

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Grundriss der Chemie

Wöhler's Grundriss der organischen Chemie

Fittig, Rudolf

1874

V. Proteinstoffe

V. Proteinstoffe.

Unter Proteinstoffen versteht man gewisse, unter einander sehr ähnliche, im Pflanzenreich und Thierreich sehr allgemein vorkommende, stickstoffhaltige Materien.

Bildung. Nur in den Pflanzen. Dem Thiere werden diese wichtigsten Bestandtheile seines Organismus fertig gebildet durch die Nahrung zugeführt und es vermag nur sich dieselben zu assimiliren und sie auf mannigfaltige Weise umzuändern.

Zusammensetzung. Bei allen Proteinstoffen so ähnlich, dass man vermuthen könnte, sie sei eigentlich gleich und es seien die gefundenen Abweichungen nur durch andere Materien bedingt, die sie in gewissermassen organisirter Verwebung beigemischt enthalten und von denen sie bisher nicht getrennt werden konnten. — Sie enthalten alle Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, aber den letzteren nur in so kleiner Menge, dass es nicht möglich ist, ihre Zusammensetzung durch eine wahrscheinliche Formel auszudrücken. Die folgende Zusammensetzung des Albumins giebt im Allgemeinen ein Bild von ihrer procentischen Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,5	pC.
Wasserstoff	7,0	„
Stickstoff	15,5	„
Sauerstoff	22,4	„
Schwefel	1,6	„

Eigenschaften. Die meisten Proteinstoffe haben, wie es scheint, zweierlei Zustände, einen löslichen, in dem sie gewöhnlich natürlich vorkommen und einen unlöslichen oder coagulirten, in den sie entweder freiwillig oder durch Einwirkung von Wärme oder Säuren übergehen. In der löslichen Form sind sie in den Pflanzen und Thiersäften enthalten und können meistens daraus durch Verdunsten bei einer unter 50° liegenden Temperatur gewonnen werden. Es ist jedoch äussert schwierig und kaum möglich, sie von allen fremden Substanzen vollständig zu reinigen. In diesem Zustande bilden sie durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. — Im unlöslichen coagulirten Zustande sind sie weisse, amorphe, meistens flockige oder klumpige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Massen. In verdünnten Mineralsäuren sind einige löslich. Concentrirte Essigsäure löst sie beim Erwärmen sämmtlich, aber die einen rasch, die anderen langsam. Auch verdünnte Kalilauge löst sie bei einer Temperatur von 60° sämmtlich nach einiger Zeit auf, unter Bildung von Schwefelkalium und anderen Zersetzungsproducten. Aus ihrer schwach essigsauren Lösung werden durch Kaliumplatincyänür und durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz weisse oder gelblich-weisse amorphe Niederschläge gefällt. Bei gelindem Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die salpetrige Säure enthält¹⁾, färben sie sich schön roth, mit einem Stich ins Violette. Von conc. Salzsäure werden sie in der Hitze sämmtlich gelöst und diese Lösung färbt sich bei längerem Kochen prachtvoll und sehr intensiv violettblau. Mit Zuckerwasser und conc. Schwefelsäure vorsichtig übergossen, färben sie sich anfangs roth, dann dunkelviolet und zwar um so schöner, je freier die Luft Zutreten kann.

¹⁾ Millon's Reagenz. Bereitet durch Auflösen von 1 Th. Quecksilber in 1 Th. kalter conc. Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser.

Zersetzungen. In höherer Temperatur werden sie unter Bildung von kohlensaurem Ammonium und zahlreichen anderen Producten zersetzt. Beim Aufbewahren in feuchtem Zustande gehen sie leicht in Fäulniss über und liefern dabei Ammoniak, Schwefelammonium, Säuren der Essigsäurereihe, Leucin (S. 96), Tyrosin (S. 393) und andere wenig bekannte Körper. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder besser mit Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür werden sie vollständig zersetzt unter Bildung von Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure (S. 172), Glutaminsäure (S. 176) und Ammoniak. Qualitativ ist das Resultat bei allen Proteinstoffen dasselbe, nur das relative Mengen-Verhältniss der einzelnen Zersetzungsproducte ist bei den verschiedenen Proteinstoffen ein ungleiches. — Bei der Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder saurem chromsaurem Kalium liefern sie zahlreiche Producte: Ameisensäure, Essigsäure und andere mit diesen homologe Säuren, Benzoësäure, Bittermandelöl und Aldehyde der Fettsäuren, Blausäure, Acetonitril und homologe Nitrile etc.

Die wichtigsten Arten der Proteinstoffe sind:

1. *Albumin* (Eiweiss). Man hat drei in ihren Eigenschaften etwas von einander abweichende Modificationen des Albumins: *Pflanzen-*, *Serum-* und *Eier-Albumin*, unterschieden. Das Pflanzen-Albumin ist in fast allen Pflanzensäften enthalten; das Serum-Albumin im Blutserum der Wirbelthiere, in der Lymphe, im Chylus, in Transsudaten und pathologischen Cystenflüssigkeiten, im Harn bei Nierenkrankheiten, reichlich im Colostrum und in geringer Menge in der Milch; das Eier-Albumin nur im Vogelei. — Das *Pflanzenalbumin* lässt sich nicht in reinem, uncoagulirtem Zustande aus den Pflanzensäften abscheiden. Das *Serumalbumin* erhält man am zweckmässigsten aus Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit durch Verdünnen mit 20 Vol. Wasser und Ausfällen der das Serumalbumin begleitenden Proteinstoffe durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder anhaltendes Einleiten von Kohlensäure. Die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit wird bei 40

eingengt und durch Dialyse von den Salzen getrennt oder mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Kohlensäure zersetzt — Das reine Serum-Albumin bildet mit Wasser eine klare, nicht fadenziehende Lösung, aus der es durch Alkohol gefällt wird. Dieser Niederschlag ist unmittelbar nach dem Fällen in Wasser löslich, geht aber schon nach wenigen Minuten in den coagulirten Zustand über. Durch Kohlensäure, verdünnte Mineralsäuren und Weinsäure wird es nicht gefällt, aber allmählich verändert und zwar um so rascher, je höher die Temperatur und je stärker die Säure ist. Conc. Salzsäure giebt in der Lösung einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Ganz neutrale Lösungen von Serumalbumin coaguliren bei 72—73°. Säuren oder Salze erhöhen, Alkalien erniedrigen die Coagulationstemperatur. Durch Schütteln mit Aether wird es nicht coagulirt. — Zur Darstellung des *Eieralbumins* wird das durch Leinwand gepresste und unter Abhaltung der Luft filtrirte Eiweiss in derselben Weise wie das Serumalbumin weiter gereinigt. Es gleicht in den meisten Eigenschaften vollständig dem Serumalbumin und wird auch bei derselben Temperatur coagulirt, lenkt aber die Polarisationssebene etwas schwächer nach links ab, giebt mit conc. Salzsäure einen in Wasser und überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslichen Niederschlag, wird durch Alkohol sofort und auch durch Schütteln mit Aether vollständig coagulirt. — Conc. Kalilauge zu der concentrirten Lösung der beiden Albuminmodificationen gesetzt, bewirkt die Bildung einer durchsichtigen, festen Gallerte von Kaliumalbuminat.

2. Casein. In der Milch und im Eidotter. Um es darzustellen, wird abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der weisse Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen noch nass mit Wasser und kohlensaurem Blei digerirt und die filtrirte, das Casein enthaltende Lösung, nach der Entfernung des Bleies mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, verdunstet. Oder man fällt die verdünnte Milch mit Essigsäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether, löst ihn dann in sehr verdünnter Natronlauge, fällt abermals mit

Essigsäure und wäscht wieder wie vorhin. — Die Natur des Caseins ist noch nicht genügend bekannt. Seine Löslichkeit in Wasser scheint nur durch die Gegenwart von Alkalien bedingt zu werden. Das alkalifreie Casein ist unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, aber leicht löslich in Wasser, welches sehr wenig Salzsäure oder Alkali enthält. Aus dieser Lösung wird es (bei Abwesenheit von phosphorsauren Alkalien) durch genaues Neutralisiren flockig, faserig, nicht gallertartig gefällt. In alkalischer Lösung und in der Milch wird es durch Kochen nicht coagulirt, die Lösung bildet nur an der Oberfläche eine Haut von coagulirtem Casein, die, wenn sie abgenommen wird, sich stets erneuert. Giesst man schwach alkalische Caseinlösungen in überschüssige Säuren, so scheiden sich flockige, in reinem Wasser lösliche Niederschläge ab, die Verbindungen des Caseins mit den Säuren sind. — Die eigentliche Coagulation des Caseins wird auf eine ganz eigenthümliche, bis jetzt nicht genügend erklärte Weise bewirkt, nämlich durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens. Abgerahmte Milch, mit einem kleinen Stückchen vom Kälbermagen (Lab) auf 50—60° erwärmt, coagulirt so vollständig, dass nur sehr kleine Mengen von Casein in den Molken aufgelöst bleiben. Das so gebildete, mit Fett gemengte Coagulum macht im getrockneten Zustande den *Käse* aus.

In coagulirter Form gleicht das Casein fast in allen Eigenschaften dem coagulirten Albumin.

3. Legumin. In den Hülsenfrüchten und vielen anderen Samen ist ein dem Casein sehr ähnlicher Proteinstoff enthalten. Um ihn darzustellen, werden zerstoßene und von den Schalen abgeseibte Erbsen, Bohnen, Linsen oder Wicken mit Wasser von 4—8° ausgezogen, die Lösungen klar decantirt und mit verdünnter Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit 40—50procentigem Weingeist übergossen und die dadurch brüchig gewordene Masse mit Weingeist und darauf mit Aether behandelt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Die rohe Auflösung wird schon für sich bald sauer von sich bildender Milsäure und gerinnt dadurch von selbst. Sie

gerinnt nicht beim Sieden, sondern bildet beim Abdampfen, wie die Milch, eine sich fortwährend erneuernde Haut. Der gelöste Zustand des Legumins scheint, wie beim Casein nur durch die Gegenwart von einem Alkali bedingt zu sein. Das auf die obige Weise abgeschiedene Legumin ist in kaltem und warmem Wasser nur in sehr unbedeutender Menge löslich, leicht aber in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten und auch in nicht zu verdünnter Essigsäure.

Dem Legumin sehr ähnliche, aber etwas davon verschiedene Proteinstoffe sind das *Conglutin* in den Mandeln (bitteren sowohl wie süßen) und den Lupinen und das *Glutencasein* (Paracasein) im Roggen- und Waizensamen. Sie lassen sich aus den Samen auf ähnliche Weise wie das Legumin isoliren.

4. Fibrin. Nur in unlöslichem Zustande bekannt. Scheidet sich freiwillig aus dem Blute ab, kurze Zeit nachdem dieses den lebenden Organismus verlassen hat und bildet den Hauptbestandtheil des Blutkuchens. Es ist im circulirenden Blute nicht enthalten, sondern bildet sich erst, wenn dieses den Körper verlassen hat, durch die Vereinigung von zwei einander sehr ähnlichen, im Blute und anderen thierischen Flüssigkeiten enthaltenen Eiweisskörpern, *fibrinogene* und *fibrinoplastische Substanz*. Die fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin) erhält man aus dem Blutserum, wenn man dieses nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Volumen Wasser durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder besser durch Einleiten von Kohlensäure fällt und den Niederschlag mit Wasser auswäscht. Die fibrinogene Substanz kann auf dieselbe Weise aus dem Herzbeutelwasser des Rindes oder aus Hydroceleflüssigkeit dargestellt werden. Beide Proteinstoffe sind unlöslich in Wasser und in gesättigter Kochsalzlösung, löslich in verdünnter Kochsalzlösung und sehr leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Löst man eine dieser beiden Substanzen in etwas verdünnter Kochsalzlösung und trägt von der anderen die gleiche Menge in feuchtem Zustande ein, so gerinnt nach einiger Zeit die ganze Masse zu Fibrin. — Das Fibrin ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, elastische, in

trocknem Zustande harte, spröde Masse. Es ist in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung unlöslich und quillt in letzterer, wie auch in Salpeterlösung stark auf.

Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blute wird verhindert, wenn man letzteres aus der Ader direct in eine conc. Lösung von schwefelsaurem Natrium fliessen lässt; sättigt man aber darauf die von den Blutkörperchen abgessene oder abfiltrirte Lösung mit Kochsalz, so entsteht ein flockiger Niederschlag, dessen wässrige Lösung nach kurzer Zeit zu Fibrin gerinnt.

Ein der fibrinogenen und fibrinoplastischen Substanz sehr ähnlicher Proteinstoff ist das *Globulin* in der Krystalllinse. Es gleicht diesen fast in allen Eigenschaften, aber es vermag weder mit dem einen, noch mit dem anderen der beiden Körper Fibrin zu bilden. Die neutrale Lösung des Globulins beginnt bei 73° sich zu trüben, wird aber erst bei 93° in Flocken coagulirt und nimmt dabei eine saure Reaction an.

5. Pflanzenfibrin (*Glutenfibrin*). In den Getreidearten ist ein Proteinstoff in geronnenem Zustande enthalten, der mit dem Thier-Fibrin grosse Aehnlichkeit hat. Man erhält ihn aus dem Mehl, in grösster Menge aus Waizenmehl, wenn man es mit Wasser zu einem steifen Teige anrührt, diesen in ein leinenes Tuch einbindet und durch längeres Kneten in Wasser Stärke und lösliches Albumin vollständig auswäscht. Es bleibt dann eine gelblich-graue, zähe, zu einer Haut ausziehbare klebende Masse zurück (*Kleber, Gluten*). Diese behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 0,1—0,15 procentigen Lösung von Kalihydrat (auf 100G rm. Kleber 3—4 Grm. Kalihydrat), versetzt die nach mehrtägiger Ruhe klar abgessene Flüssigkeit mit etwas überschüssiger Essigsäure und behandelt den Niederschlag ohne alle Erwärmung successive mit 60procentigem, dann mit 80procentigem und schliesslich mit absolutem Alkohol. Dabei bleibt das Glutencasein (S. 575) ungelöst, während das Glutenfibrin gelöst wird. Von den alkoholischen Flüssigkeiten wird die Hälfte abdestillirt und die nach dem Erkalten abgeschiedene Masse mit absolutem Alkohol und darauf mit Aether von Pflanzenleim (*Gliadin*), einem diesem sehr ähnlichen

Körper, *Mucin* oder *Mucedin*, und etwas Fett befreit und das Glutencasein durch wiederholtes Lösen in heissem, 60—70-procentigem Alkohol gereinigt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab. In Ammoniak quillt es zu einer Gallerte auf. Von verdünnten Alkalien wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren und Metallsalze flockig gefällt. — Beim Keimen der Samen geht dieser Proteinstoff in einen löslichen, noch nicht in reinem Zustande dargestellten Stoff, *Diastas*, über, der merkwürdig ist wegen seiner Eigenschaft, in Wasser gelöst, bei 50—70° grosse Mengen von Stärke in Traubenzucker zu verwandeln (vergl. S. 212).

6. Myosin (*Muskelfibrin*). Bildet den Hauptbestandtheil der Muskeln. Lässt sich am einfachsten erhalten durch Pressen frischer gefrorener, vorher blutfrei gemachter Muskeln; das ausgepresste, alkalisch reagirende Fluidum coagulirt allmählich. Oder man lässt das ausgepresste Fluidum tropfenweise in destillirtes Wasser fallen, um das Myosin sogleich zur Gerinnung zu bringen. — Es ist in Wasser unlöslich, ebenfalls unlöslich in concentrirter Kochsalzlösung, aber löslich in einer nicht über 10 pC. haltenden Lösung. In sehr verdünnter Salzsäure (4 CC. rauchende Säure auf 1 Liter Wasser) löst es sich leicht und kann aus dieser Lösung gleich nachher durch kohlensaures Natrium unverändert wieder gefällt werden, wird aber durch längere Berührung mit Salzsäure verändert. In verdünnten Alkalien löst es sich unter Bildung einer Alkaliverbindung, deren Lösung bei um so niedrigerer Temperatur coagulirt, je weniger alkalisch sie ist.

Im Eidotter, in der Krystalllinse und einigen Cystenflüssigkeiten finden sich dem Myosin sehr ähnliche Proteinstoffe.

7. Syntonin (*Parapecton*). Bildet sich aus dem Myosin bei der Auflösung in sehr verdünnter Salzsäure und aus allen anderen Proteinstoffen bei der Lösung in conc. Salzsäure. Wasser fällt aus dieser Lösung eine Verbindung des Syntonins mit Salzsäure. Es findet sich ferner als wahrscheinlich erstes Umwandlungsproduct der Proteinstoffe in der Magenflüssigkeit.

Wird am leichtesten erhalten durch Auflösen von coagulirtem Eiweiss oder reinem Fibrin in rauchender Salzsäure, Fällen der filtrirten Lösung durch Zusatz von Wasser, Wiederauflösen des Niederschlags in reinem Wasser und vorsichtiges Ausfällen mit kohlensaurem Natrium. Oder man wäscht zerhacktes Fleisch so lange mit Wasser, bis es farblos geworden ist, und behandelt es darauf mit sehr verdünnter Salzsäure (von 0,1 pC.), wodurch das Myosin in Syntonin verwandelt und gelöst wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird es durch Neutralisiren gefällt. — Frisch gefällt ist es ein gallertartiger, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und sehr verdünnten kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen coaguliren nicht beim Kochen, scheiden aber das Syntonin ab, wenn sie kalt mit Kochsalz, Salmiak und verschiedenen anderen Salzen versetzt werden.
