

Protoplasmaschicht (*P*), *D.* helle Dotterkugeln. Gezeichnet mit *cam. luc. Obj. DD. Oc. 2, Zeiss.*

Fig. 6. Segment (Kernpol) eines  $2\frac{1}{2}$  mm grossen Eies. Halbschematisch gezeichnet. *F.W.* Follikelwand<sup>1)</sup>, *F.E.* Follikelepithel, *P.* Protoplasma, *D.* Dotterkugel, *K.* Kern, *Ph.* der halbmondförmige, körnig-kugelige Theil des Protoplasma, der den Kern umgiebt.

Fig. 7. Der Kern eines  $2\frac{1}{2}$  mm grossen Eies, in Boraxcarmin gefärbt. Man bemerkt das grosse Kernkörperchen und die zahlreichen kleinen Nebenkeimflecken, die sich nicht so stark färben wie das grosse primäre.

## Über das Zustandekommen der sogenannten Eiweissreactionen.

Von

C. Fr. W. Krukenberg.

Die Eiweissnachweise scheiden sich naturgemäss in zwei Gruppen: in die Farbenreactionen und in die Fällungsnachweise. Letztere Kategorie zerfällt in zwei Unterabtheilungen: in die directen Fällungsmethoden, bei denen die Eiweisskörper als solche niedergeschlagen werden, und in die indirecten Fällungsmethoden (sog. Alkaloidreactionen), bei welchen eine schwer lösliche Verbindung geschaffen wird. Obschon die sog. indirecten Fällungen wegen des zusammengesetzteren Molecüls der dabei entstehenden Verbindung, theoretisch betrachtet, die empfindlichsten Nachweise abgeben müssen, so sind in letzterer Zeit doch die directen Niederschlagsmethoden die bevorzugteren geworden; denn diese bieten unter anderen Vortheilen vornehmlich den, bei Ausführung an den Lösungen verschiedener Albuminstoffe direct vergleichbar zu sein, während die indirecten Fällungsmethoden und ebenso die Farbenreactionen keinen Vergleich in der angegebenen Richtung ohne Weiteres gestatten. Das Zustandekommen der Farbenreactionen hängt ab von der Anwesenheit bestimmter Atomcomplexe, deren Existenz zwar bei jedem echten Eiweissstoffe gewahrt zu sein scheint, bei deren Ausfall der Kern der Verbindung jedoch keineswegs verändert zu sein braucht. Dass nicht auch bei vielen in-

<sup>1)</sup> Diese enthält mehrere Kerne, die hier nicht gezeichnet sind.

directen Fällungsmethoden die Existenz bestimmter Seitenketten wesentlich in Betracht kommt, wird erst noch zu beweisen sein.

Abgesehen von ihrer zweifelhaften practischen Bedeutung wird den sog. Eiweissreactionen jeder wissenschaftliche Werth so lange abgesprochen werden müssen, bis klargestellt ist, welche Atomgruppen für ihr Zustandekommen unbedingt erforderlich sind und durch sie indicirt werden. Zur Entscheidung dieser Fragen erschien mir die Untersuchung besonders solcher Substanzen dringend geboten, welche von den echten Eiweissstoffen in ihren Zersetzungsproducten oder in ihrer elementaren Zusammensetzung mehr oder weniger erheblich abweichen, mehrere Reactionen jedoch mit ihnen theilen. Stoffe dieser Art sind die Albuminoide und die Glieder der von mir jüngst<sup>1)</sup> abgegrenzten Gruppe der Skeletine. Die Repräsentanten beider Classen zeichnen sich nun leider aber durch eine Unlöslichkeit für Wasser aus, und vielen derselben ist auch eine grosse Resistenz gegenüber den proteolytischen Enzymen eigen so dass nur die Farbenreactionen der Eiweisskörper zu einer vergleichenden Prüfung im angegebenen Sinne Verwendung finden konnten. Hier zeigte sich nun aber auf's Schlagendste, dass die einzelnen Farbenreactionen der Eiweisskörper völlig inadäquaten Natur und schliesslich auch wohl wenig belangreich sind für der Nachweis einer Constanz des Kernes im Eiweissmolecül, indem sie meist nur Annexe, d. h. dem Stammkern angelagerte Atomgruppen betreffen, und deshalb das Eintreten der einen Reaction keineswegs das Fehlschlagen einer anderen von vornherein ausschliesst.

Die Erfahrungen über das Eintreten der **Millon'schen Reaction** scheinen mir den Schluss zu gestatten, dass dieselbe an einen Atomcomplex gebunden ist, der direct oder indirect als Tyrosin abgespalten werden kann. Entgegen dem Bedenken *Drechsel's*<sup>2)</sup>, das von *Erlenmeyer* und *Schöffler*<sup>3)</sup> beim Kochen von Elastin mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Tyrosin möge nicht dem Elastin, sondern einer Beimengung entstammen, muss ich darauf hinweisen, dass bisher noch alle Untersucher (so auch *W. Müller*) Tyrosin als Zersetzungsproduct des Elastins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure haben auftreten sehen, und

1) Grundzüge einer vgl. Physiologie der thierischen Gerüstsubstanzen. Heidelberg. 1885. S. 195 u. 215.

2) *Drechsel*, Chemie der Absonderungen und Gewebe. *Hermann's* Handbuch der Physiologie. Bd. 5. Th. 1. S. 603.

3) *Erlenmeyer* und *A. Schöffler*, Journ. f. pract. Chemie. Bd. 80. 1860. S. 357—359.

dass ich diese Angaben an möglichst rein erhaltenem Materiale aus dem Nackenbande vom Ochsen nur bestätigt fand. Ist Elastin, welches die *Millon'sche* Reaction giebt, thatsächlich frei von Schwefel, so kann die Tyrosinbildung nicht unabänderlich an die Gegenwart einer schwefelhaltigen Gruppe im Molecül geknüpft sein. Übrigens denken wir uns die Verhältnisse nicht so wie *Liebig*, der die Eiweisskörper und gewisse Albuminoide als gepaarte Verbindungen betrachtete, welche als Paarlinge unter anderm auch Tyrosin enthalten, sondern wir lassen als Paarling derselben nur eine oder mehrere Tyrosin bildende Gruppen zu.

Diesem Verhalten entsprechend, charakterisirt die *Millon'sche* Reaction die Tyrosin liefernden Eiweissstoffe, Albuminate, Proteide, Albuminoide (Keratin, Elastoidin<sup>1</sup>), Elastin) und Skeletine (Fibroin), während sämtliche Glieder dieser Classen, welche weder bei den Fäulnissvorgängen noch beim Kochen mit verdünnten Säuren Tyrosin als Zersetzungsproduct liefern (Collagen; Conchiolin, Spongin, Chitin), die *Millon'sche* Reaction nicht zeigen. Gegenwärtig hat diese Regel nur noch eine einzige Ausnahme zuzulassen: Cornein<sup>2</sup>) nämlich, welches mit verdünnten Säuren und siedendem Wasser, stundenlang mit siedender concentrirter Kalilauge behandelt und tagelang der abwechselnden Einwirkung von kräftiger Pepsinsalzsäure und alkalischer Trypsinlösung bei 38° C. ausgesetzt gewesen ist, giebt stets noch die *Millon'sche* Reaction, und so sehr man auch geneigt sein könnte, in den bei der Reaction sich ganz circumscripirt stärker röthenden Stellen der Corneinstückchen den Beweis für eine eiweissartige Beimengung des Corneins zu sehen, so lehrt doch die genaue mikroskopische Untersuchung, dass jene intensiver gefärbten Partien nur derbere und fester struirte, demnach auch corneinreichere sind als diejenigen, welche sich beim Kochen mit *Millon's* Reagens weit schwächer röthen. Aus Cornein ist bekanntlich aber kein Tyrosin zu erhalten gewesen; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Leucin und Cornikrystallin. Zwei Möglichkeiten sind hier indess noch immer zuzulassen: 1) liefert das Cornein vielleicht doch Tyrosin, denn so sicher scheint mir durch die bisher aus-

1) Vergl. *Krukenberg*, Über die chem. Beschaffenheit der sog. Hornfäden von *Mustelus* und über die Zusammensetzung der keratinösen Hüllen um den Eiern von *Scyllium stellare*. Mitth. a. d. zool. Station zu Neapel. Bd. 6. 1885. S. 286—296.

2) Vergl. *Krukenberg*, Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 17. 1884. S. 1843.

geführten Untersuchungen dessen Abwesenheit unter den Spaltungsproducten noch keineswegs verbürgt zu sein, und 2) könnte ja das unentzifferte Cornikrystallin eine complicirter zusammengesetzte Vorstufe des Tyrosin sein.

Hand in Hand gehend mit einem stärkeren oder schwächeren Ausfall sämmtlicher übrigen Eiweissreactionen, bietet die *Millon'sche* Probe quantitative Unterschiede nur bei den Hyalogenen (*Spirographin* und sog. *Hyalin* der *Echinococcus*blasen) dar; diese liegen darin begründet, dass die Hyalogene in den Geweben weitere Veränderungen durchmachten, ihren Eiweisscharakter dabei mehr und mehr einbüssten, um schliesslich vielleicht in echte *Hyaline* oder *Hyalinverbindungen* überzugehen.<sup>1)</sup>

1) Wäre von mir („Die *Hyaline*“, Würzburg 1883.) am *Spirographin* auch nicht der specielle Nachweis erbracht, dass die Hyalogene sich bei den einzelnen Proben gleich den Eiweisskörpern verhalten, ohne einen eiweissartigen Rest zu hinterlassen, in *Hyaline* übergegangen, dagegen auf die einzelnen Eiweissproben nicht mehr reagiren, so würden die quantitativen Schwankungen im Ausfall der Albuminreactionen an verschiedenen alten *Echinococcus*blasen allein schon darauf hinweisen, dass es sich bei diesem Hyalogene ebensowenig wie beim *Spirographin* um ein Proteid handelt. Wiederholt sah ich die Eiweissreactionen an *Echinococcus*blasen ausnehmend schwach ausfallen, aber auch alsdann nicht nach tagelanger Pepsineinwirkung (wodurch albuminöse Beimengungen doch so leicht den unverdaulichen Hyalogenen zu entziehen sind) verschwinden. Trotz des schwachen Ausfalls der Eiweissreactionen hatte das Hyalogen in diesen Fällen seine Unlöslichkeit für Wasser beibehalten, was beweist, dass sein unterschiedliches Verhalten von den Hyalinen nicht in der Verbindung mit einem eiweissartigen Paarlinge, von dem hier doch so gut wie nichts vorhanden war, begründet liegt. Dass, wie *Hammarsten* (*Pflüger's Archiv*. Bd. 36. 1885. S. 449) anzunehmen geneigt ist, Proteide, als deren einer Paarling ein Hyalogen resp. *Hyalin*, als deren anderer ein Albuminkörper fungirt, vorkommen können, habe ich niemals in Abrede gestellt, sondern bei Besprechung des sog. *Collagens* (*Chondrin* und *Chondroitinsäure*. Sep.-Abdr. a. d. Sitzungsber. d. Würzburger physik.-med. Gesellschaft. 1884. S. 4.) selbst hervorgehoben; wichtig ist für mich jedoch, dass Hyalogene reiner Form, wie solche im *Spirographin* und im sog. *Hyalin* der *Echinococcus*blasen vorliegen, nicht proteider Natur sind. Dass deren Unlöslichkeit für Wasser auch nicht auf einer Doppelverbindung mit Mineralbestandtheilen beruht, wie *Schmiedeberg* (*Mittheil. a. d. zoolog. Station zu Neapel*. Bd. 3. 1882. S. 387) für's *Onuphin* entwickelte, hätten schon *Lücke's* Analysen (*Virchow's Archiv* Bd. 19. 1860. S. 189) alter *Echinococcus*blasen lehren können, denen gemäss diese nur  $0,29 \frac{0}{0}$  anorganische Stoffe enthalten. Die Unhaltbarkeit von *Schmiedeberg's* sowie von



Einen beschränkteren Verbreitungskreis als die *Millon'sche* Probe besitzt die **Adamkiewicz'sche Reaction** sowie die **Kochprobe mit Salzsäure**. Eine allgemeinere Regel für das Eintreten und Nichteintreten beider Reactionen lässt sich zur Zeit noch nicht aufstellen. Gewisse Wasser abspaltende Processe, welche die Eiweisskörper in Elastine oder in Keratine verwandeln, rauben jenen die Fähigkeit, auf beide Proben zu reagiren oder setzen ihre Reactionsfähigkeit wenigstens sehr herab. Beide Reactionen können unter Umständen quantitativ sehr verschieden ausfallen, und zwar an Präparaten, die durch Eiweissstoffe in keiner Weise verunreinigt sind; diese Erscheinungen beruhen einerseits darauf, dass unter der Bezeichnung Elastin, Keratin und Collagen Substanzen verschiedener Entwicklungsphasen einbegriffen werden müssen, dass altes Elastin oder altes Collagen nicht das nämliche ist als frisch angebildetes; andererseits finden derartige Differenzen aber auch darin ihre Erklärung, dass von den chromophoren Gruppen, von welchen die echten Eiweissstoffe eine grössere Anzahl in ihrem Riesenmolecül enthalten, in den betreffenden Eiweissderivaten vielleicht nur noch zwei oder gar nur noch eine sich erhalten hat. So erklärt es sich, wenn Keratin beim Kochen mit concentrirter, roher Salzsäure in dem einen Falle eine schwach violettrothe Färbung der Säure ertheilt, in einem anderen dagegen diese Farbenreaction ausbleibt, oder wenn Fibroïn und Keratin bei Anstellung der *Adamkiewicz'schen* Probe nur zu Beginn des Kochens eine leichte Violettfärbung erkennen lassen, indem die Flüssigkeiten bei fortgesetztem Sieden ihre Farbe nicht in Purpurroth, sondern in ein unansehnliches Braungelb verändern. Sowohl bei der Koch-

---

*Landwehr's* ursprünglicher, bereits von *Giacosa* (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. 7. 1882. S. 52) angegriffener Auffassung, dass die Hyalogene nur Gemische von Eiweisskörpern und Hyalinen resp. reinen Kohlehydraten seien, würde schon ein einfacher Lösungsversuch an der unveränderten Substanz darzuthun geeignet gewesen sein, und nicht weniger unzutreffend erweist sich in ihrer Allgemeinheit die zuerst von *Giacosa* geäusserte, später auch von *Landwehr* (*Zeitschr. f. physiolog. Chemie.* Bd. 9. 1885. S. 366) und für das Glykoproteïd auch von *Hammarsten* vertretene Ansicht, dass es sich bei den Hyalogenen resp. Hyalinen um die chemische Verbindung von einem Kohlehydrate mit einer Globulinsubstanz handle. Wenn so einfach die Dinge lägen, wie würden dann die doch auch von *Hammarsten* (a. a. O., S. 397 und 398) erkannten intermediären stickstoffhaltigen Producte, welche mir keine Eiweissreactionen zeigten, überhaupt nur entstehen können!

probe mit Salzsäure wie auch bei der *Adamkiewicz*'schen Reaction kommt viel auf die Ausführung selbst an; ersteren Nachweis führe ich stets mit concentrirter, roher Salzsäure aus und setze das Kochen mit der zu prüfenden Substanz 5 Minuten lang über freier Flamme fort, die Eiweissprobe nach *Adamkiewicz* stelle ich schon seit Jahren ähnlich wie *Hammarsten*<sup>1)</sup> an. Die im Folgenden mitgetheilten Resultate sind unter genauer Beachtung dieser Vorschriften gewonnen, und speciell diejenigen, welche auf der *Adamkiewicz*'schen Reaction basiren, unter strenger Einhaltung der *Hammarsten*'schen Modification. Übrigens sind die aus den eiweissartigen Materien entstehenden farbigen Producte weder beim Verfahren nach *Adamkiewicz*, noch beim Kochen mit Salzsäure<sup>2)</sup> allemal die nämlichen. Betreffs letzterer Reaction habe ich in einer anderen Abhandlung<sup>3)</sup> einige Beispiele angeführt, und was die bei der *Adamkiewicz*'schen Probe auftretenden violetten resp. purpurnen Farbentöne anbelangt, so sei nur darauf hingewiesen, dass die beiden Absorptionsstreifen, welche das Spectrum der Flüssigkeit nach einiger Zeit darbietet, nicht in allen Proben gleich orientirt sind; bei Beginn der Reaction zeigt sich ein breites Band zwischen D und E, dem sich bald ein zweiter, nach ca. 24 Stunden zu gleicher Ausdehnung angewachsener Streifen etwa zwischen b und F hinzugesellt, welcher von *Adamkiewicz*<sup>4)</sup> allein gesehen wurde.

Sämmtliche Eiweissstoffe, die Albuminate (mit Einschluss der echten Albumosen und der echten Peptone) und gewiss auch alle Proteide<sup>5)</sup> zeigen die *Adamkiewicz*'sche Reaction ausgesprochen scharf; Andeutungen derselben findet man fernerhin bei Keratinen (z. B. aus Kuhhorn dargestellt) und beim Fibroin, während Conchiolin, Cornein, Spongine, Elastoidin, die reinen Collagene mit ihren Spaltungsproducten (den sog. Leimpeptonen) und die Elastine sich und die Flüssigkeit dabei nur gelb oder braungelb färben. Einen

1) *O. Hammarsten*, Arch. f. d. gesammte Physiol. Bd. 36. 1885. S. 389. Anm. 1.

2) Das Spectrum der Reaction ist dargestellt und näher beschrieben in meinem Aufsätze „Zur Charakteristik einiger physiologisch und klinisch wichtigeren Farbenreactionen“. Würzburg. 1884.

3) *Krukenberg*, Fortgesetzte Untersuchungen über die Skeletine. Zeitschrift für Biologie. 1885.

4) *A. Adamkiewicz*, Arch. f. exp. Pathologie und Pharmak. Bd. 3. 1875. S. 419.

5) Casein giebt die Reaction gut.

leichter rosa Anflug nimmt beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure auch das Chitin an, bevor es sich löst.

Die Salzsäurereaction gelingt an einigen Substanzen, an welchen der Nachweis von *Adamkiewicz* versagt oder wenigstens unzuverlässig bleibt. So nimmt concentrirte, rohe Salzsäure beim Kochen und Eindampfen (am besten auf dem Wasserbade) mit Fibroïn eine prachtvoll blauviolette Färbung an, und auch am Elastin (aus dem Nackenbande vom Ochsen) wie am Elastoïdin stellt sich eine Violett- oder Purpurfärbung mit voller Deutlichkeit ein, wenn schon dieselbe bei den letzten beiden Substanzen länger auf sich warten lässt; unsicher bleibt das Resultat bei den Keratinen. Zugleich färben sämmtliche Stoffe, welche die *Adamkiewicz*'sche Reaction geben, auch die siedende Salzsäure in der für die Eiweisskörper charakteristischen Weise. Beim Erhitzen mit Corneïn, Conchiolin, Spongin oder Chitin nimmt concentrirte, rohe Salzsäure nur eine gelbe, später eine bräunliche Farbe an, obschon, wie wir sahen, das Corneïn durch *Millon's* Reagens bei Siedetemperatur geröthet wird.

Die **Xanthoproteinreaction** erstreckt sich ausser auf die Eiweissstoffe, die Albuminate, Proteide und Albuminoïde auf das Fibroïn und Corneïn unter den Skeletinen, während die gelben oder bräunlich gelben Salpetersäurelösungen von Spongin wie Conchiolin nach dem Ammoniakzusatze gelb bleiben, niemals sich auch nur in's Bräunliche verfärben. Beim Lösen von Corneïn in concentrirter Salpetersäure ist die starke Entwicklung von Stickstoffdioxyd bemerkenswerth.

Der Ausfall der **Biuretprobe** ist bei den einzelnen, in Betracht kommenden Stoffen insofern Wechsell unterworfen, als es zum Entstehen der Purpurfärbung bald eines stärkern Erhitzens der zu prüfenden Substanz (Harnstoff) oder eines längern Erwärmens mit der Lauge (Conchiolin) bedarf, bald dagegen ein einmaliges Aufkochen der fertig gestellten Probe (Albuminstoffe) oder allein schon ein Mischen mit der Lauge und dem Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur (Albumosen und Peptone) zur Hervorrufung der Färbung ausreicht. Diese Differenzen beweisen, dass die sich durch Kupfervitriol bei alkalischer Reaction röthenden löslichen Producte nur in den Albumosen und Peptonen als solche vorgebildet sind, aus den Eiweisskörpern im engeren Sinne, den Albuminoïden und Skeletinen dagegen erst unter der Einwirkung der Lauge mehr oder weniger leicht hervorgehen. Die Skeletine bieten in dieser Beziehung eine vollständige Skala dar,

indem die zum Eintreten der Biuretprobe erforderliche Transformation beim Fibrin schon in der Kälte rasch erfolgt, schwieriger beim Spongin und erst nach anhaltendem Kochen oder erst bei Anwendung einer concentrirteren Lauge auch das Conchiolin wie Cornein ergreift. Reines Chitin geht nach stundenlangem Kochen mit verdünnter Natronlauge niemals Zersetzungen ein, welche zu Producten führen, die sich mit Kupfervitriol röthen; eher entstehen bei dieser Operation Körper, welche auf die Kupferverbindung beim Kochen reducirend wirken.

Ganz abgesehen vom Verhalten des eigentlichen Biurets (als Zersetzungsproduct des Harnstoffs) bei der Probe, zeigt der positive Ausfall derselben am Conchiolin wie am Spongin, dass dieser unabhängig ist von der Gegenwart echter Albumosen und echter Peptone; denn die löslichen Producte, welche jene beiden Skeletine bei den verschiedenartigsten Umsetzungen liefern, reagiren weder auf die Xanthoprotein- noch auf die *Millon'sche* Probe und können deshalb unmöglich den echten Albumosen oder Peptonen zugezählt werden; ebenso verhält es sich mit dem Collagen, dessen albumose- und peptonartigen Zersetzungsproducte, *Hofmeister's* Semiglutin und Hemicollin, zwar durch Natronlauge und Kupfersulfat purpurn gefärbt werden, sich aber beim Kochen mit *Millon's* Reagens nicht röthen. Die gegentheilige Angabe von *Hofmeister*<sup>1)</sup>, dergemäss Semiglutin durch *Millon's* Reagens schwach rosa gefärbt wird, hat ihren Grund in einer Verunreinigung seines Präparates durch echte Albumosen oder durch echte Peptone.

*Nencki's* Untersuchungen<sup>2)</sup> ergaben für das Glutin, *Waelchli's* Untersuchungen<sup>3)</sup> für das Elastin, dass aus diesen Stoffen bei der Fäulniss weder Indol noch Phenol gebildet wird. Stillschweigend scheint von diesen Autoren angenommen zu werden, dass, hinsichtlich der **Indolabspaltung**, Schmelzen mit Ätzkali dem Fäulnissvorgange gleichzustellen ist, und dass einer Indolbildung nur diejenigen albuminoïden Körper fähig sind, welche bei der Fäulniss oder beim Kochen mit verdünnten Säuren neben Leucin auch Tyrosin und von flüchtigen Fettsäuren vorwiegend Buttersäure

1) *Hofmeister*, Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. 2. 1878. S. 306.

2) *Nencki*, Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern. 1876.

3) *G. Waelchli*, Journ. f. pract. Chemie. N. F. Bd. 17. 1878. S. 71.



neben Valeriansäure, nicht fast nur Essigsäure bilden. Nach meinen Erfahrungen bestehen indess bezüglich der Indolbildung zwischen den Producten, welche durch schmelzendes Kali erhalten werden, und denen, welche Kochen mit verdünnten Säuren oder Fäulnisprocesse entstehen lassen, erhebliche Abweichungen, und ich stehe nicht an, die Zersetzung durch Fäulnis und die Zersetzung durch Schmelzen mit Kali als zwei ganz inadäquate Procedures zu betrachten. Speciell die Skeletine (gleichgültig, ob sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Leucin nur Glykocoll oder auch Tyrosin geben) liefern in's Gesammt, mit Kali geschmolzen, unzweifelhaft Indol, d. h. wenn wir unter dieser Bezeichnung die chemisch gewiss nahe verwandten Stoffe verstehen, welche durch den penetranten, sog. Indolgeruch, durch das Auftreten einer kirschrothen Färbung auf Zusatz von salpetriger Salpetersäure oder beim Einlegen eines mit Salzsäure getränkten Fichtenspahns charakterisirt sind. Nach subtilster Reinigung, nach stunden- (Cornein, Conchiolin) oder tagelang (Chitin) unterhaltenem Auskochen mit mehrfach erneuerten Portionen concentrirter Kalilauge und 20stündigem Erhitzen mit Wasser auf 170—200° C. im zugeschmolzenen Glasrohre (Cornein, Conchiolin, Fibroin), Chitin selbst nach dem Fällen der salzsauren Lösung durch Wasserzusatze, lieferten diese Stoffe mit Kali geschmolzen regelmässig ein stark indolhaltiges Destillat; die Mittheilungen, in denen nur eines spurenweisen Auftretens von Indol unter den Zersetzungsproducten der Skeletine durch schmelzendes Kali gedacht wird, beruhen durchgängig auf einer nicht lange genug unterhaltenen Destillation und auf einem Zurückbleiben des Indols in der Schmelze. Besonders für's Chitin ist mir dieser Befund lange Zeit sehr zweifelhaft gewesen und wurde von mir auch früher<sup>1)</sup> auf Beimengungen bezogen. Wiederholungen meiner bereits 1881 angestellten Versuche bestätigten indess die Constanz der Indolbildung, und die Reinigungsweise des dazu verwendeten Chitins verbürgt mir jetzt, dass sich aus diesem ebenso wie aus den übrigen Skeletinen beim Schmelzen mit Kali regelmässig Indol abspaltet. Beim Schmelzen von Aetzkali mit Chitin constatirte *Ledderhose*<sup>2)</sup> unter den Zersetzungsproducten nur die Anwesenheit von Essigsäure und Butter-

1) *Krukenberg*, Vgl.-physiologische Studien. II. Reihe. I. Abth. Heidelberg. 1882. S. 60.

2) *Ledderhose*, Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. 2. 1878. S. 218.

säure, *Sundwik*<sup>1)</sup>) fügte beiden Säuren noch die Oxalsäure hinzu, auf Indol scheinen aber auch diese beiden Untersucher nicht geprüft zu haben. Völlig unverständlich würde es sein, wenn bei diesem Sachverhalte durch die Einwirkung schmelzenden Kalis weder aus Elastin, noch aus Collagen Indol zu gewinnen wäre. Mag es nun theilweise auch darauf beruhen, dass zum Eintreten der einen oder anderen Eiweissreaction ein Schwefelgehalt der Substanz unerlässlich, für die Bildung des Indols aber nicht erforderlich ist, oder auch darin seinen Grund haben, dass die Indolnachweise weit empfindlicher als manche Eiweissproben sind, so steht doch so viel fest, dass kein einziger der in Anwendung gebrachten Eiweissnachweise den Verbreitungskreis aufzuweisen hat, welcher den durch die Indolabspaltung ermöglichten Reactionen zukommt. Selbst die Xanthoproteinreaction, welche, wie wir sahen, am Conchiolin, Spongin und Chitin ausbleibt, steht dem Indolbildungsvermögen in ihrer allgemeinen Verbreitung nach.

Unlösliche eiweissartige Gewebsbestandtheile können durch immerhin geringfügige Eingriffe (z. B. durch schwache electriche Reize) hyalinisiren, d. h. für Wasser und für die Gewebssäfte löslich werden; in der Chondroitinsäure kennen wir eine Substanz, die durch kurze Aufbewahrung im lufttrockenen Zustande ihre Fällbarkeit durch Essigsäure, die für das frische Präparat eine quantitative ist, vollkommen einbüsst, und zahlreiche Albumin- und Nichtalbuminstoffe verlieren bekanntlich durch ein längeres Verweilen in fester Form ihre Löslichkeit; doch nur eine Substanz ist bislang bekannt geworden, welche in fester Secretform abgeschieden (also den Lebensinflüssen entzogen) einer weitem, uns noch ganz räthselhaften Metamorphose unterliegt, in Folge deren sie ihr Vermögen, durch Pepsinsalzsäure verdaubar zu sein, verlustig geht und in einen völlig unverdaulichen Körper umgewandelt wird. Dieses ist die keratinogene Materie, deren Transformation von mir am Schalenkeratin der Selachiereier verfolgt wurde und welche, in ihrer Vollständigkeit zwar noch ganz vereinzelt dastehende Beobachtung Angaben anderer Forscher jedoch auf die Gesamtzahl der Keratine zu verallgemeinern gestatten.

Ohne einen Zusammenhang zwischen dem Unverdaulichwerden des Schalenkeratins für Pepsinsalzsäure und seiner Zersetzungsweise durch verdünnte Schwefelsäure zu ahnen, hatte ich schon

1) *Sundwik*, *ibid.* Bd. 5. 1881. S. 388.

vor mehreren Jahren gefunden<sup>1)</sup>, dass die unverdaulich gewordenen Schalen der bereits abgelegten Selachiereier nicht, wie die peptisch verdaubaren Hüllen der intrauterinen Eier, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, reichlich Leucin neben Spuren von Tyrosin, sondern umgekehrt viel Tyrosin und nur wenig Leucin liefern, sich demnach wie veritabeles Keratin verhalten. Diese Beobachtung veranlasste mich, das **Verhalten** der einzelnen Albuminoide und Skeletine **zu den proteolytischen Enzymen**, mit specieller Rücksicht auf ihre Zersetzungsproducte noch einmal näher zu studiren. Die Untersuchungen haben jedoch nicht den gewünschten Erfolg gehabt; es ergab sich nämlich, dass unter den völlig unverdaulichen Skeletinen sich sowohl solche finden, welche (wie Spongin und Conchiolin) durch siedende Schwefelsäure zersetzt, keine nachweisbare Mengen von Tyrosin liefern, sondern hauptsächlich nur Leucin oder Glycin, als auch solche (Fibroin), bei welchen Tyrosin neben Leucin reichlich unter den Spaltungsproducten erscheint. In beiden Classen der unverdaulichen Skeletine und Albuminoide finden sich ferner auch Repräsentanten, welche durch überhitztes Wasser vollständig (Spongin) oder bis auf höchst geringe Reste (Keratine) gelöst werden, und mit alleiniger Ausnahme des Chitins sind schliesslich auch Albuminoide wie Skeletine einer Albumosen- und Peptonbildung fähig, wenschon es bei einigen derselben aus selbstverständlichen Gründen nur zur Entstehung von sog. Leimpeptonen kommen kann.

Liegt der Grund für das Unverdaulichwerden von Substanzen auch nicht so offen zu Tage, als es anfangs scheinen konnte, so wird doch noch immer dabei an chemische Veränderungen im Molecül gedacht werden müssen, denn dass rein texturelle Verdichtungen daran die Schuld tragen, wie von einigen Pathologen angenommen ist<sup>2)</sup>, wird kaum denkbar sein; jedenfalls sind es aber wenig in die Augen springende chemische Wechsel, welche aus einem verdaulichen Körper einen unverdaulichen werden lassen, und auch die Frage verdient wohl eingehender discutirt zu werden, ob enzymatisch schwer angreifbare, lebende Gewebe nicht gerade durch Prozesse entgegengesetzter Art in leichter verdauliche todte verwandelt werden.

1) *Krukenberg*, Vgl.-physiolog. Studien. II. Reihe. I. Abtheil. 1882. S. 64.

2) Vgl. z. B. *v. Recklinghausen*, Handbuch der allg. Pathologie des Kreislaufs und der Ernährung. Stuttgart. 1883. S. 372 ff.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1885

Band/Volume: [NF\\_12\\_Supp\\_II](#)

Autor(en)/Author(s): Krukenberg Carl Friedrich Wilhelm

Artikel/Article: [Über das Zustandkommen der sogenannten Eiweissreactionen. 122-132](#)