

säure frei wird, doch immer 1 At. Fe_2Cl_3 3 At. Hippursäure entspricht; zur Bestimmung der Hippursäure in Harn ist das Princip aber ganz unanwendbar.

Ich habe gleich nach dem Erscheinen der Abhandlung von Wreden die fragliche Methode ebenfalls geprüft und den entstandenen Niederschlag einer Untersuchung unterworfen; ich kann daher die obigen Angaben Salkowsky's vollkommen bestätigen. Der in der angegebenen Weise in Harn durch Eisenchlorid erzeugte Niederschlag hat in der That mit reinem hippursaurem Eisenoxyd nicht die allergeringste Aehnlichkeit und dieses ist auch der Grund gewesen, warum ich die fragliche Methode weder in der 4. noch 5. Auflage meiner Harnanalyse berücksichtigt habe.

Ueber Aequivalentverhältnisse der Eiweisskörper. Durch seine früheren Untersuchungen über die Eiweisskörper kam Schwarzenbach*) zu dem Schluss, dass sich die Mischungsgewichte von Casein und Albumin wie 1:2 verhielten, so zwar, dass das Aequivalent des Caseins die Hälfte von demjenigen des Eiweisses betrage. Setzt man aber das Mischungsgewicht des Caseins zu 806, als die Hälfte von demjenigen des Albumins, so würde ein darin enthaltenes Aeq. Schwefel (16) schon 2 Proc. der Masse ausmachen und das gefundene eine Procent würde nur $\frac{1}{2}$ Aeq. repräsentiren, was nicht statthaft ist. Man wird daher nach Schwarzenbach**) der Natur der Sache entsprechender formuliren, indem man die Mischungsgewichte gleich setzt und das Albumin als einbasische Verbindung mit 2 Aeq. Schwefel, das Casein als zweibasische Verbindung mit einem Aeq. Schwefel bezeichnet. — Schwarzenbach***) hat nun auch die Platinverbindungen anderer Proteinsubstanzen untersucht, deren Resultate hier folgen.

1. Vitellin. (Nach Lehmann ein Gemenge von Albumin und Casein.) Die Dotter von 10 Eiern wurden mit Wasser zerrührt und durch wiederholte Behandlung mit Aether vollständig erschöpft. Die kleberartige Masse wurde dann so lange mit Wasser ausgesüsst, bis eine ablaufende Probe durch Erhitzen nicht mehr die geringste Trübung

*) Diese Zeitschr. Bd. 4, pag. 135.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 144, p. 62.

***) Ebendaselbst, p. 64.

erlitt; beide Operationen sind zeitraubend, doch müssen sie bis zu den angegebenen Punkten durchgeführt werden, wenn die Resultate der Analyse der Platinverbindungen richtig ausfallen sollen, indem sonst entweder durch Fett oder durch Mengung beider Albuminate Störungen herbeigeführt werden. Diese werden jedoch nicht völlig vermieden, wenn man unterlässt den von Lehmann als Casein angesprochenen Theil einige Male in kohlensaurem Natron zu lösen und durch Säuren wieder zu fällen. Dieser Niederschlag wurde schliesslich längere Zeit mit Eisessig gekocht, wobei er durchscheinend wurde und sich allmählich löste. Die aus dieser Lösung durch Kaliumplatincyankür gefällte Verbindung ergab nach dem Trocknen bei 110°C . 10,98 bis 11,18 % Platin und durchschnittlich 1 % Schwefel, so dass Schwarzenbach den Schluss zieht, man habe hier denselben Proteinkörper vor sich, der in der Milch neben dem Albumin vorkommt. — Das von dem Casein abgelauene Waschwasser wurde mit Essigsäure angesäuert und ebenfalls mit dem Gmelin'schen Salz gefällt. Der erhaltene Niederschlag ergab im Mittel 5,43 % Platin, die Lösung enthielt also Albumin. Somit bestätigt sich die Lehmann'sche Untersuchung, dass das Vitellin ein Gemenge von Albumin und Casein ist.

2. Globulin. 25 Ochsenaugen wurden mit Wasser und Glaspulver zerrieben, die dickliche Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert und durch tropfenweisen Zusatz des Reagens die Verbindung gefällt. Die Analyse des getrockneten Körpers lieferte 5,58 % Platin, mithin völlig mit dem einbasischen Albumin übereinstimmend.

3. Syntonin und Fibrin. Die aus essigsaurer Lösung des Syntonins gefällte Verbindung lieferte bei der Analyse im Mittel 5,55 % Platin, die Fibrinverbindung im Mittel 5,56 % Platin. Beide Proteinverbindungen haben also wie das Globulin und der eine Bestandtheil des früheren Vitellins mit dem Albumin ein und dasselbe Aequivalent.

Diese von Schwarzenbach erhaltenen Resultate sind in der That von höchstem Interesse und forderten zu weiteren Untersuchungen auf. Es wäre z. B. sehr wichtig auf diesem exacten Wege zu finden, ob Syntonin, sei es aus Muskelfleisch oder aus Eieralbumin, — Fibrin, sei es durch eine Säure oder durch Magensaft bereitet, immer dasselbe Mischungsgewicht hat. Zur Lösung dieser Frage hat Diakonow*)

*) Medicinisch chem. Untersuchungen, Heft 11, p. 228.

einige Versuche angestellt, deren Resultate jedoch mit den von Schwarzenbach erhaltenen nicht übereinstimmen.

1. Syntonin. Die salzsaure Lösung des aus Rindfleisch bereiteten Syntonins wurde mit Kaliumplatincyanoür gefällt. Beim Auswaschen, welches bis zum Verschwinden der sauren Reaction fortgesetzt wurde, gab das Waschwasser, mit Silberlösung geprüft, stets eine Trübung, die auch so lange das Auswaschen dauerte, sich nicht verminderte. Der bei 100 bis 110° C. getrocknete Niederschlag ergab bei der Analyse 3,91 bis 4,2 % Platin, während Schwarzenbach aus einer essigsäuren Syntoninlösung eine im Ueberschuss des Fällungsmittels und in verschiedenen Mineralsäuren leicht lösliche Verbindung mit 5,55 % Platin erhielt.

2. Eialbumin wurde zerschnitten, durch Leinwand ausgepresst, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Eine Portion des Filtrats wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, und dem klaren Filtrat die Kaliumplatincyanoürlösung tropfenweise zugesetzt. Es entstand bloss eine Trübung, die selbst nach 4 Stunden keinen Niederschlag bildete. Einige Tropfen concentrirte Essigsäure riefen sogleich einen reichlichen flockigen Niederschlag hervor, welcher abfiltrirt wurde. Das reine Filtrat trübte sich wieder und gab nach einigen Stunden eine neue Fällung. Die Analyse des ersten Niederschlags ergab 3,13 bis 3,224 % Platin.

Eine andere Portion von dem Eialbuminfiltrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit der Reagenslösung tropfenweise versetzt. Mit jedem Tropfen entstand ein Niederschlag, welcher beim Umrühren sich wieder löste; weiteres Zusetzen des Reagens bewirkte eine neue Fällung, welche erst bei einem Ueberschuss der Platinlösung wieder verschwand. Die Reaction der Flüssigkeit war jetzt alkalisch. Einige Tropfen Säure riefen dann den verschwundenen Niederschlag von Neuem hervor und kohlen-saures Natron hatte dieselbe Wirkung wie oben der Ueberschuss der Reagenslösung. Angesäuert gab das Reagens in sauren Eialbuminlösungen einen im Ueberschuss desselben unlöslichen Niederschlag; in schwach saurer Albuminlösung bewirkte das alkalische Reagens keine Fällung, sondern bloss eine Trübung; einige Tropfen Säure riefen dieselben hervor. Zur Analyse diente die aus salpetersaurer Albuminlösung durch das schwach angesäuerte Reagens gefällte Verbindung. Erhalten wurden 6,316 bis 6,367 % Platin. Der Niederschlag, aus einer neuen stark mit Salzsäure angesäuerten Albuminlösung gefällt, ergab 1,466 bis 1,487 % Platin. — Ein weiterer Niederschlag

wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, davon ein Theil zur Analyse genommen, der Rest dagegen weiter ausgewaschen. Die erste Portion lieferte 4,39 bis 4,66 % Platin; der mehr ausgewaschene Theil dagegen nur 0,83 bis 0,863 % Platin. Schwarzenbach erhielt 5,57 % Platin.

3. Casein. Mit Wasser verdünnte Milch wurde durch Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit viel Wasser gewaschen und in verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron gelöst, die milchige Lösung durch Filtriren vom Fett befreit, das schwach opalescirende Filtrat mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag einige Male mit Wasser durch Decantation abgewaschen und dann in Essigsäure gelöst. Die abermals filtrirte Lösung wurde mit dem schwach angesäuerten Reagens gefällt. Der Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Erhalten wurden 4,731 bis 4,819 % Platin. Schwarzenbach erhielt 11,346 bis 11,173 % Platin.

Nach diesen von Diakonow erhaltenen Resultaten stellen die Platinproteiden keine bestimmten in Wasser unlöslichen Verbindungen dar und sind daher für die quantitativ-analytischen Versuche mit Proteinkörpern ganz unbrauchbar. Beim Auswaschen der erhaltenen Niederschläge nimmt das Wasser Platin mit und die Grösse des zurückbleibenden Quantum von Platin hängt deshalb ganz vom Zufall ab. Auch die von Diakonow für Eieralbumin und Casein bekommenen Zahlen bestätigen nicht den von Schwarzenbach daraus gezogenen Schluss.

Nichtsdestoweniger ist das Kaliumplatincyankür kein für die Eiweisskörper ganz unbrauchbares Reagens. Nach den Untersuchungen von J. Lehmann*) ist es bekannt, dass lösliche Albuminstoffe unter Einwirkungen verschiedener Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in die unlöslichen, in das Syntonin oder Acidalbumin, umgewandelt werden. Es ist daher klar, dass in Diakonow's Versuchen der durch Kaliumplatincyankür gebildete Niederschlag erst nach der Umwandlung des Eieralbumins in Acidalbumin entstand. Wenn nach dem Abfiltriren des Niederschlags das klare Filtrat sich, wie oben angegeben, nach und nach wieder trübte und nach einigen Stunden einen neuen Niederschlag absetzte, so beweist diess wohl, dass der Rest des Albumins erst gefällt

*) Virchow's Archiv, Bd. 63, p. 111.

wurde, nachdem er in Acidalbumin übergegangen war. Es folgt daraus, dass die löslichen Albuminstoffe mit Kaliumplatincyannür keinen Niederschlag geben. Zur Bestätigung dieser Aussage stellte Verfasser noch folgende Versuche an. Es ist bekannt, dass Serumalbumin ebenso wie Eialbumin sich durch Einwirkung von Säuren in unlösliche Albuminstoffe verwandelt und diese Umsetzung erfolgt um so schneller je höher die Temperatur, je stärker die Concentration der Säure und ihre Menge ist. Verfasser nahm daher von einer serösen, serumalbuminhaltigen Flüssigkeit, entfernte die fibrinoplastische Substanz durch Essigsäure, und versetzte das Filtrat mit der Reagenslösung, wobei kein Niederschlag entstand. Die Mischung wurde darauf in 2 Theile getheilt und zum ersten einige Tropfen conc. Essigsäure gesetzt, der andere stehen gelassen. In der ersten Portion bildete sich sogleich ein reichlicher platinhaltiger Niederschlag, in der anderen aber erst nach 30 Stunden. — Serumalbumin wurde von der fibrinoplastischen Substanz durch Essigsäure befreit und das Filtrat darauf mit dem Reagens versetzt; es entstand keine Fällung. Ein Theil dieser Mischung gab bei 45 bis 48° C. nach 6 Stunden einen Niederschlag; der andere bei gewöhnlicher Temperatur keinen. Schliesslich wurde Blutserum mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und der entstandene Niederschlag von fibrinoplastischer Substanz durch weitere Tropfen Essigsäure wieder gelöst. Dieser Säurezusatz war aber bei weitem nicht hinreichend um das Serumalbumin in die unlösliche Modification überzuführen, und aus der Flüssigkeit wurde daher durch das Reagens zunächst nur fibrinoplastische Substanz gefällt, während in dem Filtrat die Fällung erst nach weiterem Säurezusatz eintrat.

Diakonow zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass Kaliumplatincyannür mit den löslichen Eiweissstoffen, wie Eier- und Serumalbumin, keine Niederschläge hervorbringt, wohl aber in den sauren Lösungen unlöslicher Proteinverbindungen, wie Syntonin, fibrinoplastische Substanz etc. etc. Das fragliche Reagens ist also zur Trennung der letzteren Eiweissstoffe von den ersteren wohl anwendbar.

In sauren Lösungen von Tyrosin, Leucin, Kreatin, Cystin, Taurin, Glycin, Alanin, salzsaurem Cholin erzeugt das Kaliumplatincyannür ebenso wenig Niederschläge als im angesäuerten menschlichen Harn. Man kann das Reagens nach Diakonow daher vielleicht dazu benutzen, den Eiweissgehalt des Urins qualitativ und sogar quantitativ zu bestimmen. Wie verträgt sich diese letzte Aeusserung aber mit des Verfassers obigem Ausspruch, dass die Platinproteide keine bestimmten in Wasser unlöslichen Verbindungen sind, dass ihr Platingehalt

gänzlich von der Dauer des Auswaschens, also vom Zufall abhängt, und sie mithin für die quantitativ-analytischen Versuche mit Proteinkörpern als ganz unverwerthbar bezeichnet werden müssen?

Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse vegetabilischer Gewebe. Behandelt man Holz nach einander mit den neutralen Lösungsmitteln, so bleibt schliesslich ein Gewebe zurück, welches sich nach den Untersuchungen von Fremy und Terreil*) in 3 weitere Bestandtheile zerlegen lässt. Die erste Substanz, welche die Verf. als „cuticule ligneuse“ bezeichnen, ist mit keiner andern zu verwechseln, denn sie ist unlöslich in einer 2 Aeq. Wasser enthaltenden Schwefelsäure. Chlorwasser verwandelt sie zuerst in eine gelb gefärbte Säure, die sich schliesslich auflöst; ebenso wirkt Salpetersäure, während sie von Pottasche nicht angegriffen wird. Die Verf. glauben, dass diese Substanz die Hautschicht der Fasern und Zellen des Holzes bildet, ohne identisch zu sein mit der Oberhaut der Blätter, mit welchen sie jedoch manche Eigenschaften gemeinsam hat. Scheidet man sie mittelst Schwefelsäure aus dem Holz ab, so behält sie vollständig die Textur des Holzgewebes, derart, dass man sie unter dem Mikroskop mit dem Holz selbst, von dem die cuticule etwa nur $\frac{1}{5}$ ausmacht, verwechseln kann. Die Reinheit der abgeschiedenen Substanz erkennt man an der Unlöslichkeit in Schwefelsäure und an der vollständigen Löslichkeit in Chlorwasser oder Salpetersäure.

Den zweiten Bestandtheil des Holzgewebes bilden die s. g. inkrustirenden Substanzen, die sich hauptsächlich im Innern der Fasern und Zellen finden. Bei der Analyse der Holzgewebe kann man sie vollständig lösen und von den übrigen Bestandtheilen trennen; sie bilden aber ein Gemenge von Körpern, die zum Theil im kochenden Wasser und zum Theil in Alkalien löslich sind, während ein dritter Körper erst nach vorheriger Behandlung mit Chlor von Pottasche aufgenommen wird. Welches auch die näheren Bestandtheile der inkrustirenden Substanzen sein mögen, bei der qualitativen Analyse erkennt man sie an ihrer Löslichkeit in Schwefelsäure, die dadurch schwarz gefärbt wird, und an der Unlöslichkeit in Chlorwasser. Aus der schwefelsauren Lösung werden sie durch Wasserezusatz theilweise gefällt. Bei der quantitativen Analyse werden sie von den übrigen

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1868. Tom. 7. p. 241.