

Les produits provenant de la solution-mère du penta-acétate d'inosite représentent un mélange difficile à séparer. Après acétylation on a pu en retirer, grâce à sa faible solubilité dans l'alcool, de l'hexa-acétate de scyllite. Ce dernier est accompagné d'une petite quantité de penta-acétate de désoxy-inosite (p. de f. 190°).

Genève, Laboratoires de Chimie organique et
inorganique de l'Université.

120. Über die Fraktionierung von Gelatine

von R. Signer und H. Mosimann.

(25. VIII. 41.)

Theoretisches.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche hochmolekulare polydisperse Stoffe durch Fraktionierung in Reihen von Substanzen verschiedener mittlerer Molekulargewichte zerlegt. Die Tatsache, dass diese Aufteilung möglich ist, und dass viele Eigenschaften der erhaltenen Fraktionen, wie Löslichkeit, Lösungsgeschwindigkeit, Viskosität der Lösungen usw., systematisch mit der Molekelgrösse variieren, hat viel zur Abklärung des Baues hochmolekularer Verbindungen beigetragen. Die niedermolekularen Produkte aus einer solchen Reihe schliessen sich an die einheitlichen Substanzen an, mit denen man in der organischen Chemie seit langem umzugehen gewohnt ist, die höhermolekularen ergeben den systematischen Übergang zu den Stoffen mit ausgeprägten Kolloideigenschaften. Bei synthetischen Polymerisations- und Kondensationsprodukten ist die Möglichkeit gegeben, vom Monomeren aus durch die systematische Veränderung der Bildungsbedingungen zu ähnlichen Stoffreihen zu kommen. Mit der Erforschung hochmolekularer Stoffe durch Herstellung und Beschreibung polymerhomologer Reihen hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten insbesondere *Staudinger*¹⁾ mit seinen Mitarbeitern beschäftigt.

Vor etwa 10 Jahren wurde besonders lebhaft die Frage des Lösungszustandes solcher hochpolymerer Stoffe diskutiert. Auf der einen Seite wurde die Auffassung vertreten, kleine Einheiten, Moleküle aus einigen Dutzend Atomen, lagern sich zu Micellen zusammen. Während die Atome in der Molekel durch Hauptvalenz-

¹⁾ Vgl. die Mitteilungen über hochmolekulare Verbindungen von *Staudinger* und Mitarbeitern, sowie die Bücher „Die hochmolekularen org. Verbindungen“, Berlin 1932, Verlag J. Springer und „Org. Kolloidchemie“, Die Wissenschaften Bd. 93, Vieweg, Braunschweig 1940.

bindungen zusammengehalten werden, postulierte man zwischen den einzelnen Molekülen in der Micelle Nebenvalenzbindungen. Die Eigenschaften einer solchen Substanz sollten in erster Linie durch die Micellgröße bestimmt sein. Von der andern Seite wurde mit ebensoviel Bestimmtheit behauptet, dass wenigstens in verdünnten Lösungen homöopolarer Stoffe eine Dispersion bis zu den Molekülen vor sich gehe, wobei aber sehr grosse Moleküle aus tausenden von Atomen vorliegen sollen. Dagegen wurden auch von dieser Seite die heteropolaren Stoffe immer als zur Micellbildung besonders geeignet angesehen. Heute ist man sich wohl soweit einig, dass beide Arten von Lösungen, micellare und molekulare, vorkommen, wobei es auf die Natur des Gelösten, seine Konzentration und das Lösungsmittel ankommt.

Ein Stoff, der wohl allgemein zu den Micellbildnern gerechnet wurde, ist die Gelatine. Es ist bekannt, dass bei gewöhnlicher Temperatur Handelsgelatine nur in Konzentrationen unter 1% Sole bildet, wobei diese Konzentration von der Qualität der betreffenden Gelatine abhängig ist. Löst man Gelatine in einer geringen, zur Gelbildung nicht ausreichenden Konzentration in Wasser bei höherer Temperatur auf, kühlt nach dem Auflösen auf 20° ab, lässt bei dieser Temperatur in einem Thermostaten stehen und misst die innere Reibung des Sols, so stellt man fest, dass sie mit der Zeit ansteigt und erst nach einigen Tagen einen konstanten Wert erreicht. Die spezifische Viskosität

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (\eta = \text{Viskosität der Lösung}, \eta_0 = \text{Viskosität des Lösungsmittels})$$

beträgt nach dieser Zeit ein Mehrfaches des Wertes, den sie unmittelbar nach dem Abkühlen auf 20° hatte. Erwärmst man neuerdings auf etwa 50°, kühlt darauf wieder auf 20° ab, so findet man den Wert, wie man ihn zuerst sofort nach dem Temperaturausgleich mass. Beim Stehen erfolgt wieder der Anstieg wie vorher. Solche Viskositäts erhöhungen, die mit einer entsprechenden zunehmenden Opaleszenz der Lösung verbunden sind, lassen sich am einfachsten durch die Annahme einer Partikelvergrösserung oder Micellbildung erklären. Durch die Temperaturerhöhung werden die Micellen ganz oder teilweise zerlegt. Bei tieferer Temperatur bilden sie sich langsam wieder aus.

Es ist bekannt, dass z. B. die Alkalosalze höherer Fettsäuren, die Seifen, in Wasser gelöst ein ganz analoges Verhalten zeigen. Auch da ist Micellbildung die Ursache der sich mit der Zeit ändernden Viskosität. Löst man dagegen die gleichen Salze in Alkohol, so sind sie in diesem Lösungsmittel molekular dispergiert, und es tritt kein Ansteigen der inneren Reibung beim Stehen ein, wenn eine Lösung abgekühlt und bei tieferer Temperatur stehen gelassen wird.

Der Vergleich der micellar dispersen Stoffe, Seife und Gelatine, führt zu der Frage, ob es auch möglich sei, die Gelatine molekular

zu lösen. Sollte dies gelingen, so könnte weiter experimentell geprüft werden, ob die Moleküle der Gelatine von einheitlicher Größe seien, wie es bei den nativen Proteinen der Fall ist¹⁾, oder ob es sich um eine grosse Zahl verschiedener Molekulargewichte handelt, wie bei den Cellulose- oder den Kautschukderivaten²⁾ und den synthetischen Polymerisations- und Kondensationsprodukten. Endlich wäre es möglich, dass ähnliche Verhältnisse wie bei den Seifen vorliegen. Dann wäre die Gelatine aus Molekülen eines relativ niedermolekularen Polypeptides aufgebaut, wobei in Wasser diese Moleküle zu grossen Micellen aggregieren würden.

Wir stellten uns vor einigen Jahren die Aufgabe, den Lösungszustand der Gelatine weiter abzuklären. Nachdem Erfahrungen über die Fraktionierung polydisperser Methylcellulosen³⁾ und Nitrocellulosen⁴⁾ gesammelt waren, wurde die Frage geprüft, ob man auch die Gelatine in eine Reihe von Stoffen ähnlichen Baues, aber verschiedenen Molekulargewichtes zerlegen könne. Hierüber wird in dieser Arbeit berichtet. Unsere Beobachtungen zeigen eindeutig, dass dies der Fall ist. Mit den gewonnenen Fraktionen wurden verschiedene Untersuchungen ausgeführt in der Absicht, die Molekelformen und Größen, die Zahl der ionenbildenden Gruppen in der Molekel und die Aggregationsverhältnisse festzulegen. Ein Teil dieser Beobachtungen ist bereits veröffentlicht⁵⁾, über andere wird in dieser Zeitschrift demnächst berichtet.

Nach dem Vorausgegangenen ist es klar, dass zuerst eine zur Fraktionierung geeignete Lösungsform der Gelatine gefunden werden muss. Die bald mehr, bald weniger aggregierten wässrigen Sole bieten äusserst schlechte Voraussetzungen wegen der oben erwähnten Änderungen in der Partikelgröße. Vor etlichen Jahren stellte *v. Schroeder*⁶⁾ fest, dass eine längere Zeit gekochte Lösung von Gelatine nach dem Abkühlen die Fähigkeit verloren hat, ein Gel zu bilden. Die Viskosität einer solchen hinreichend lange gekochten Lösung ist zeitlich konstant, wenn sie erst erhitzt und nachher bei tieferer Temperatur aufbewahrt wird. Hier sind also die Voraussetzungen für eine Fraktionierung gegeben. Eine solche Lösung hat nach den sorgfältigen Beobachtungen *v. Schroeder's* alle Eigenschaften einer molekularen Dispersion. Dagegen sind natürlich die ursprüngliche und die

¹⁾ Vgl. *Svedberg* und *Pedersen*, Die Ultrazentrifuge, *Steinkopff*, Dresden und Leipzig 1940, S. 366 u. ff.

²⁾ Vgl. das in obiger Anmerkung ¹⁾ erwähnte Buch, S. 303.

³⁾ Vgl. *R. Signer* und *J. Liechti*, *Helv.* **21**, 530 (1938).

⁴⁾ Vgl. Dissertation *W. Fivian*, Über die Herstellung polymerhomologer Cellulosetrinitate, Bern, 1939.

⁵⁾ Vgl. *H. Mosimann*, Über die Herstellung und Eigenschaften von Gelatinefraktionen, Kunstdünger und Leim **35**, 299–303, 333–342, Nov. 1938, und Diss. *H. Mosimann*, Über die Herstellung und Eigenschaften von Gelatinefraktionen, Bern, 1937.

⁶⁾ Vgl. *P. von Schroeder*, *Z. physikal. Ch.* **45**, 75 (1903).

lange gekochte Lösung nicht identisch in ihren Eigenschaften, und es muss abgeklärt werden, was für Veränderungen beim Erhitzen vor sich gehen. In der Literatur finden sich hierüber noch verschiedene Ansichten. *Gerngross* und Mitarbeiter¹⁾ vermuten, dass es sich wohl um eine Micelldesaggregierung handle. Sie versuchten nämlich, die bei einer eventuellen Hauptvalenzsprengung neu auftretenden ionogenen Gruppen zu titrieren. Der Zuwachs an ionogenen Gruppen stand aber bei ihren Versuchen in keinem Verhältnis zu den riesigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften. Da die Genauigkeit der verwendeten Titrationsmethode nicht sehr hoch ist²⁾ und sich gegen die spezielle Versuchsdurchführung gewichtige Einwände erheben lassen³⁾, muss man sich zu der Schlussfolgerung von *Gerngross* kritisch einstellen.

Sheppard und *Houck*⁴⁾ kamen auf einem andern Weg zum entgegengesetzten Resultat, dass es sich nämlich um eine hydrolytische Spaltung von Hauptvalenzbindungen handle. Sie erhitzen Gelatinesole auf verschiedene Temperaturen und stellten fest, welche Zeiten nötig sind, um bestimmte Viskositätsverminderungen zu erreichen. Aus den Geschwindigkeiten des Viskositätsabfalls bei verschiedenen Temperaturen konnten sie mit Hilfe der *Arrhenius*'schen Gleichung die Aktivierungsenergie berechnen. Diese ist von der Grösse der Hydrolysenwärme, wie sie bei vielen andern Reaktionen bestimmt wurde. Die hier beschriebenen Versuche zeigen ebenfalls deutlich, dass es sich bei der irreversiblen Viskositätsveränderung um eine Hydrolyse handelt, wobei Hauptvalenzen gespalten und neue ionogene Gruppen gebildet werden⁵⁾.

Aber es lässt sich auch hochmolekulare, nicht erst hydrolytisch abgebauten Gelatine fraktionieren. Es stehen hiezu folgende Möglichkeiten zur Verfügung. Man kann erstens das Sol über etwa 40° erwärmen und die ganze Fraktionierung bei dieser höheren Temperatur durchführen. Unter diesen Bedingungen liegt molekulare Dispersion vor, wie aus der Viskosität zu ersehen ist. Zweitens können wir Gelatine statt in Wasser in wässerigen Lösungen von Harnstoff (4-molar) oder Thioharnstoff (1-molar) auflösen, oder schliesslich in Formamid. In allen diesen Fällen fehlen die durch die Aggregation⁶⁾ bedingten veränderlichen Viskositäten und auch die Gelbildung in höheren Konzentrationen. Sobald man aber den Harnstoff aus einer solchen Lösung entfernt, z. B. durch Dialyse, sind die Voraussetzungen

¹⁾ Vgl. *O. Gerngross, O. Graf Triangi* und *P. Koeppe*, B. **63**, 1603 (1930).

²⁾ Vgl. *G. M. Richardson*, Proc. Roy. Soc. [B.] **115**, 142 (1934); *C. Schmidt*, J. Biol. Chem. **82**, 587 (1929).

³⁾ Vgl. die in Anmerkung ⁵⁾, S. 1060, erwähnte Arbeit von *H. Mosimann*.

⁴⁾ Vgl. *S. E. Sheppard* und *R. C. Houck*, J. Phys. Chem. **36**, 2885 (1932).

⁵⁾ Vgl. die versch. Säurebindung der Frakt. Diss. *Mosimann*, l. c.

⁶⁾ Vgl. *J. R. Katz* und *J. E. Wienhoven*, R. **52**, 36 (1933).

für die Aggregation wieder gegeben, und sie tritt auch unverzüglich ein, was beweist, dass durch den Harnstoffzusatz die Gelatine nicht hydrolytisch abgebaut wird. Dass das Dispersionsvermögen des Wassers für Proteine durch gewisse organische Stoffe erhöht werden kann, ist seit langem bekannt. Diese Wirkung besitzen z. B. Amide¹⁾ oder phenolartige Stoffe²⁾. Auch wasserfreie Amide, wie Fomamid³⁾, oder wasserfreies Phenol⁴⁾ können als Lösungsmittel verwendet werden. Die konz. Harnstofflösungen erfreuen sich besonders häufigen Gebrauchs, wenn es sich darum handelt, in Wasser schwer lösliche Proteine zu dispergieren⁵⁾. Doch wurden Einwände gegen diese Lösungsmittel vorgebracht, weil man feststellen konnte, dass native, wasserlösliche Proteine, in konz. Harnstofflösungen dispergiert, nach Wegdialysieren des Harnstoffs wasserunlöslich waren⁶⁾. Ferner konstatierte man bei gewissen Proteinen, z. B. Pferdehämoglobin, ein augenblickliches Absinken des Molekulargewichts auf die Hälfte des in Wasserlösungen gemessenen Wertes⁷⁾.

Bei Gelatine, die bei der Herstellung einer so energischen Vorbehandlung unterworfen wird, wie sie das Säuern oder Kälken darstellt, scheint die Gefahr von Veränderungen durch Harnstofflösungen usw. klein zu sein. Versuche zeigten, dass einzig in Formamidlösungen innert 48 Stunden ein gerade merkbares Absinken der Viskosität eintritt, offenbar durch die Wirkung geringer Mengen von Ameisensäure, die aus dem Formamid schwer zu entfernen sind.

In unsren Versuchen wurde eine durch Hydrolyse abgebauten Gelatine fraktioniert, sowie eine nicht abgebauten in Harnstoff und Wasser gelöste.

Die Aufteilung in Molekülen verschiedener Grösse kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen, einmal durch teilweises Ausfällen des gelösten Stoffes⁸⁾, oder durch teilweises Auflösen der festen Substanz⁹⁾. (Fraktionierte Fällung oder Auflösung.) In dieser Arbeit wurde die fraktionierte Fällung mit Alkohol angewendet.

Liepatoff und *Putilowa*¹⁰⁾ haben früher Gelatine durch fraktionierte Auflösung aufgeteilt. Die genannten Autoren extrahierten Gelatine

¹⁾ Vgl. *K. Spiro*, Z. physiol. Ch. **30**, 182 (1900); *W. Ramsden*, J. Physiol. **28**, 23 (1902).

²⁾ Vgl. *R. C. Rose* und *H. W. Cook*, Can. J. Research **12**, 63 (1935); *H. W. Cook* und *R. C. Rose*, Can. J. Research **12**, 248 (1935); *A. G. McCalla* und *N. Gralén*, Nature **146**, 60 (1940).

³⁾ Vgl. *Ostromysselensky*, J. pr. [2], **76**, 267 (1907).

⁴⁾ Vgl. *R. O. Herzog* und *M. Kobel*, Z. physiol. Ch. **134**, 296 (1924).

⁵⁾ Vgl. *D. B. Dill* und *C. L. Alsberg*, J. Biol. Chem. **65**, 279 (1923); *M. L. Anson* und *A. E. Mirsky*, J. gen. Physiol. **17**, 151 (1933).

⁶⁾ Vgl. *N. F. Burk* und *D. M. Greenberg*, J. Biol. Chem. **87**, 197 (1930).

⁷⁾ Vgl. *J. Steinhardt*, J. Biol. Chem. **123**, 543 (1938).

⁸⁾ Vgl. z. B. *B. R. Signer* und *J. Liechti*, Helv. **21**, 530 (1938).

⁹⁾ Vgl. *H. Dolmetsch* und *F. Reinecke*, Zellwolle **5**, 219 (1939).

¹⁰⁾ Vgl. *S. N. Liepatoff* und *J. N. Putilowa*, Koll. Z. **71**, 83 (1935).

zuerst mit Wasser bei 15° . Das Gelöste teilten sie durch Alkoholfällung in zwei Unterfraktionen. Dann extrahierten sie den beim ersten Ausziehen ungelösten Teil mit Wasser von 22° und teilten das Gelöste mit Alkohol analog auf. Da bei 22° nur ein geringer Teil der Gelatine in Lösung geht, kann es sich bei dieser Fraktionierung nur um das Herauslösen der niederstmolekularen Anteile gehandelt haben.

Was sonst noch unter dem Namen „Fraktionierung der Gelatine“ in der Literatur zu finden ist, fällt nicht unter den hier definierten Begriff. Es handelt sich um einzelne, bei irgendeinem chemischen Eingriff erhaltene Produkte, sei es beim Erhitzen mit Glycerin auf 180° ¹⁾ oder beim Einwirken von Essigsäure²⁾. Auch bei der teilweisen Verdauung durch Fermente sind Fraktionen erhalten worden³⁾.

Versuche.

150 g lufttrockene Gelatine (Silbermarke der Firma *Merck*) wurden in Wasser quellen gelassen und so lange gewaschen, bis in einer eingeengten Probe des überstehenden Wassers keine Chlor- und Sulfationen mehr nachzuweisen waren. Dabei diffundierten aus den gequollenen Lamellen geringe Mengen niedermolekularer Eiweißprodukte, die nicht weiter untersucht wurden. Die gewaschene Gelatine wurde hierauf 75 Stunden mit vier Litern Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dieser Behandlung zeigt eine kleine Probe der Lösung, die auf 20° abgekühlt wurde, beim langen Stehen keine Viskositätserhöhung mehr. Die Lösung war während des Erhitzens gelbbraun geworden, und es schieden sich ca. 0,3 g eines unlöslichen Körpers ab. Dieses unlösliche Produkt wurde abfiltriert und nicht weiter untersucht. Es handelte sich dabei wahrscheinlich um ein durch Hitze koagulierbares Protein⁴⁾.

Die nun zur Fraktionierung bereite Lösung wurde zur Verhinderung der Fäulnis mit etwas Toluol versetzt. Eine Probe wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd auf Trockenrückstand untersucht. Das Sol enthielt 2,5 g wasserfreie Gelatine in 100 cm^3 Lösung. Die verwendete, lufttrockene Gelatine enthielt ca. 12 % Wasser. Aus der eingewogenen Menge und der Konzentration des abgebauten Sols ergibt sich, dass beim Waschen etwa ein Viertel des Eiweißes in Lösung ging.

Zu 3,8 Liter dieses Sols (200 cm^3 wurden zu Vorversuchen verwendet), wurden bei Zimmertemperatur unter stetigem kräftigem Rühren Äthylalkohol gegeben, wobei die Geschwindigkeit der Zugabe

¹⁾ Vgl. *A. Fodor* und *R. Schönfeld*, Bioch. Z. **200**, 223 (1928); *A. Fodor* und *Ch. Epstein*, Bioch. Z. **228**, 315 (1930).

²⁾ Vgl. *M. Kunitz* und *J. H. Northrop*, J. gen. Physiol. **12**, 289 (1928).

³⁾ Vgl. *M. Frankel* und *S. Kuk*, Bioch. Z., **222**, 240 (1930).

⁴⁾ Vgl. *S. E. Sheppard*, *J. C. Hudson*, *R. C. Houck*, Am. Soc. **53**, 760 (1930).

etwa 1 Tropfen pro Sekunde betrug. Bis eine erste, sich absetzende Fällung entstand, wurden 1794 cm^3 benötigt. Das Ausgefäßte war ein zähflüssiges Produkt, das sich durch Zentrifugieren leicht abtrennen liess. Es wird als Fraktion I bezeichnet. Diese erste Fraktion wurde durch Lösen in Wasser und langsame Alkoholzugabe weiter unterteilt. So entstanden die Stoffe I A und I B. Bei all diesen Fraktionierungen kommt es sehr auf die Anfangskonzentration des Sols an. Bei zu verdünnten Lösungen werden ausserordentlich grosse Mengen des Fällmittels benötigt, während bei zu hohen Konzentrationen das gesamte Eiweiss als Gel ohne Fraktionierung ausfällt. Über alle Aufteilungsoperationen an der abgebauten Gelatine gibt Fig. 1 Aufschluss. Die Fraktionen II, III, IV und V schieden sich alle als weisse Flocken in fester Form ab und die überstehende Lösung konnte bequem abdekantiert werden. Nach Ausfällung von V betrug das Volumen der Lösung ca. 8 Liter. Um für die weitere Gelatineabscheidung nicht zu grosse Quantitäten Alkohol verwenden zu müssen, wurde die Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur erst auf ca. 500 cm^3 eingeengt. Auf Zusatz von 1700 cm^3 Alkohol fiel Fraktion VI aus. Der Rest wurde dann im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne eingedunstet.

Alle Fraktionen wurden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, wobei paraffinierte Schalen zur Anwendung kamen. Hiebei lösten sich die Gelatinefilme mühelos von der Unterlage.

Die Fraktionen unterscheiden sich deutlich in ihren äussern Eigenschaften. I A bildet elastische Filme. Die Elastizität nimmt bis zu VII systematisch ab. Fraktion VI bildet beim Eindunsten noch einen Film, der bei geringster Beanspruchung in kleine Stückchen zerbricht, VII zerfällt schon beim Trocknen in kleine glasige Splitter. Auch beim Befeuchten mit Wasser zeigen sich deutliche Unterschiede. I A nimmt kleine Mengen von Wasser unter Quellung auf, während VII rasch zu einer klebrigen Lösung wird. Endlich ändert sich die Farbe ebenfalls in charakteristischer Weise. Die ersten Fraktionen haben die Farbe von hellem Glimmer, während die letzten gelb sind.

Von den 14 Fraktionen wurden vier für eine genauere Untersuchung auf Molekelform und Grösse ausgewählt, nämlich I A, III A, IV A und VI¹⁾. Diese wurden durch Elektrodialyse bis zur Stromkonstanz gereinigt. Bei Fraktion VI gingen dabei kleine Mengen ins

¹⁾ In der Arbeit von *H. Mosimann „Über die Herstellung und Eigenschaften von Gelatinefraktionen“*, Kunstdünger und Leim **35**, 299–303, 333–342, Nov. 1938, und in der Diss. *H. Mosimann* wurden dieselben Substanzen anders bezeichnet.

Die Substanz IA dieser Publikation entspricht der Substanz I in der Diss.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------|---|---|---|---|---|-----|---|---|---|
| ” | ” | III A | ” | ” | ” | ” | ” | II | ” | ” | ” |
| ” | ” | IV A | ” | ” | ” | ” | ” | III | ” | ” | ” |
| ” | ” | VI | ” | ” | ” | ” | ” | IV | ” | ” | ” |

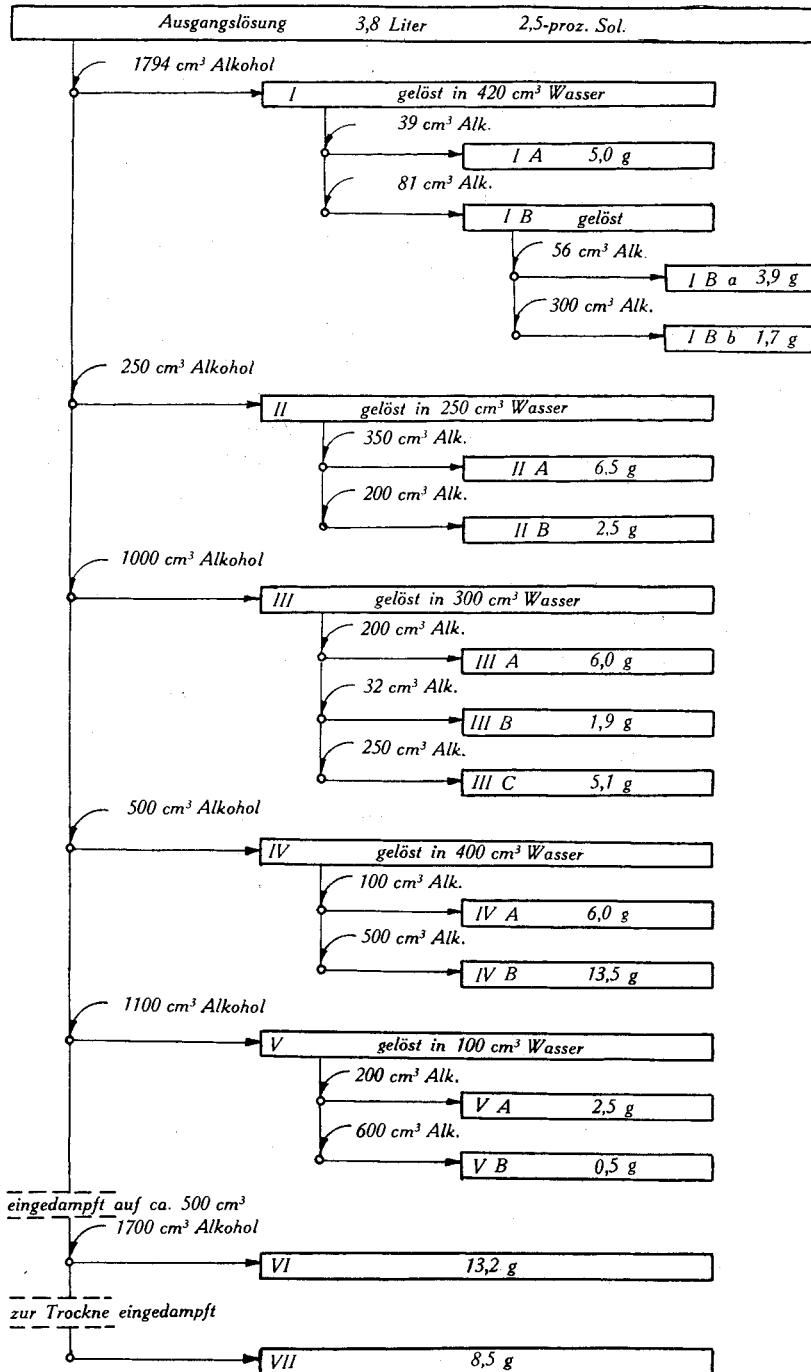


Fig. 1. Fraktionierung der abgebauten Gelatine.

Aussenwasser und konnten dort durch die Biuretreaktion nachgewiesen werden. Der Verlust betrug ca. 3 %. Nach der Elektrodialyse wurden die Fraktionen wieder in der gleichen Weise getrocknet wie vorher. Bestimmungen des Trockengehaltes wurden bei 100° in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd im Vakuum ausgeführt. Die getrockneten Proben wurden verworfen, da beim Erhitzen auf 100° Veränderungen vor sich gehen¹⁾.

Die Ausbeute bei der Fraktionierung war folgende: Es wurden 3,8 Liter verarbeitet, die 95 g Trockensubstanz enthielten. Das Totalgewicht der lufttrockenen Fraktionen betrug 76,8 g. Diese haben einen Wassergehalt von ca. 10 %, d. h. man erhielt 69,1 g Trockensubstanz wieder, was 73 % der angewandten Substanz ausmacht. Die Verluste sind wohl zum grössten Teil durch das Verwerfen der stark alkoholhaltigen Restlösungen bedingt. Aus diesen hätte man durch weiteres Eindunsten und erneute Alkoholzugabe oder durch vollständiges Eindunsten noch Material gewinnen können. Es wurde aber mehrmals auf die zeitraubenden Eindunstungsoperationen verzichtet.

Im folgenden wird noch die Fraktionierung einer nicht abgebauten Gelatine aus 4-m. Harnstofflösung beschrieben.

20 g Handsgelatine wurden in 800 cm³ 4-m. Harnstofflösung gelöst und die Lösung filtriert. Dann wurde wie bei der Fraktionierung der hitzebehandelten Gelatine Alkohol zutropfen gelassen. Mit 1800 cm³ Alkohol erhielt man eine erste Fraktion. Sie wurde als HF I bezeichnet. Sie liess sich gut zentrifugieren. Durch Zufügen von weiteren 200 cm³ Alkohol gewann man eine weitere Fraktion. Weiter wurde die Fraktionierung nicht fortgesetzt, da die folgenden Fraktionen in ihren Eigenschaften weitgehend mit den ersten der vorher beschriebenen Fraktionen übereinstimmten. Im äusseren Verhalten, in der Elastizität und Farbe sind die aus der Harnstofflösung gewonnenen Fraktionen den ersten Fraktionen aus der abgebauten Gelatine sehr ähnlich.

Um den Harnstoff aus den Fraktionen zu entfernen, wurden die Stoffe mehrmals in Wasser gelöst und mit Alkohol umgefällt, dann wurden sie dialysiert gegen Wasser und schliesslich elektrodialysiert. Wegen der Tendenz zur Gelbildung mussten hiebei sehr verdünnte Lösungen angewendet werden.

In der Tabelle 1 sind einige Daten über Säurebindung und Viskosität der genauer untersuchten Fraktionen HF I, I A, III A, IV A und VI zusammengestellt. Näheres über die Bestimmung dieser Zahlen findet sich in der Diss. von *Mosimann* und in der in Anmerkung⁵⁾, S. 1060, erwähnten Publikation.

¹⁾ Vgl. Anmerkung¹⁾, S. 1061 und Anmerkung⁴⁾, S. 1061.

Tabelle 1.

Säurebindung und Viskosität einiger Gelatinefraktionen.

| | Fraktion | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | HF I | I A | III A | IV A | VI |
| Äquivalent der Säurebindung . . | 1230 ± 50 | 1020 ± 40 | 870 ± 30 | 650 ± 20 | 580 ± 20 |
| Spezifische Viskosität einer 0,4-proz. Lösung in 1-molarer Thiocarbonyl-Wasser-Mischung . . | 0,130 | 0,070 | 0,068 | 0,056 | 0,042 |

Bern, Chemisches Institut der Universität, Organische Abteilung.

121. Zur Kenntnis der in wässriger Lösung rein darstellbaren Wertigkeitsstufen der Metalle der sechsten Nebengruppe

von W. D. Treadwell und R. Nieriker.

(2. IX. 41.)

Von den Elementen der sechsten Nebengruppe des periodischen Systems wird die Fähigkeit, in verschiedenen stabilen Wertigkeitsstufen aufzutreten, von der Massanalyse zu einer Reihe von wichtigen Bestimmungen verwertet.

Allgemein bekannt sind die Bestimmungsmethoden, welche auf den quantitativen Übergängen: Cr(VI) → Cr(III), Mo(III) → Mo(VI) und U(IV) → U(VI) beruhen. Noch nicht eingeführt haben sich die Titrationen des Wolframs auf Grund der Übergänge W(III) → W(VI) und W(V) → W(VI) in konz. Chlorwasserstoffsäure nach K. Someya¹⁾. Die Reduktion zu W(III) wird hierbei durch Schütteln mit Cadmium- oder Bleiamalgam, die Reduktion zu W(V) durch Schütteln mit Wismutamalgam in der Wärme erreicht. Das Arbeiten mit der warmen, konz. chlorwasserstoffsauren Lösung erweist sich als wenig angenehm. Hillebrand und Lundell²⁾ verzichten ganz auf die massanalytische Bestimmung des Wolframs, weil sie es als schwierig, wenn nicht als unmöglich erachten, Wolframat quantitativ auf eine bestimmte niedrigere Wertigkeitsstufe zu reduzieren. Auch Bauer und Deiss³⁾ verzichten auf die massanalytische Bestimmung des Wolframs bei der Analyse von Wolframmetall und von Ferrowolfram. R. B. Moore⁴⁾ äussert sich im selben ungünstigen Sinne über die Titrier-

¹⁾ Z. anorg. Ch. 145, 168 (1925).

²⁾ Applied Inorganic Analysis (1929).

³⁾ Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl (1912).

⁴⁾ Die chemische Analyse seltener technischer Metalle.