

# Über das Sericin und die quantitative Bestimmung seiner basischen Bestandteile.

Von Dr. Walter Türk.

Der Seidenfaden, der von der Raupe des *Bombyx mori* gesponnen wird, wird aus dem Sekret ihrer Spinndrüsen gefertigt, tritt als honigdicke Masse aus zwei Oeffnungen unter dem Mund hervor und erhärtet — oxydiert — an der Luft zu einem einzigen Faden. Dieser besteht aus dem eigentlichen Seidenstoff oder Fibroin und dem Seidenleim oder Sericin.

Von diesen beiden Bestandteilen des Seidenfadens ist ersterer öfter und eingehender untersucht worden als der Seidenleim. Ueber diesen veröffentlichten in letzter Zeit E. Fischer und Skita,<sup>1</sup> dann Abderhalden und Worm<sup>2</sup> zwei Arbeiten über die hydrolytischen Spaltungsprodukte. Unter diesen wurden: Glykokoll, Alanin, Serin, Leucin, Asparaginsäure, Phenylalanin, Prolin und Tyrosin prozentuell bestimmt. Von den Hexonbasen liegt nur eine quantitative Bestimmung des Arginins vor und die Abscheidung des Lysins als Pikrat. Aber schon diese Bestimmungen zeigen, dass die mit Phosphorwolframsäure fällbaren hydrolytischen Zeretzungsprodukte beim Sericin zahlreicher sind, wie beim Fibroin. Dagegen besitzt letzteres mehr Monoamidosäuren unter seinen Spaltungsprodukten.

Wetzel<sup>3</sup> nimmt an, dass die basische Körper liefernde Gruppe — Protamin-Kern Kossels — im Sericin ausgeprägter und grösser sein muss als beim Fibroin. Auf Grund seiner Untersuchungen hat Wetzel gefunden, dass Körper, welche arm an basischen Spaltungsprodukten sind, keine weitere Verwendung mehr im Stoffwechsel finden und mit der Bildung von organischer Substanz nichts mehr zu tun haben — (Fibroin); im Gegensatz zu diesen Körpern sind die Bildungsstätten organischer Substanz reich an Gruppen, welche Hexonbasen liefern, während die Monoamidosäuren unter den Spaltungsprodukten zurücktreten — (Sericin). Darnach wäre also das Sericin der wichtigere Bestandteil des Seidenfadens und die quantitative Bestimmung seiner basischen Bestandteile lohnend.

Das Ausgangsmaterial für die Hydrolyse wurde aus gelber und weisser Seidenraupenseide dargestellt, wie unten beschrieben. Die Untersuchung

<sup>1</sup>) Zeitschrift für physiol. Chemie 35, 221 (1902).

<sup>2</sup>) " " " " 62, 142.

<sup>3</sup>) " " " " 26, 535 (1902).

auf die basischen Bestandteile des Sericins geschah in der Weise, dass dieses mit Schwefelsäure aufgespalten wurde und nach Entfernung des Tryosins, Leucins und Serins die Hexonbasen nach dem Kutschel-Kossel-Verfahren bestimmt wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass alle drei Hexonbasen im Sericin vorhanden sind und auch bestimmt werden konnten. Die tabellarische Zusammenstellung der gefundenen Resultate wurde an den Schluss gesetzt.

**Darstellung des Sericins.** 100 gr. gewaschene Rohseide wurden mit der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser drei Stunden im Autoklaven bei 3<sup>at</sup> und 145 ° C gekocht. Dadurch geht das dem Seidenfaden anhaftende Sericin in Lösung und zwar nach den Angaben von S. Bondi<sup>4</sup> als ein Gemisch von schwer- und leichtlöslichem Seidenleim. Die letztere Modifikation besitzt die Neigung in die erstere überzugehen, welche sich dann beim Erkalten flockig ausscheidet. Daher wird die Sericinlösung heiss filtriert und eingeengt. Beim Eindampfen bildet sich an der Oberfläche in Form einer Haut unlösliches Sericin, welches mit der Lösung wieder in Berührung gebracht, sich nicht mehr löst, sondern als hellbrauner Ballen auf der Lösung verbleibt. Auf das Entstehen dieser schwer löslichen Sericinart hat schon Mulder<sup>5</sup> hingewiesen. Er glaubte, dass beim Eindampfen der Lösung Eiweis nach Art des unlöslichen, geronnenen Eiweises abgeschieden werde. Cramer<sup>6</sup> hält diese unlösliche Modifikation — da doch die Lösung beim Aufkochen klar bleibe — als Zersetzungsprodukte des Sericins. Sericin besitzt also die charakteristische Eigenschaft aller Tierleime: collagenartige Körper zu bilden.

Die oben erhaltene Sericinlösung wurde bis zu ihrem konstanten Gewicht eingedampft und enthielt so 27 % Sericin der verarbeiteten Seide. Das lufttrockene Fibroin machte 69 % der Seide aus. Es wurden auf diese Weise 3 kg. Seide auf Sericin verarbeitet.

**Behandlung der Sericinlösung mit abs. Alkohol.** Eine Probe einer konzentrierten, dunkelbraunen Sericinlösung wurde mit der doppelten Menge abs. Alkohol versetzt. Es fiel Sericin als ein klebriger, ölig, beim Umrühren sich zusammenballender Körper aus, der stark fadenziehend war. Der Alkohol, in dem ein Teil in Lösung blieb, war gelb gefärbt. Der ausgefallene Körper wurde mit weiteren Mengen Alkohol so lange verrieben, bis er körnig und fest wurde. So wurden partiellweise sämtliche Sericinlösungen behandelt. Das körnige Sericin wurde abgesaugt, im Vacuum über conc. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> getrocknet und zerrieben. Die Ausbeute betrug aus 3 kg. Rohseide 530 gr. Eine Wasserbestimmung zeigte einen Gehalt von 17·83 % Wasser.

Die gelben Alkoholauszüge wurden vereinigt, der Alkohol abdestilliert und die adstringierende Lösung bis zum konstanten Gewicht

<sup>4</sup>) Zeitschrift für physiol. Chemie 34, 481.

<sup>5</sup>) Annalen der Physik und Chemie, Pogendorf, Bd. 37.

<sup>6</sup>) Journal für prakt. Chemie, Bd. 96.

abgedampft. Beim Abkühlen schied sich das Sericin in hellgelben, glasigen Lamellen ab, welche 225 gr. betruhen. Eine Wasserbestimmung ergab 14.93 % Wasser.

Farbenreaktionen. Die mit beiden Sericinarten ausgeführten Farbenreaktionen der Eiweiskörper verglichen mit einer gleichprozentigen Kaseinlösung (nach Hammarsten) zeigten untereinander keine Unterschiede. Von den Farbenreaktionen, welche das Kasein gibt, weichen die unter 4—7 angeführten insoweit ab, als diese bei den Sericinarten stark ausgeprägt und viel intensiver zu Tage treten.

	5 % Kasein-	5 % Sericin-	5 % Sericin-
	Lösungsmittel	durch Alkohol	in Alkohol lösl.
	KOH.	gefällt, Lösungs-	Lösungs-
		mittel H <sub>2</sub> O.	mittel H <sub>2</sub> O.
1. Biuretreaktion . . . . .	rotviolett		rosa
2. Xanthoproteinreaktion .	gelbes Koagulum		hellgelbe Lösung
3. Millon'sche Reaktion .	eigelbes Koagulum	rotbrauner Niederschl.	
4. Mollisch'reaktion . . . .	rötlich-braun		dunkel rotbraun
5. Reaktion mit Thymol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„	„
6. Adamkiewitz—Hopkins (Glyoxylsäure) . . . . .	rotviolett		dunkelrot
7. Liebermann'sche Reaktion	„		„

Aus den Farbenreaktionen ersehen wir, dass die für den Kohlehydratkomplex im Eiweismolekül charakteristischen Reaktionen — mit  $\alpha$ -Naphtol und mit Thymol — beim Sericin sehr stark sind. Es ist daher wahrscheinlich, dass wir in diesem Albuminoid einen grösseren Kohlehydratrest haben. Diese Annahme, sowie die Entstehungsweise des Seidenleims durch die Raupe, deren Nahrung aus Blättern besteht, verleiteten zur Prüfung auf Cellobiose nach dem Verfahren von Skraup und König<sup>7</sup> mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Es konnte jedoch kein Acetylprodukt gefunden werden, welches auf das Vorhandensein einer Biose hätte schliessen lassen können.

Hydrolyse des Sericins mit conc. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Die oben gefundenen Sericinarten wurden im Verhältnis von 300 gr. durch Alkohol fällbares und 100 gr. in Alkohol lösliches Sericin gut gemischt und davon 50 gr. mit der dreifachen Menge H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> (spez. Gew. 1.8) und der fünf-fachen Menge Wasser versetzt. Unter Umschütteln geht der Seidenleim in Lösung; diese wurde zwölf Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Darauf auf ein Liter mit Wasser verdünnt und die H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> quantitativ mit Ba(OH)<sub>2</sub> nach der Tüpfelmethode ausgefällt. Der Ba SO<sub>4</sub>-Niederschlag wurde so lange mit kochendem Wasser nachgewaschen, bis eine Probe des Waschwassers keine Tyrosinreaktion mehr gab. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und zur Krystallisation eingedampft.

<sup>7</sup>) Monatshefte für Chemie 1901, 1011.

Durch fraktioniertes Auskrystallisieren wurden zwei Krystallisationen erhalten, welche vereinigt wurden. Krystalle A, Mutterlauge B.

Krystalle A. Die erhaltenen Krystalle wurden in wenig heissem Wasser gelöst und langsam eingeengt. Der erste Anschuss wog bei 110 Grad getrocknet 3·12 gr. und bestand aus Tyrosinnadeln, die mit Leucin verunreinigt waren. Um beide rein zu erhalten, wurden die Krystalle in heissem Wasser gelöst und durch systematisches Umkrystallisieren und Eindampfen verarbeitet. Wenn das auskrystallisierende Gemisch unter dem Mikroskop verhältnismässig mehr Leucin zeigte, wurde in der vierzigfachen Menge Wasser heiss gelöst, wenn Tyrosinnadeln vorherrschten, in der zwanzigfachen Menge Wasser. Dies wurde bis zum Verschwinden der Tyrosinreaktion fortgesetzt. Auf diese Weise wurde nach Entfärben der Lösungen und auskrystallisieren 2·37 gr. reines Tyrosin vom Schmelzpunkt 285° (unkorr.) erhalten und 0·75 gr. Leucin. Letzteres wurde in sein charakteristisches Cu-Salz übergeführt.

0·1474 gr. Subst. gaben 0·0368 g. Cu O.

In 100 Teilen:	gefunden	berechnet für Leucin Cu
Cu . . . . .	19·95 %	19·65 %

Aus der Mutterlauge der oben erhaltenen 3·12 gr. schweren Krystalle wurden 2·85 gr. Serin in Form seiner drüsenartigen Krystalle erhalten. Ein Teil desselben, dessen Schmelzpunkt bei 242 Grad war, wurde in's Cu-Salz verwandelt.

0·216 gr. Subst. gaben 0·064 gr. Cu O.

In 100 Teilen:	gefunden	berechnet für Serin Cu
Cu . . . . .	23·67 %	23·50 %

Aus der Mutterlauge der Serin-Krystalle fiel selbst bei langem Stehen nichts aus. Als dicker Syrup gewogen hatte sie ein Gewicht von 0·28 gr.

Mutterlauge B. Diese wurde mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem modifizierten Verfahren von Kossel und Kutscher auf den Gehalt der Hexonbasen untersucht. Statt des vorgeschriebenen Silbersulfates wurde frisch bereitetes Silberoxyd verwendet, da sich dieses erfahrungsgemäss in sehr feinverteiltes Sulfat umsetzt und den Endpunkt der Sättigung leichter und besser erkennen lässt. Gefunden wurden alle drei Hexonbasen: Arginin, Histidin und Lysin.

Zur Neutralisation der Argininlösung wurden 58 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$  H NO<sub>3</sub> Lösung verbraucht; entspricht 1·91 gr. Arginin. Der Hg-Niederschlag des Histidins war hellbrann gefärbt und lieferte nach der Vorschrift in das Dichlorid verwandelt 0·64 gr. salzsaures Histidin. Nach dem Umkrystallisieren zeigten die Krystalle den richtigen Zersetzungspunkt bei 234 bis 235 Grad.<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Kossel: Zeitschrift für phys. Chemie 28, 382.

0.094 gr. Subst. gaben 0.1174 gr. Ag Cl.

In 100 Teilen:	gefunden	berechnet für
		$C_6 H_9 N_3 O_2 \cdot 2 H Cl$
	Cl . . . . . 30.88 %	. . . . . 31.14 %

Der das freie Lysin enthaltende Syrup wog 2.37 gr. und lieferte 2.09 gr. rohes Lysinpikrat, welches dreimal umkrystallisiert wurde. Aus dem ersten Anschuss der schönen Krystalle, welche bei 105 Grad getrocknet wurden und bei 250 Grad den richtigen Zersetzungspunkt zeigten, wurden zwei Analysen gemacht: I. 0.203 gr. Subst. gaben 0.288 gr.  $CO_2$  und 0.0856  $H_2 O$ ; II. 0.120 gr. Subst. gaben 0.1696  $CO_2$  und 0.0511 gr.  $H_2 O$ .

In 100 Teilen:	gefunden		berechnet für
	I.	II.	$C_6 H_{14} N_2 O_2 \cdot C_6 H_3 N_3 O_7$
	C . . . . . 38.69 %	38.54 %	. . . . . 38.40 %
	H . . . . . 4.71 %	4.76 %	. . . . . 4.53 %

Bei der Hydrolyse von 50 gr. Sericin — mit einem Wassergehalt von 16.38 % — wurden gefunden:

Tyrosin . . . . . 2.37 gr.	Histidindichlorid . . . . . 0.64 gr
Leucin . . . . . 0.75 »	Arginin . . . . . 1.91 »
Serin . . . . . 2.85 »	Lysinpikrat . . . . . 2.09 »

Umgerechnet auf die Trockensubstanz in Prozentzahlen:

Tyrosin . . . . . 5.69 %	Arginin . . . . . 4.56 %
Leucin . . . . . 1.79 %	Lysin . . . . . 1.96 %
Serin . . . . . 6.81 %	Histidin . . . . . 1.02 %

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen und Mitteilungen des Siebenbürgischen Vereins für Naturwissenschaften zu Hermannstadt. Fortgesetzt: Mitt.der ArbGem. für Naturwissenschaften Sibiu-Hermannstadt.](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [65](#)

Autor(en)/Author(s): Türk Walter

Artikel/Article: [Über das Sericin und die quantitative Bestimmung seiner basischen Bestandteile. 77-81](#)