

sondere Maßnahmen in Frage. Welche der angeführten Mittel hier gegen die Korrosionsgefahr aufgewendet werden müssen, mit andern Worten: in welchen Gegenden sich die erhöhten Ausgaben für teure Schutzmaßnahmen lohnen, dies zu entscheiden, ist Sache der Praxis.

[A. 88.]

Über Keratin¹⁾.

V. Mitteilung.

Von A. HEIDUSCHKA.

Aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 7.5. 1924.)

Das Keratin bildet die verhornten oberen Schichten der Epidermis, also die sogenannten Hornsubstanzen des menschlichen und tierischen Körpers wie die Haare, Federn, Nägel, Hufe, Hörner usw. In ihrem natürlichen Zustande sind diese Produkte für das ganze Tierreich als Nahrungsstoffe unverwendbar, da sie als eine der auffälligsten Eigenschaften die besitzen, völlig unangreifbar gegenüber der Verdauung durch die proteolytischen Fermente zu sein. Nur eine Klasse des Tierreichs ist imstande, Keratin direkt zu verdauen, nämlich die Raupen der Pelzmotte *Tinea pellionella* und *tapecella* und die Mallophaga (*Liotheidae*, *Phylopteridae*, *Trichodectes*). Über die Verdauungsfermente dieser Tiere scheint aber bis heute noch nichts bekannt zu sein.

Durch ihre feste Beständigkeit gegenüber peptischer und tryptischer Verdauung und durch ihre relativ größte Resistenz gegenüber Säuren und Alkalien unterscheiden sich die Keratine von anderen Eiweißkörpern. Meist erst in der Wärme werden sie von Säuren und Alkalien angegriffen und je nach der Konzentration dieser Spaltungsmittel und nach den anderen Bedingungen gänzlich oder nur teilweise gespalten. Die tiefgehende Spaltung durch Säuren oder Alkalien bis zu den Eiweißbausteinen — den Aminosäuren, die das Keratinmolekül bilden — ist bereits vielfach durchgeführt worden, doch sind alle diese Methoden kaum für eine praktische Ausnutzung von Keratinprodukten, wie z. B. zur Herstellung von Futtermitteln, verwertbar, da die Trennung der entstehenden Abbauprodukte von den spaltungsfördernden Agenzen schwer durchführbar ist.

In neuerer Zeit²⁾ ist es nun gelungen, Keratinsubstanzen unter geeigneten Versuchsanordnungen nur durch Einwirkung von Wärme zu spalten.

Erhitzt man Horn bei atmosphärischem Druck, so verkohlt es bei etwa 300° stets unter Entwicklung von Verbrennungsgasen mit dem bekannten eigentümlichen Geruch. Wird Hornsubstanz im Vakuum erhitzt, so tritt bei etwa 250° eine langsame Abscheidung eines Destillates ein, das sich bei 270° vermehrt und braun färbt. In der Retorte verbleibt wiederum eine Kohle, die stark porös ist. Erfolgreich war erst das Erhitzen des Hornes in einem abgeschlossenen Raum. Dabei trat bei einer bestimmten Temperatur, die von der Erhitzungsdauer abhängig ist, eine Spaltung ein. Bei dieser Spaltung resultierten stark riechende Gase und eine dickflüssige braune Masse, deren Reaktion gegen Lackmus alkalisch war. Unter den Gasen sind Schwefelwasserstoff, Ammonium- und organische Schwefelverbindungen erkennbar.

¹⁾ Nach einem am 21. 12. 1923 gehaltenen Vortrag des Verfassers in der Dresdner Chem. Gesellschaft. Die vierte Mitteilung s. Z. phys. Ch. 126, 261.

²⁾ D. R. P. 321 382.

Dieser Spaltungsvorgang läßt sich durch folgende Annahme erklären. Durch den Einfluß der hohen Temperatur entsteht zunächst an den äußeren heißesten Stellen der Masse eine tiefgehende Zersetzung, wobei sich Ammoniak und Wasser bilden. Dadurch sind die Bedingungen zu einer schwachen alkalischen Hydrolyse gegeben. Die Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die Spaltung unter Druck bei niedrigerer Temperatur eintritt, sobald dem Horn Ammoniak im abgeschlossenen Raum von vornherein zugefügt wird. Auch ein Zusatz von Wasser erniedrigt — wie zu erwarten — die Spaltungstemperatur, aber nicht im gleichen Maße wie konzentrierte Ammoniaklösung.

Bei dieser Spaltung resultierte, wie schon oben gesagt, neben stark riechenden Gasen eine dickflüssige braune Masse, deren Reaktion gegen Lackmus alkalisch war, und die die üblichen Eiweißreaktionen mit positivem Ausfall gab. Bei der Lösung dieser dickflüssigen Masse in Wasser hinterblieb ein unlösbarer Rückstand, in dem eine Schwefelanreicherung festgestellt werden konnte.

Die weitere Untersuchung dieser dickflüssigen Masse, die ich eingehend mit E. Kommer³⁾ durchgeführt habe, ergab folgende Resultate. Bei diesem Spaltungsvorgange konnte es sich nur um eine partielle Hydrolyse der Hornsubstanzen handeln, bei der sich die partiellen Eiweißspaltprodukte — Proteosen und Peptone — ergeben.

Nach der von Pick⁴⁾ und anderen Autoren beschriebenen Methode, durch fraktionierte Fällung mit Neutralsalzen die einzelnen Proteosen zu isolieren, wurde unser Spaltungsprodukt untersucht. Es gelang so, durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat die nach unserer Art abgebauten Keratine in vier Keratosefraktionen zu zerlegen. Die Fraktionierung wurde in der üblichen Art bei verschiedener Konzentration und Reaktion der Hornlösung⁵⁾ durchgeführt, und die Fällungsgrenzen der einzelnen Keratosen zeigten, verglichen mit denen von Proteosen anderer Eiweißkörper (ermittelt von E. P. Pick, E. Zuntz⁶⁾ und anderen Autoren), geringe Unterschiede. Nach der Festlegung der Fällungsgrenzen der einzelnen Keratosefraktionen wurden die Keratosen rein dargestellt, und ihre Eigenschaften näher bestimmt. Zur Darstellung bedienten wir uns der von Pick⁷⁾ ausgearbeiteten Ammonium-Sulfat-Alkoholmethode und konnten mit dieser die Heterokeratose gut von der Protokeratose trennen, ferner die Deutokeratosen A und B in je zwei Anteile zerlegen und eine Deutokeratose C ebenfalls isolieren. Die in dieser Weise dargestellten Keratosen zeigten im reaktionellen Verhalten, verglichen mit den entsprechenden Proteosen, nur kleine Verschiedenheiten. In den Deutokeratosen A und B konnten wir an der charakteristischen Stelle die besonders starke Anreicherung der Kohlenhydrat- und Schwefelgruppe durch den kräftigen Ausfall der für diese Gruppen typischen Reaktionen nachweisen.

Außer dieser Isolierung der Keratosen und Festlegung ihrer Eigenschaften versuchten wir mit Hilfe der von Siegfried⁸⁾ beschriebenen Eisenmethode ein Keratinpepton aus den partiell hydrolysierten Hornsubstanzen zu isolieren. Nachdem wir die vorgespaltene

³⁾ Z. f. phys. Ch. 121, 221; 124, 32; 126, 181 u. 261.

⁴⁾ C. P. Pick, Z. phys. Ch. 24, 246; 28, 28 u. 219. C. Zuntz, ebenda 27, 219.

⁵⁾ Mit Hornlösung bezeichnen wir die in Wasser gelösten Keratinspaltprodukte.

⁶⁾ a. a. O.

⁷⁾ a. a. O.

⁸⁾ M. Siegfried, Über partielle Eiweißhydrolyse. Berlin 1916.

Hornsubstanz der peptischen Verdauung unterworfen hatten, gelang es uns, ein Keratinpepton zu isolieren und dessen Eigenschaften und Konstanten zu bestimmen. Aus den Mittelwerten der für die elementare Zusammensetzung dieses Keratinpeptones gefundenen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel:



Die spezifische Drehung des Peptons ergab für einzelne Präparate konstante Werte zwischen $-15,42^\circ$ bis $-15,92^\circ$.

Aus diesen angestellten Untersuchungen geht hervor, daß die durch Spaltung von Hornsubstanzen unter Druck erhaltenen Massen die gleiche Zusammensetzung besitzen wie andere partiell hydrolysierte Eiweißkörper. Es handelt sich also um ein für die Ernährung wichtiges Eiweißprodukt.

Einen Nachteil besitzen allerdings diese abgebauten Hornsubstanzen noch, sie schmecken sehr bitter. Es sind weitere Untersuchungen im Gange, um auch diesen Übelstand zu beheben.

[A. 93.]

Alkalimetrie des Zinkammonium-phosphats.

Von J. W. SPRINGER, Aussig a. E.

(Eingeg. 7.5. 1924.)

Die Bestimmung des Zinks, sei es gewichts-, maß- oder auch elektroanalytisch, ist ein Abschnitt in der analytischen Chemie, welcher ziemlich umfangreich ist, aber bis jetzt noch keine derartige Methode aufweist, welche eine schnelle und dabei einwandfreie Bestimmung gestattet, so wenigstens, wie es beispielsweise bei anderen Metallen der Fall ist, wie die volumetrische Bestimmung des Eisens, Mangans, Silbers usw., oder gewichtsanalytisch die Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim oder elektroanalytisch die Bestimmung des Kupfers. Dies hängt wohl in erster Linie damit zusammen, daß die Reaktionsmittel beschränkt bzw. zu allgemein sind, oder aber bei Verwendung einiger eine weitgehendste Trennung von anderen Metallen notwendig wird. Bei den volumetrischen Methoden kommt außerdem noch der Übelstand des ungenauen Tüpfelverfahrens hinzu. Die elektroanalytischen Methoden sind weniger in Anwendung, obwohl hier unter geeigneten Bedingungen eine einwandfreie Abscheidung des Zinks möglich ist.

Eine schöne und auch ziemlich genaue Methode zur Bestimmung des Zinks ist die Ammoniumphosphatmethode so, wie sie von Hugo Tamme empfohlen wurde und von G. Lösekann, Th. Meyer, M. Austin, besonders aber durch die Untersuchungen H. D. Dakins¹⁾ zu einer brauchbaren Methode ausgearbeitet wurde. Die saure Zinklösung wird in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (bei neutralen Lösungen setzt man 2—3 g Ammonchlorid zu) und nach dem Verdünnen auf 150 ccm auf dem Wasserbad erhitzt. Zu der warmen Lösung setzt man die zehnfache Menge des vorhandenen Zinks an Ammoniumphosphat zu und erwärmt weiter so lange, bis sich das zuerst amorph abgeschiedene Zinkammoniumphosphat in einen fein kristallinischen Niederschlag verwandelt hat. Die Umwandlung findet um so rascher statt, je mehr Ammonsalz vorhanden ist. Nach etwa einviertelstündigem Stehen filtriert man durch einen Platin-Gooch-Neubauertiegel oder Goochtiegel, wäscht mit 1%iger heißer Ammon-

phosphatlösung bis das Filtrat chlorfrei ist und dann einige Male mit kaltem Wasser. Nach dem Trocknen bei 100—105 ° C durch etwa 2 Stunden wähgt man den Tiegel mit Zinkammoniumphosphat ZnNH_4PO_4 . Faktor = 0,3664 Zn. Zur Bestimmung als Pyrophosphat erhitzt man den Tiegel mit dem getrockneten Zinkammoniumphosphat langsam im elektrischen Ofen auf 900—1000 ° C und wähgt als Zinkpyrophosphat $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_7$, Faktor = 0,4290 Zn.

Ist kein elektrischer Ofen vorhanden, so stellt man den Tiegel in einen großen Platintiegel und erhitzt zunächst im offenen, zum Schluß im bedeckten Tiegel mit voller Flamme eines brausenden Teclubrenners, oder vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Gut brauchbare Resultate konnte ich auch nach dem Glühen des Niederschlages im Platintiegel erhalten, wie es beim Magnesiumammoniumphosphat oft geschieht, nachdem vorher natürlich der Niederschlag auf einem gewöhnlichen analytischen Papierfilter gesammelt wurde.

Bei dieser Methode ist es natürlich ebenfalls notwendig, diejenigen Metalle vorher wegzuschaffen, welche unter denselben Umständen zur Abscheidung gelangen; dies gilt in allererster Linie dem Kalk, Magnesium, Eisen, Aluminium und Mangan. Das gestaltet sich bei dieser Methode aber besonders einfach, indem man nach K. Voigt die ammoniumsalzhaltige Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak und Ammoniumphosphat filtert. Alle genannten Metalle werden teilweise schon mit Ammoniak allein, die anderen aber mit Phosphat in ammoniakalischer Lösung zur Abscheidung gebracht, wobei das Zinkammoniumphosphat noch löslich ist und erst in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung ausfällt. Bemerkt muß jedoch werden, daß beispielsweise auch Kupfer nicht in größeren Mengen vorhanden sein darf, weil es mit Phosphat in stärkerer ammoniakalischer Lösung nicht fällt, aber dann später in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung nicht mehr ganz löslich ist und als Hydrat ausfällt. In solchen Fällen ist die Trennung mit Schwefelwasserstoff notwendig. Oder aber das Zink wird nach der Kupferelektrolyse bestimmt, wobei vorher eine schwefel- oder salpetersaure Lösung vorliegt, was der Genauigkeit jedoch keinen Eintrag tut.

Um nun die zeitraubenden Glühoperationen, besonders bei mehreren gleichzeitig auszuführenden Analysen zu ersparen, versuchte ich, das Zinkammoniumphosphat ähnlich den Vorschriften für die Alkalimetrie des Magnesiumphosphats nach Dr. Hundeshagen²⁾ zu titrieren, und erhielt sehr gute Resultate, natürlich ohne dabei behaupten zu wollen, daß die Methode allen Anforderungen entspricht, sondern es soll eben nur eine Abkürzung oder Erleichterung einer schon bestehenden Arbeitsweise sein und unser Bestreben muß auch weiterhin noch darauf gerichtet sein, das ideale Reaktionsmittel zu finden, welches die Abscheidung eines Metalles gestattet, ohne dabei andere entfernen zu müssen, wie es beispielsweise unter gewissen Bedingungen beim Nickel mittels Dimethylglyoxim der Fall ist.

Bis auf einige kleine Abänderungen ist die Arbeitsweise so, wie eingangs beschrieben und gestaltet sich wie folgt: Die saure Zinklösung mit etwa 0,1—0,25 g Zink wird in einem geräumigen Becherglas (500 ccm) mittels Ammoniak und Methyloange neutralisiert oder bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, auf dem Wasserbad erwärmt, und zu dieser Lösung wird die zehnfache

¹⁾ Z. analyt. Ch. 39, 273 [1900].

²⁾ Z. öff. Ch. 1911.