner Behauptung kann kaum eine andere Interpretation gegeben werden. Mir ist dies aber, wie aus den Experimenten ersichtlich ist, nicht gelungen. In meinen Versuchen mit in Säure gelöstem Syntonin war nämlich die Menge des neutralen Phosphates, welche zur Wiederauflösung des Niederschlages erforderlich war, im Verhältniss zu der Menge des sauren Phosphates eine weit grössere als diejenige, welche um die Entstehung eines Niederschlages in den Lösungen in Soda zu verhindern, nöthig war. Wahrscheinlich hat Soyka auch hier denselben Fehler wie in seinen Experimenten mit den Lösungen in Soda begangen, den nämlich, dass er in irgend einer Weise durch Erwärmen mit Alkali das Syntonin veränderte.

C. Das Muskelsyntonin verlangte, wie zu erwarten war, da seine Lösung in Soda von neutralem Phosphat gefällt wird, in einem Versuche (Conc. = 0,37 %) zur Wiederauflösung des Niederschlages so viel Alkali, dass nicht nur alles saure Phosphat in neutrales übergeführt worden war, sondern auch ein Ueberschuss von freiem Alkali vorhanden war.

1) Soyka: L. c. p. 363.

D. Das Parapepton wurde in einem Versuche (Conc. = 0,3 %) bei Gegenwart von saurem Phosphat von überschüssiger NaHO gelöst; wenn das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren 1:0,5 betrug.

E. Das Fibrinsyntonin wurde in einem Versuche (Conc. = 0,7 %) gelöst bei dem Verhältnisse 1:1,8 und es erwies sich also auch bei dieser Versuchsanordnung etwas leichter löslich als das Hühnereiweissyntonin, aber weit schwerlöslicher als das Alkalialbuminat.

Der leichteren Uebersicht wegen fasse ich hier zuletzt die für einen jeden der untersuchten Eiweisskörper gewonnenen Versuchsergebnisse kurz zusammen.

Das Alkalialbuminat.

Das gefällte feuchte Alkalialbuminat ist flockig, nicht gallertartig und reagirt, auf ein feuchtes Lackmuspapier gebracht, entschieden sauer. In Wasser ist das Alkalialbuminat nicht absolut unlöslich. Von Kochsalzlösungen (10 %) wird es nicht merkbar mehr als von Wasser gelöst. Von Alkalien oder neutralem Natriumphosphat werden die Niederschläge von Alkalialbuminat leicht und klar gelöst. Durch Zerreiben in Wasser mit kohlen-saurem Kalk, Baryt, Strontian oder kohlen-saurer Talkerde werden sie unter Austreibung von Kohlensäure leicht gelöst. Von Salzsäure wird das Alkalialbuminat leicht, von Oxalsäure etwas schwerer und von Essigsäure noch viel schwerer gelöst.

Die Lösungen von Alkalialbuminat in Soda (oder Natron-lauge) reagiren, wenn sie mit möglichst kleinen Mengen des Alkalis bereitet worden sind, entschieden sauer. Beim Kochen gerinnen sie nicht, wohl aber beim Erhitzen über 100° C. in zugeschmolzenem Rohre. Durch Dialyse und durch Alkohol werden die Lösungen nur schwierig gefällt. Durch Kochsalz oder schwefel-saures Natron in Substanz wird das Alkalialbuminat leicht niedergeschlagen, durch Chlorammonium in Substanz dagegen gar nicht

oder sehr schwer und unvollkommen. Durch gesättigte Lösungen von Kochsalz werden die Lösungen von Alkalialbuminat viel schwieriger als die von Hühnereiweissintonin gefällt. Bei passender Temperatur werden die Lösungen durch kleine Mengen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf und wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Bei zweckmässiger Concentration werden die Lösungen durch einen Kohlensäurestrom gefällt. Salzsäure und Oxalsäure erzeugen ungefähr gleich leicht, bei saurer Reaction, eine Fällung. Von der Essigsäure wird das Alkalialbuminat dagegen weniger leicht niedergeschlagen, und es muss sogar mehr Essigsäure als die zur Neutralisation des Alkalis nöthige Menge zugesetzt werden. Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat erzeugt Salzsäure in den Lösungen von Alkalialbuminat in Soda einen Niederschlag, erst nachdem die alkalische Reaction gänzlich verschwunden und alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden ist. Bei Gegenwart von neutralem Phosphat wurde das Alkalialbuminat durch saures Phosphat gefällt, erst wenn auf je 1 Molecul des neutralen Phosphates in der Flüssigkeit etwa 35 — 45 Molecule des sauren Phosphates sich vorfanden. Durch Erwärmen seiner Lösung in Soda wird das Alkalialbuminat nicht derart verändert, dass es leichtlöslicher wird.

Das Alkalialbuminat, in neutralem Natriumphosphat gelöst, wurde durch saures Phosphat niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit auf je 1 Molecul des neutralen Phosphates etwa 35 — 45 Molecule saures Phosphat enthielt.

Die Lösungen in Salzsäure (0,1 %) werden durch Erwärmen nicht derart verändert, dass das Alkalialbuminat in Syntonin übergeht oder schwerlöslicher wird, selbst dann nicht, wenn das Alkalialbuminat vorher coagulirt und darauf in Salzsäure (0,1 %) durch Kochen gelöst wurde. Die Lösungen in wenig Salzsäure werden durch Kochen nicht gefällt, aber können durch Erhitzen über 100° C. coagulirt werden. Durch Weingeist werden sie schwierig gefällt. Durch Dialyse werden diese Lösungen viel leichter als die entsprechenden Lösungen in Soda gefällt. Bei Gegenwart von saurem Phosphat wird der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag von mehr Natronlauge wieder aufgelöst, sobald ein kleiner Theil des sauren Phosphates in neutrales über-

geführt worden ist. Durch gesättigte Lösungen von Neutralsalzen wird das Alkalialbuminat sehr leicht ausgeschieden. Metallsalze in nicht zu grosser Menge erzeugen keinen Niederschlag.

Das Hühnereiweiss Syntonin.

Die Niederschläge von Hühnereiweiss Syntonin sind grobflockig, gallertartig und mehr durchsichtig als die von Alkalialbuminat. Sie reagiren, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, sauer, obgleich etwas schwächer als das Alkalialbuminat. Das Syntonin wird in Alkali schwerer als das Alkalialbuminat und in der Regel mit Opalescenz gelöst. In neutralem Phosphat ist der auf dem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag dieses Syntonins in der Kälte nur wenig löslich; durch gelindes Erwärmen wird er etwas leichter, immer doch schwer gelöst. Mit kohlensaurem Kalk in Wasser zerrieben wird dieses Syntonin nicht gelöst. Salzsäure löst es leicht, Oxalsäure etwas schwerer und Essigsäure noch schwerer.

Die mit möglichst wenig Soda bereiteten Lösungen von diesem Syntonin reagiren alkalisch. Die Lösungen gerinnen weder beim Kochen, noch können sie mit so wenig Alkali bereitet werden, dass sie durch Erhitzen über 100° C. coaguliren. Durch Dialyse wird das Syntonin leichter als das Alkalialbuminat ausgeschieden, und durch Weingeist ebenso. Durch Kochsalz, schwefelsaures Natron und Chlorammonium in Substanz werden diese Syntoninlösungen leicht gefällt. Durch gesättigte Lösungen von Kochsalz werden sie leichter als die Alkalialbuminatlösungen gefällt. Kleine Mengen von Chlorcalcium und Chlorbaryum erzeugen einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Durch Kohlensäure wird die Lösung des Syntonins gefällt. Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure erzeugen gleich leicht eine Fällung bei alkalischer Reaction. Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat wird das Syntonin aus seiner Lösung in Soda, bevor noch die amphotere Reaction verschwunden und das neutrale Phosphat verbraucht worden ist, durch Salzsäure gefällt. Bei Entstehung der Fällung enthält die Flüssigkeit auf je 1 Molecul des neutralen Phosphates in der Regel nicht mehr als 5 Molecule des sauren, am öftersten sogar noch weniger. Auch beim Aus-

fällen des Syntonins durch saures Phosphat, ist der Bruch, welcher das Verhältniss zwischen dem neutralen und dem sauren Phosphate ausdrückt, ein grösserer als $\frac{1}{5}$.

Durch Erhitzen seiner Lösung in Soda, aequivalent einer Salzsäure von 0,05 — 0,1 % wird das Syntonin leicht verändert, so dass seine Löslichkeit mehr und mehr mit der des Alkalialbuminates übereinstimmt; noch leichter wird diese Veränderung von Natronlauge durchgeführt. Das einmal so veränderte Syntonin kann nicht durch Behandeln mit Salzsäure, selbst nicht, wenn es coagulirt und in Salzsäure (0,1 %) durch Kochen gelöst wird, in typisches Syntonin zurückgeführt werden.

Dieses Syntonin, in neutralem Natriumphosphat gelöst, wird durch saures Phosphat gefällt, bevor noch auf je 1 Molecul des neutralen Phosphates 5 Molecule des sauren sich vorfinden. Durch Erhitzen seiner Lösung in neutralem Phosphat, aequivalent einer Salzsäure von 0,1 %, wird das Syntonin in derselben Weise, aber nicht so durchgreifend, wie beim Erhitzen der Lösungen in Soda verändert.

Dieses Syntonin, in Salzsäure von 0,1 % gelöst, wurde durch anhaltendes (18stündiges) Erwärmen nicht verändert, so dass es leichtlöslicher als nach nur 6stündigem Erwärmen wurde. Die Lösungen des Syntonins in wenig Salzsäure gerinnen nicht beim Kochen, können aber durch Erhitzen über 100° C. coagulirt werden. Aus diesen Lösungen wird das Syntonin durch Weingeist nur schwer ausgeschieden, durch Dialyse leicht. Bei Gegenwart von saurem Natriumphosphat löst Natronlauge die erst erzeugte Fällung wieder auf, erst nachdem der grösste Theil des sauren Phosphates in neutrales übergeführt worden ist. Durch gesättigte Neutralsalzlösungen werden die salzsauren Syntoninlösungen sehr leicht gefällt. Durch Metallsalze werden sie wie die Lösungen des Alkalialbuminats in Salzsäure nicht gefällt.

Das Muskelsyntonin.

Die Niederschläge von Muskelsyntonin sind noch mehr gallertartig als die des Hühnereiweiss-syntonins; sie reagiren wie diese auf das Lackmuspapier sauer. In Alkali werden sie schwieriger als diejenigen des Hühnereiweiss-syntonins gelöst. In kohlensaurem Kalk sind sie nicht löslich.

Die Lösungen des Muskelsyntonins in Soda, mit möglichst wenig Alkali bereitet, reagiren noch stärker alkalisch als die des Hühnereiweissyntonins und sie sind noch mehr opalescent als diese. Diese Lösungen werden von Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure gleich leicht und bei stark alkalischer (stärker als die des Hühnereiweissyntonins) Reaction gefällt. Das Muskelsyntonin wird durch Zusatz von neutralem Phosphat niedergeschlagen, oder bei Gegenwart von demselben durch Säure leichter als sonst gefällt. Durch Erwärmen seiner Lösung in schwacher Soda wird das Muskelsyntonin wie das Hühnereiweissyntonin verändert.

In Salzsäure (0,1 %) gelöst wurde das Muskelsyntonin durch Erhitzen verändert, so dass es dem Hühnereiweissyntonin mehr ähnlich wurde. Bei Gegenwart von saurem Phosphat wurde die in der unveränderten Syntoninlösung erzeugte Fällung in einem Ueberschusse der Natronlauge gelöst, erst nachdem alles saure Phosphat in neutrales umgesetzt worden war und dazu noch freie Natronlauge in der Flüssigkeit sich vorfand.

Das Parapepton.

Ueber das Parapepton habe ich nicht genügende Aufschlüsse gewonnen. Ein Mal schien es dem Hühnereiweissyntonin, ein anderes Mal dem Fibrinsyntonin näher zu stehen. Von dem Hühnereiweissyntonin scheint es durch eine etwas grössere Löslichkeit ausgezeichnet zu sein. Von dem Fibrinsyntonin ist es dadurch verschieden, dass es, mit kohlensaurem Kalk aufgeschwemmt, sich nicht löst.

Das Fibrinsyntonin.

Das Aussehen der Niederschläge von Fibrinsyntonin ist mehr dem der Alkalialbuminatfällungen als demjenigen des Hühnereiweissyntonins ähnlich. In neutralem Natriumphosphat wird das Fibrinsyntonin leichter als das Hühnereiweissyntonin gelöst. Mit kohlensaurem Kalk löst es sich zum Theil. Von Oxalsäure und Essigsäure wird es schwerer als von Salzsäure gelöst.

Die mit möglichst wenig Soda bereiteten Lösungen des Fibrinsyntonins reagiren alkalisch. Durch gesättigte Kochsalz-

lösung werden sie etwas schwieriger als diejenigen des Hühner-eiweiss-syntonins gefällt. Die Lösungen des Fibrinsyntonins werden durch Salzsäure zwar bei alkalischer Reaction, aber bei schwächer alkalischer Reaction als die Lösungen des Hühner-eiweiss-syntonins gefällt. Durch Essigsäure werden sie schwerer als durch Salzsäure gefällt. Bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphat erzeugt Salzsäure eine Fällung, noch bevor alle amphotere Reaction verschwunden und alles neutrale Phosphat in saures übergeführt worden ist; doch wird es schwerer als das Hühner-eiweiss-syntonin niedergeschlagen. Bei Anwesenheit von neutralem Phosphat wird es durch saures Phosphat nur wenig schwieriger als das Hühner-eiweiss-syntonin gefällt. Von diesem Syntonin ist es aber dadurch verschieden, dass es durch Erhitzen seiner Lösung in Soda, äquivalent einer Salzsäure von 0,05 %, nicht so verändert wird dass es leichter löslich (resp. schwerer fällbar) wird; eher unterliegt es einer entgegengesetzten Veränderung.

Das in neutralem Natriumphosphat gelöste Fibrinsyntonin wurde durch saures Phosphat nur wenig schwerer als das Hühner-eiweiss-syntonin niedergeschlagen.

Das in Salzsäure gelöste Fibrinsyntonin erwies sich bei Gegenwart von saurem Phosphat in einem Ueberschusse von Natronlauge etwas leichter löslich als das Hühner-eiweiss-syntonin.

Aus dem Angeführten geht es hervor, dass man das Alkalalbuminat und das Hühner-eiweiss-syntonin nicht identificiren kann, sondern sie vielmehr als zwei verschiedene Eiweisskörper ansehen muss. Das Alkalalbuminat ist nämlich in allen Reactionen durch eine grössere Leichtlöslichkeit ausgezeichnet. Wahrscheinlich ist dies durch eine verschiedene Constitution der beiden Eiweisskörper bedingt, da dieses Syntonin leicht zur Uebereinstimmung mit dem Alkalalbuminate verändert werden kann, während umgekehrt weder das einmal veränderte Syntonin, noch das Alkalalbuminat selbst in typisches Syntonin übergeführt werden können.

Das aus Muskeln, nach den Angaben der Verfasser, bereitete Syntonin ist noch mehr schwerlöslich als das Hühner-eiweiss-syntonin,

da es aber durch dieselbe Behandlung, welche dieses erlitten hat, in Bezug auf seine Löslichkeit diesem ähnlich werden kann, ist es als eine Vorstufe desselben aufzufassen.

Das Fibrinsyntonin, nach Hoppe-Seyler bereitet, reiht sich seine Löslichkeit betreffend dem Hühnereiweissyntonin näher als dem Alkalialbuminat an. Von diesem Syntonin ist es aber dadurch wesentlich verschieden, dass es nicht wie dieses durch Erwärmen seiner Lösung in Soda verändert wird.

Schliesslich sei es mir gestattet dem Herrn Professor Hammarsten für die Unterstützung, welche er dieser Arbeit angedeihen liess, hier meinen besten Dank öffentlich auszusprechen.

(Aus dem physiologischen Institut zu Freiburg i. B.)

Ueber die Ursachen der respiratorischen Blutdruckschwankungen im Aortensystem.

Von

O. Funke und J. Latschenberger.

(Hierzu 1 Holzschnitt.)

Zweiter Artikel.

In unserem ersten Aufsatz (s. dieses Archiv, Band XV p. 405) haben wir den Beweis zu führen gesucht, dass die bekannten regelmässigen, von den Athmungsphasen abhängigen Schwankungen des Blutdrucks im Aortensystem in dem Capacitätswechsel des Lungencapillarsystems, welcher durch die inspiratorische Aufblähung und den expiratorischen Collaps der Lungen bedingt ist, ursächlich begründet sind. Wir glauben mit aller Sicherheit experimentell dargethan zu haben: 1. dass der von uns als ursächliches Moment aufgestellte Capacitätswechsel des Lungencapillarsystems factisch